

Acidum aceticum concentratum.

(*Acetum concentratum. Concentrirte Essigsäure.*)

Formel: $C_4H_3O_3 + xHO = \bar{A} + xHO$ *).

Bereitung. In eine mit Tubulus versehene Retorte, welche von den darin zu behandelnden Stoffen nur zur Hälfte gefüllt wird, schütte man durch den Tubulus 15 Theile zerriebenen Bleizucker, und hierauf ein zuvor erkaltetes Gemisch von 4 Theilen concentrirter (englischer) Schwefelsäure und 3 Theilen gemeinen Wassers. Die Mischung der Säure mit dem Wasser geschieht am besten in einem bleiernen Gefäße, denn dasselbe erlaubt die schnelle Vereinigung beider Flüssigkeiten, ohne dass ein Springen oder eine Verunreinigung für die Säure (wie es in Gusseisen leicht der Fall ist) zu befürchten wäre. Nachdem man die Retorte so lange behutsam geschwenkt hat, bis eine gleichförmige Mischung des Inhalts stattgefunden, setze man sie ins Sandbad, lege einen geräumigen Kolben vor, in welchen der Retortenhals etwa bis zur Mitte des Bauches reicht, umgebe da, wo sich Retorte und Kolben berühren, den Hals der erstern mit einem Streifen weissen Papiers, damit theils der Kolben fester anschliesst, theils verhindert wird, dass Glas unmittelbar auf Glas liegt; umschütte nun die Retorte, unter welcher sich bereits eine $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht Sand befindet, so hoch mit Sand, dass derselbe das Niveau des Inhalts der Retorte erreicht, und gebe gelindes, nach und nach zu verstärkendes Kohlenfeuer. Sobald die Vorlage anfängt warm zu werden, leite man auf dieselbe einen ununterbrochenen Strahl kalten Wassers, bis die Destillation beendigt ist. Das Feuer wird so lange

*) xHO bedeutet hier, wie in allen spätern Formeln, wo es vorkommt, eine je nach dem Concentrationsgrade des Präparats verschiedene Quantität Wasser. Nach der hier gegebenen Vorschrift bereitet, würde die concentrirte Essigsäure etwa $10HO$ enthalten.

unterhalten, bis der Inhalt der Retorte trocken erscheint und an der Mündung des Retortenhalses keine Tropfen mehr sichtbar sind. Nach vollständigem Erkalten des Apparates wird der Inhalt der Vorlage in ein mit einem Glasstöpsel zu verschliessendes Gefäss ausgeleert. Die gewonnene Essigsäure beträgt 9 Theile.

Der Destillation über *freiem* Feuer, die in vielen andern Fällen sehr zu empfehlen ist, darf man sich bei der Darstellung der Essigsäure aus dem Bleizucker nicht bedienen, denn da es, um alle Säure zu gewinnen, besser ist, einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure zu nehmen, so würde dieser Ueberschuss zuletzt, nach Austreibung der Essigsäure, vermöge der stärkern Hitze, gleichfalls übergehen, und das Destillat verunreinigen. Im Sandbade hingegen hat man diesen Uebelstand nicht zu befürchten, wenn die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure nicht überschritten wird.

Beträgt die Menge des angewandten Bleizuckers nicht über 1 Pfund, so lässt sich der Rückstand in der Retorte durch Schütteln mit Wasser ziemlich leicht ablösen. Arbeitet man aber mit grössern Quantitäten, so ist diess schon schwieriger und langwierig, und in diesem Falle leistet ein Zusatz von schwefelsaurem Natron die besten Dienste. Man setzt nämlich vor der Destillation dem Bleizucker $\frac{1}{2}$ seines Gewichts zerfallenes Glaubersalz hinzu. Während sich nun letzteres in dem in die Retorte gegossenen Wasser auflöst, schwemmt es den unlöslichen Rückstand mit auf.

Die Darstellung der Essigsäure aus essigsauren Alkalien hat nicht nur keine Vorzüge vor derjenigen aus essigsaurem Blei, sondern noch den Nachtheil, dass das Präparat dadurch vertheuert wird.

Vorgang. Der Bleizucker besteht aus 1 Mischungs-Gewicht Bleioxyd (PbO), 1 M.-G. Essigsäure ($C_4H_3O_3 = \bar{A}$) und 3 M.-G. Wasser (HO) = $PbO + \bar{A} + 3HO$ und hat die Zahl 2370; die conc. Schwefelsäure aus 1 M.-G. Schwefelsäure (SO_3) und 1 M.-G. Wasser (HO) = $SO_3 + HO$ und hat die Zahl 613. Kommen beide mit einander in Berührung, so verbindet sich die Schwefelsäure wegen näherer Verwandtschaft mit dem Bleioxyde zu einem weissen unlöslichen Salze, welches beim Erhitzen zurückbleibt, während die Essigsäure überdestillirt.

Um 1 M.-G. Bleizucker vollständig zu zerlegen, reicht gerade 1 M.-G. Schwefelsäure-Hydrat aus. $1 M.-G. PbO + \bar{A} + 3HO$ und $1 M.-G. SO_3 + HO$ bilden: $1 M.-G. PbO + SO_3$, 1 M.-G. \bar{A} und 4 M.-G. HO .

2370 Theile des erstern erfordern daher 613 Theile Säure, oder 15 Theile: 3,87 Theile. In obiger Bereitung ist aber des-

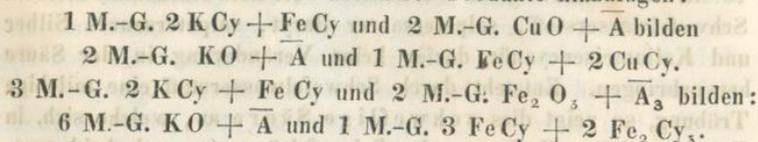
halb etwas mehr, nemlich statt 3,87 Th. 4 Theile vorgeschrieben worden, weil die käufliche englische Schwefelsäure meistens etwas mehr als 1 M.-G. Wasser enthält und ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure bei gehöriger Vorsicht keinen Nachtheil herbeiführt, vielmehr die Gewissheit verschafft, dass der Bleizucker vollständig zerlegt wird.

Mit der Essigsäure geht zugleich alles Wasser, nemlich das des Bleizuckers, der Schwefelsäure und das zum Verdünnen der letztern gebrauchte, über. Dasselbe beträgt von 15 Th. Bleizucker, 2,1 Th., von 4 Th. Schwefelsäure-Hydrat 0,7 Th., dazu die hinzugesetzten 3 Th. macht zusammen 5,8 Th. In 15 Th. Bleizucker sind enthalten 4 Th. Essigsäure; das gesammte Destillat müsste also, wenn jeder kleine Verlust zu vermeiden wäre, genau 9,8 Theile wiegen.

Das in der Retorte befindliche schwefelsaure Bleioxyd kann, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, als weisse Malerfarbe oder zu chromsaurem Bleioxyd (durch Digestion mit chromsaurem Kali) benutzt werden.

Prüfung. Die reine Essigsäure ist farblos, besitzt einen rein und stark sauren, nicht brenzlichen Geruch und einen sehr sauren Geschmack. Nach der gegebenen Vorschrift bereitet, muss sie ein specifisches Gewicht von 1,045 besitzen und 2 Theile müssen 1 Theil trockenes kohlen-saures Kali vollständig sättigen. Sie enthält in diesem Concentrationsgrade gegen 64 pC. oder 10 M.-G. Wasser. Beim Verdunsten darf kein Rückstand bleiben. Schwefelwasserstoff, salpetersaurer Baryt, salpetersaures Silber und Kaliumeisencyanür, dürfen keine Veränderung in der Säure hervorbringen. Entsteht durch Schwefelwasserstoff eine milchige Trübung, so zeigt dies schweflige Säure an, welche sich, in Folge partieller Zerlegung der Schwefelsäure (s. auch Acid. acet. glaciale) allemal bildet, wenn, bei überschüssiger Schwefelsäure, der Bleizucker färbende Theile enthält oder die Retorte zuletzt sehr stark erhitzt wird. (Die milchige Trübung wird dadurch veranlasst, dass der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit dem Sauerstoff der schwefligen Säure Wasser bildet, und der Schwefel aus beiden Verbindungen, mit etwas Schwefelwasserstoff verbunden, in der Form von Schwefelmilch sich ausscheidet. 1 M.-G. SO_2 und 2 M.-G. HS bilden 2 M.-G. HO und 3 S.) Ist die durch Schwefelwasserstoff bewirkte Trübung schwarz, so kann sie von Blei oder Kupfer herrühren (der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs tritt an den Sauerstoff des Blei- oder Kupferoxyds, und bildet Wasser, und der Schwefel an das Blei oder Kupfer);

bei Gegenwart von Blei erzeugt dann Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, bei Gegenwart von Kupfer überschüssiges Ammoniak eine blaue Färbung (Verbindung von Kupferoxyd mit Ammoniak). Bewirkt salpetersaurer Baryt einen weissen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag (schwefelsauren Baryt), so ist Schwefelsäure vorhanden. Durch salpetersaures Silber wird Salzsäure an dem weissen, käsigen, am Lichte violett werdenden und in Salpetersäure unlöslichen Niederschlage von Chlorsilber erkannt. (Hierbei tritt der Sauerstoff des Silberoxyds an den Wasserstoff der Salzsäure, das Silber an das Chlor, und die Salpetersäure wird frei.) Kaliumeisencyanür zeigt durch einen braunrothen Niederschlag Kupfer, durch einen blauen Eisen an. Zur Erklärung dieser Erscheinungen müssen wir uns das Kupfer als essigsäures Kupferoxyd, das Eisen als essigsäures Eisenoxyd denken; das Kalium des in dem Kaliumeisencyanür enthaltenen Cyankaliums nimmt den Sauerstoff des Kupfer- oder Eisenoxyds auf und verbindet sich dann mit der Säure dieser Metallsalze zu essigsäurem Kali; das Cyan des Cyankaliums geht an das seines Sauerstoffs beraubte Kupfer oder Eisen, Kupfer- oder Eisencyanid bildend, welche letztere sich mit dem Eisencyanür des Kaliumeisencyanürs verbinden und als Kupfereisencyanür oder als Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) niederfallen. Um diesen etwas verwickelten Process noch anschaulicher zu machen, wollen wir die chemischen Formeln der in Conflict kommenden Salze und deren Produkte hinzufügen:



Reinigung. Von den angeführten fremdartigen Stoffen lässt sich die Essigsäure leicht befreien. Sind es blos Metalle, so genügt eine Rectification in Glasgefässen; bei Gegenwart von Salz- und Schwefelsäure setzt man vor dem Rectificiren etwas Bleizucker, und ist auch schweflige Säure vorhanden, noch etwas Mangansuperoxyd hinzu. Letzteres dient nemlich dazu, die schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, indem es selbst zu Oxydul wird und an die Schwefelsäure tritt. Der Bleizucker bindet die freie Salz- und Schwefelsäure und giebt dafür seine Essigsäure ab.

Mit der Prüfung der conc. Essigsäure kommt die der verdünnten — des Essigs — wesentlich überein; letztere darf also mit den genannten Reagentien keine Niederschläge hervorbringen.

Jedoch ist hiebei noch Manches zu beachten. Ein guter Essig muss farblos oder nur schwach gelblich gefärbt und wenigstens so stark seyn, dass 2 Unzen desselben 1 Drachme kohlen-saures Kali vollständig sättigen. Beim Verdunsten bleibt fast immer ein brauner extractartiger Rückstand, welcher theils von den zur Gährung angewandten Materialien, theils von den zur Bereitung und Aufbewahrung dienenden hölzernen Gefässen herrührt. Bringt Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag hervor, so kann diess auf einen Gehalt von Zinn deuten, namentlich im *destillirten* Essig, wenn derselbe aus einer Blase mit zinnernem Helm und Kühlrohr abgezogen ist. Der braune Niederschlag ist niedrigstes Schwefelzinn und bildet sich aus dem im Essig aufgelösten Zinnoxidul. Augenfälliger wird das Zinnoxidul durch eine Auflösung von Goldchlorid an dem sich bildenden purpurfarbenen Niederschlage (Goldpurpur) erkannt, über dessen Zusammensetzung nur so viel genau ermittelt ist, dass er Gold, Zinn und Sauerstoff enthält. Denken wir uns diese 3 Elemente zu einer eigenthümlichen Oxydationsstufe des Goldes = AuO und des Zinns = Sn_2O_3 gruppiert, und denken wir uns ferner das (vor der Reaction) in Auflösung befindliche Zinn als essigsäures Zinnesquioxidul, so findet folgende Zerlegung statt:

2 M.-G. Au_2Cl_3 und 14 M.-G. $\text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{A}_3$ bilden:
 4 M.-G. $\text{AuO} + 3 \text{Sn}_2\text{O}_3$ (Goldpurpur) 3 M.-G. SnCl_2 , 1 M.-G. $\text{SnO}_2 + \text{A}_2$ und 40 M.-G. (freie) A.

Ganz besondere Rücksicht muss aber bei der Prüfung des Essigs auf *Verfälschungen* genommen werden, welche geschehen, um dem Essig eine künstliche Säure oder Schärfe zu ertheilen. Von den absichtlich zugesetzten Säuren sind, ihres billigen Preises wegen, die Schwefelsäure und Salzsäure beachtenswerth; unwahrscheinlich hingegen ist der Zusatz von Weinsteinsäure oder Salpetersäure, weil diese beiden bedeutend höher im Preise stehen. *Schwache* Trübungen des Essigs durch salpetersauren Baryt und salpetersaures Silber sind indessen keineswegs ein Beweis, dass derselbe absichtlich mit Schwefelsäure und Salzsäure versetzt ist, denn da das bei der Bereitung des Essigs verwendete Wasser fast niemals ein anderes als Brunnenwasser seyn wird und dieses stets Spuren salz- und schwefelsaurer Salze enthält, so müssen letztere auch mit in den Essig übergehen. Man könnte nun zwar aus einer *starken* Trübung durch die genannten beiden Reagentien auf eine Verfälschung mit Salz- oder Schwefelsäure schliessen; sicherer jedoch verfährt man auf folgende Weise:

4 Unzen Essig werden in einer Retorte mit angefügter Vor-

lage bis zur Trockne und dann noch so lange erhitzt, als noch etwas übergeht. War *freie* Schwefelsäure im Essig, so ist dieselbe durch die organische Substanz des Essigs zum Theil einer gewissen Menge Sauerstoffs beraubt und in schweflige Säure verwandelt; das Destillat wird also nach schwefliger Säure riechen, ausserdem aber auch Schwefelsäure enthalten und mit salpetersaurem Baryt eine starke weisse Trübung geben. Eine andere, noch bequemere Methode besteht darin, dass man 1 Unze Essig mit einigen Gran weissem Zucker versetzt und in ganz gelinder Wärme verdunstet; ist freie Schwefelsäure zugegen, so färbt sich der Rückstand, sobald er die Dicke eines Extracts bekommen hat, kohlschwarz. Der Zucker wird nemlich in der Art zersetzt, dass sein Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser an die Schwefelsäure treten und sein Kohlenstoff frei ausgeschieden wird. — Um *freie* Salzsäure zu entdecken, prüft man das vom Essig zur Hälfte Abdestillirte mit salpetersaurem Silber; oder man giesst 4 Unzen Essig in einen Kolben, setzt $\frac{1}{2}$ Unze Mangansuperoxyd hinzu, verbindet den Kolben mit einer Gasleitungsröhre, deren anderes Ende in ein mit destillirtem, durch ein paar Tropfen Indigolution gefärbtem, Wasser gefülltes Glas taucht, und bringt den Inhalt des Kolbens zum Kochen. Bei Gegenwart *freier* Salzsäure wird dieselbe durch den Sauerstoff des Mangansuperoxyds ihres Wasserstoffs beraubt, das dadurch freigewordene Chlor der Salzsäure tritt zur Hälfte an das reducirte Mangan und die andere Hälfte geht über. Sobald das Chlor mit dem Indigo in Berührung kommt, zerstört es denselben, das vorgeschlagene, damit gefärbte Wasser wird also entfärbt, aber durch ferner hinzutretendes Chlor nimmt es nach und nach eine gelbgrüne Farbe und den bekannten erstickenden Geruch des Chlorwassers an. Die Operation wird beendigt, wenn der Essig bis auf die Hälfte verdampft ist.

Endlich ist noch der Verfälschung des Essigs mit scharfen Pflanzentheilen, als spanischem Pfeffer, Bertramwurzeln, Kellerhalskörnern zu gedenken. Wird ein solcher Essig mit kohlensaurem Kali neutralisirt, so verschwindet wohl der saure Geschmack, aber der scharfe, von jenen Zusätzen herrührende nicht, sondern tritt vielmehr jetzt noch deutlicher hervor. Die Ausmittelung gewinnt an Sicherheit, wenn der Essig zuvor bis auf den vierten Theil verdunstet und dann erst gesättigt und gekostet wird.

Acidum aceticum crystallisatum.*(Acidum aceticum glaciale. Eisessig. Essigsäurehydrat.)*Formel: $\overline{A} + HO = C_4H_3O_3 + HO.$

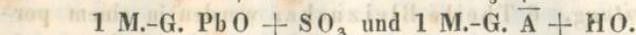
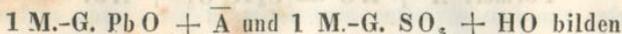
Bereitung. 6 Theile Bleizucker werden in einem porcellanenen Mörser fein gerieben, das Pulver in eine flache porcellanene Schale oder auf einen Teller dünn ausgebreitet, und bei gelinder Wärme im Sandbade oder auf einem geheizten Stubenofen vollständig ausgetrocknet. Hierauf giebt man das Pulver in eine tubulirte, vorher gut ausgetrocknete Retorte, lutirt eine gleichfalls ganz trockne Vorlage mit feuchter Blase, in welche



man einen Nadelstich macht, an, schliesst den Tubulus der Retorte mit einem Korkstöpsel, durch welchen der untere Schenkel einer zweimal ins Knie gebogenen Trichterröhre geht (s. die beistehende Figur), erwärmt die Retorte ganz gelinde im Sandbade und giesst nun durch den Trichter in kleinen Portionen 8 Theile rauchende Schwefelsäure hinzu. Schon beim ersten Zusatz von Schwefelsäure entwickeln sich dicke weisse Dämpfe, welche langsam in die (kalt zu haltende) Vorlage übergehen. Sobald alle Säure eingegossen ist, befördert man die Reaction durch ganz schwaches Kohlenfeuer, und wenn die Entwicklung der weissen Dämpfe in der Retorte aufgehört hat, lässt man den Apparat erkalten. — Zur vollständigen Reinigung des Präparats wird die trockne weisse krystallinische Masse in der Vorlage mit etwa dem vierten Theile ihres Gewichts feingepulverten, scharf ausgetrockneten Braunstein schnell verrieben, das Gemenge in die vorher gereinigte und getrocknete Retorte gebracht, und nach angefügter trockner Vorlage, im Sandbade so lange erwärmt, als noch weisse Dämpfe übergehen. Die Vorlage wird hierauf abgenommen, gelinde erwärmt, um ihren krystallinischen Inhalt zum Schmelzen zu bringen, die geschmolzene Masse in ein trockenes Glas gegossen und dieses mit einem Glasstöpsel wohl verschlossen.

Vorgang. Dieser ist im Wesentlichen derselbe, wie bei der Bereitung der concentrirten Essigsäure. Um aber das einfache Hydrat der Essigsäure zu erhalten, muss der Bleizucker getrocknet, d. h. von seinem Krystallwasser befreit werden, denn die hinzukommende Schwefelsäure enthält schon das für die krystallinische Essigsäure nöthige Wasser, und eine grössere Menge

Wasser würde keine krystallinische, sondern flüssige Essigsäure liefern. Aus diesem Grunde darf auch die gewöhnliche conc. Schwefelsäure, welche mehr als 1 M.-G. Wasser enthält, nicht genommen werden. Der Process lässt sich in folgender Formel ausdrücken:



Auf 2370 Theilen (krystallisirtes) essigsäures Bleioxyd wären also 613 Theile Schwefelsäure hinreichend, allein, damit die Zersetzung leicht und vollständig geschieht, ist ein gewisser Flüssigkeitsgrad des Gemisches nothwendig, und dieser lässt sich nur durch einen bedeutend grössern Zusatz von Schwefelsäure erreichen. Sowie die Säure zu dem Bleisalz kommt, entsteht eine beträchtliche Erhitzung, die leicht eine Sprengung der Retorte zur Folge haben könnte, wenn diese nicht zuvor etwas erwärmt und die Säure in kleinen Antheilen hinzugesetzt würde. Das doppelte Knie in der Trichterröhre dient, um einen Theil Schwefelsäure darin zurückzuhalten und dadurch den Dämpfen der Essigsäure den Austritt aus der Röhre zu versperren.

Das Destillat enthält stets schweflige Säure, auch wohl Spuren von Blei und Schwefelsäure. Letztere beiden werden von den mit Heftigkeit sich entwickelnden Dämpfen mechanisch übergerissen; die schweflige Säure ist theils schon in der rauchenden Schwefelsäure vorhanden, theils aber entsteht sie durch Zersetzung eines Theils Schwefelsäure in schweflige Säure und Sauerstoff. Die Begierde der conc. Schwefelsäure, noch mehr Wasser aufzunehmen, ist nemlich so gross, dass sie dasselbe, wenn es nicht schon vorhanden ist, aus den Elementen des Wassers bildet. Hier muss also ein Theil Essigsäure diese Elemente des Wassers hergeben; sie wird dadurch zerlegt, ihr Kohlenstoff ausgeschieden, auf welchen nun gleichzeitig ein anderer Theil Schwefelsäure oxydirend einwirkt und Kohlensäure und schweflige Säure erzeugt. Daher ist auch der Rückstand in der Retorte nicht weiss, sondern von ausgeschiedener Kohle braungefärbt. — Um diese Verunreinigung zu entfernen, wird der Braunstein (Mangansuperoxyd = MnO_2) hinzugesetzt; er giebt Sauerstoff an die schweflige Säure ab, verwandelt sie in Schwefelsäure, und diese bindet sich an das neu erzeugte Manganoxydul (MnO). Bei der Rectifikation bleibt dann natürlich auch die schon in der Essigsäure vorhandene Schwefelsäure und das Blei zurück.

Prüfung. Das Essigsäure-Hydrat bildet eine farblose blättrig krystallinische Masse von sehr durchdringendem Geruch und

saurem Geschmack, schmilzt zwischen $+ 13$ u. 16° C. und bildet dann eine farblose Flüssigkeit von 1,063 spec. Gewicht. An der Luft raucht es, was von dem Anziehen und der Verdichtung des Wasserdunstes in derselben herrührt, verliert nach und nach seine krystallinische Beschaffenheit und zerfließt. Ihre gewöhnlichen Verunreinigungen, Blei, Schwefelsäure und schweflige Säure werden ganz so, wie es bei der conc. Essigsäure angegeben ist, ermittelt.

Acidum arsenicum.

(Arsensäure, Arseniksäure.)

Formel: $As_2 O_5$.

Bereitung. 4 Theile arsenige Säure (weisser Arsenik) werden in einem eisernen Mörser zuerst gröblich zerstoßen, darauf in einem porcellanenen Mörser unter Zusatz von ein wenig Alkohol (um das Stäuben zu verhüten) fein gerieben, das Pulver gelinde erwärmt, um den Alkohol wieder zu verdunsten, in eine tubulirte Retorte geschüttet, und mit 12 Theilen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht übergossen. Nachdem eine Vorlage angefügt ist, welche an den Hals der Retorte gut anschliesst, erhitzt man so lange im Sandbade, als noch etwas übergeht. Zur völligen Austreibung der Salpetersäure ist die Hitze des Sandbades hinreichend. Um die rückständige trockne Arsensäure herauszunehmen, muss die Retorte zerschlagen werden; will man aber diese nicht einbüßen, so übergiesse man ihren Inhalt mit 10 Theilen Wasser, erhitze in demselben Sandbade so lange, bis alles aufgelöst ist, giesse die Auflösung in eine porcellanene Schale und rauche zur Trockne ab. Die Ausbeute beträgt beinahe 5 Theile.

Vorgang. Die arsenige Säure besteht aus 2 M.-G. Arsen (As_2) und 3 M.-G. Sauerstoff (O_3) = $As_2 O_3$, die Salpetersäure aus 1 M.-G. (1 Doppelatom) Stickstoff (N) und 5 M.-G. Sauerstoff (O_5) = NO_5 . 3 M.-G. arsenige Säure nehmen von 2 M.-G. Salpetersäure 6 M.-G. Sauerstoff, werden dadurch zu 3 M.-G. Arsensäure = $As_2 O_5$, die Salpetersäure aber zu Stickoxydgas = NO_2 . Letzteres würde als farbloses Gas entweichen, seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist aber so gross, dass es denselben der im Apparate befindlichen atmosphärischen Luft entzieht

und Untersalpetersäure = NO_4 (salpetersäure salpetrige Säure = $\text{NO}_3 + \text{NO}_5$) bildet, welche in gelbbraunen Dämpfen in die Vorlage übergeht und von dem gleichzeitig überdestillirenden Wasser der Salpetersäure aufgenommen wird.

3 M.-G. As_2O_3 und 2 M.-G. NO_5 bilden

3 M.-G. As_4O_5 , 2 M.-G. NO_2 und letztere mit

4 M.-G. O : 2 M.-G. NO_4 .

Die stöchiometrisch erforderliche Menge Salpetersäure reicht aber zur vollständigen Oxydation der arsenigen Säure nicht aus, weil während der Einwirkung eines Theils ein anderer Theil durch die Hitze unzersetzt entweicht. Es muss daher ein Ueberschuss von der Salpetersäure genommen werden, und im obigen Verhältniss (4 Th. arsenige Säure und 12 Th. Salpetersäure worin $\frac{73}{5}$ Wasser) treffen auf 3 M.-G. As_2O_3 über 4 M.-G. NO_5 . Das Destillat darf wegen eines möglichen Arsengehaltes zu keinem andern Zwecke verwendet werden.

Prüfung. Auf die vorhin beschriebene Weise dargestellt bildet die Arsensäure eine schneeweiße schwammigporöse Masse. Sie muss sich in der Glühhitze vollständig verflüchtigen; dabei giebt sie erst 2 M.-G. Sauerstoff ab, und entweicht dann als arsenige Säure. 2 Theile Wasser müssen 1 Theil auflösen. Ein Rückhalt von Salpetersäure (wenn die Destillation zu früh unterbrochen wurde) wird an der Entfärbung eines Tropfens Indigosolution, welche man zu einer conc. Auflösung der Säure gesetzt hat, erkannt. Oder man bringt einige Körnchen der zu prüfenden Säure in eine enge unten geschlossene Proberöhre, fügt etwas Kupferfeile und Wasser hinzu und erhitzt gelinde; bei Gegenwart von Salpetersäure werden dann gelbbraune Dämpfe die Glasröhre erfüllen, welche daher rühren, dass das Kupfer durch die Salpetersäure oxydirt und letztere zu Stickstoffoxyd reducirt, aber sogleich wieder durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu Untersalpetersäure oxydirt wird. Das oxydirte Kupfer tritt dann an die Arsensäure

6 M.-G. Cu, 2 M.-G. NO_5 und 3 M.-G. As_2O_3 bilden

3 M.-G. $(\text{CuO})_2 + (\text{As}_2\text{O}_5)$ und 2 M.-G. NO_2

und letztere mit 2 M.-G. O : 2 M.-G. NO_4 .

Mit salpetersaurem Silberoxyd muss die Arsensäure einen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd geben; spielt er ins Gelbe, so zeigt diess an, dass die Arsensäure nicht vollständig oxydirt ist, also noch arsenige Säure enthält. Sicherer aber überzeugt man sich hiervon durch Schwefelwasserstoff, welches man in eine mit 50 Theilen Wasser bereitete und

mit etwas Salzsäure versetzte Auflösung der fraglichen Arsensäure leitet. Im Falle arsenige Säure vorhanden ist, entsteht dann sogleich ein citronengelber Niederschlag von Auripigment (As_2S_3), indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs an den Sauerstoff der arsenigen Säure tretend, Wasser bildet und der Schwefel sich mit dem Arsen vereinigt. Die Auflösung muss desshalb verdünnt seyn, weil sich sonst auch die Arsensäure zersetzen und blassgelbes höchstes Schwefelarsen (As_2S_5) niederfallen würde, und der Zusatz von Salzsäure hat zum Zweck, die Abscheidung des Auripigments zu befördern.

Acidum benzoicum.

(Flores Benzoës. Benzoëssäure, Benzoëblumen.)

Formel: $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5 + \text{HO} = \overline{\text{Bz}} + \text{HO}$.

Bereitung. Diese Säure kann auf trockenem und nassem Wege aus dem Benzoëharze erhalten werden. Der nasse Weg liefert sie in reichlicherer Menge und in einer für die medicinische Anwendung hinreichenden Reinheit; wünscht man dagegen eine ganz weisse Säure zu haben, so kann diess nur auf Kosten der Ausbeute erzielt werden, und dann muss man sich des trockenen Weges bedienen.

a) *Auf trockenem Wege.* Gepulvertes Benzoëharz wird auf einer flachen irdenen Schaale, welche mit einem erhöhten Rande versehen ist, in nicht über $\frac{1}{2}$ Zoll betragenden Höhe ausgebreitet, über den Rand der Schaale ein Blatt weisses Löschpapier gedreht oder noch besser geklebt, über das Ganze ein spitzwinkliger Kegel von geleimtem Packpapier, dessen Durchmesser etwas mehr beträgt, als der der Schaale, gestürzt, und der so vorgerichtete Apparat auf einen über einem Ofen liegenden eisernen Ring oder besser eine eiserne Platte gestellt. Die Erhitzung geschieht durch schwaches Kohlfeuer, welches erst später ein wenig verstärkt werden kann, in keinem Falle aber sehr stark seyn darf, weil sonst das Harz verkohlt wird und dessen Zersetzungsprodukte die sublimirende Benzoëssäure verunreinigen. Von Zeit zu Zeit nimmt man den kegelförmigen Hut ab und bringt dessen Inhalt sowie die auf dem Löschpapier liegenden Krystalle mittelst eines Federbartes in ein bereit stehendes Gefäss. Findet sich auf dem

Löschpapier und im Hute kein Sublimat mehr abgelagert, so wird die Operation beendigt. — Die gewonnene Säure beträgt $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ vom Gewichte des angewandten Harzes.

b) *Auf nassem Wege.* 8 Theile gepulvertes Benzoëharz werden mit 2 Theilen Kalkhydrat vermischt, in einen Glaskolben geschüttet, so viel gemeines Wasser hinzugefügt, dass das Ganze einen dünnen Brei bildet (wozu 16 Theile Wasser hinreichen), der Kolben in ein Sandbad gesetzt und einer 24 stündigen Digestion unter fleissigem Umschütteln und öfterer Erneuerung des verdampften Wassers unterworfen. Sollen mehrere Pfunde Harz auf einmal verarbeitet werden, so geschieht die Digestion zweckmässiger in einem kupfernen Kessel. Hierauf koche man den Brei nach Hinzufügung von 100 Theilen Wasser im kupfernen Kessel unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel so lange, bis etwa 30 Theile Wasser verdampft sind, filtrire noch heiss durch auf Leinwand ausgebreitetes weisses Löschpapier, koche den Rückstand abermals mit 50 Theilen Wasser, filtrire zu dem Vorigen, verdunste alles auf 32 Th., setze zu der klaren Lauge so lange Salzsäure unter beständigem Umrühren, als dadurch noch eine weisse Trübung erfolgt (von einer Säure, deren spec. Gew. 1,130 beträgt, sind 2 Theile hinreichend), und lasse 1—2 Tage an einem kühlen Orte ruhig stehen. Nach dieser Zeit wird man alles in einen dicken krystallinischen Brei verwandelt finden. Die ausgeschiedene Benzoessäure trennt man durch Leinwand von der Flüssigkeit, presst erstere gut aus, trocknet sie, kocht sie mit dem Zwanzigfachen ihres Gewichts Wasser einige Male auf, colirt nach erfolgter Lösung durch Leinwand, und lässt abermals 1—2 Tage stehen. Hierauf wird die kryst. Masse durch Coliren und Pressen wie zuvor behandelt und getrocknet aufgehoben. Man erhält von 8 Theilen Harz auf diese Weise 1— $1\frac{1}{2}$ Theile Säure.

Gewöhnlich wird die Benzoessäure auf nassem Wege durch Behandeln des Harzes mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron bereitet; diess hat aber den Nachtheil, dass die Ausbeute bedeutend geringer ausfällt, weil das Harz in der Hitze zusammenschmilzt und dem Alkali den Zutritt zu den meisten Theilen versperret. Der Kalk hingegen führt diesen Uebelstand nicht herbei, denn das Harz bleibt während des Kochens damit stets in Pulvergestalt.

Vorgang. Die Benzoessäure ist in dem Benzoëharze im freien Zustande vorhanden, wird daher wegen ihrer Flüchtigkeit beim Erhitzen des Harzes ausgetrieben; eine gewisse Portion geht aber

dabei durch Zersetzung (auf Kosten anderer Bestandtheile des Harzes) verloren. Bei der Behandlung mit Kalk tritt die Säure einfach an den Kalk und bildet leicht löslichen benzoësauren Kalk, welcher durch die Salzsäure wiederum zerlegt wird, indem sich die Benzoësäure grösstentheils als ein feines krystallinisches Pulver ausscheidet und der neuentstandene salzsaure Kalk aufgelöst bleibt. Das nochmalige Auflösen der Säure in heissem Wasser hat zum Zweck, etwas Harz, welches sich beim Kochen der Benzoë mit dem Kalk aufgelöst hatte, abzuscheiden. — Die Mutterlaugen, aus denen die Säure herauskrystallisirt ist, lohnen kaum des Abdampfens und werden weggegossen. Das von der Sublimation zurückgebliebene Harz kann noch zu Räucherspecies verbraucht werden, wenn es nicht zu stark erhitzt, d. h. nicht theilweise verkohlt war.

Prüfung. Die sublimirte Säure bildet höchst lockere und leichte, weisse atlasglänzende Gruppen von Nadeln und Blättchen; die durch Auskochen bereitete erscheint in blassgelblichen Nadeln. Ihr Geruch erinnert an das Benzoëharz und rührt von anhängendem ätherischen Oele her. In einem Platinlöffel erhitzt, schmilzt sie und verwandelt sich dann vollständig in einen weissen Dampf, der, eingeathmet, ein eigenthümliches Prickeln im Schlunde bewirkt. In Weingeist löst sie sich sehr leicht auf, in Wasser aber schwer, denn von kaltem bedarf 1 Theil 200, von kochendem 20 Theile. Die käufliche Säure kommt zuweilen verfälscht vor. Verflüchtigt sie sich vollständig, entwickelt sie aber beim Uebergiessen mit Kalilauge Ammoniak, so war Salmiak beigemischt; das Kali bildet nemlich mit der Chlorwasserstoffsäure Chlorkalium und Wasser, und der andere Bestandtheil des Salmiaks, das Ammoniak, wird frei. Bleibt beim Erhitzen ein Rückstand, so besteht derselbe aus fremdartigen Körpern, als Gyps, Boraxsäure oder irgend einem andern Salze, über dessen Natur dann die weitere Untersuchung Aufschluss geben muss. Ist der Rückstand kohlig, so kann er entweder von der Benzoësäure anhängendem Harze oder von beigemischten Salzen mit organischen Säuren herrühren. Besitzt das Präparat einen dem Pferdeschweiss ähnlichen Geruch, so besteht es ganz oder zum Theil aus der der Benzoësäure ähnlichen, aber stickstoffhaltigen Säure, welche sich im Harne der Pflanzenfresser befindet und Hippursäure genannt wird. Reibt man eine solche Säure mit Kalk zusammen, und erhitzt das Gemenge in einer Glasröhre, so entwickelt sich Ammoniak, indem der Stickstoff mit einer Portion Wasserstoff zusammentritt.

Acidum boracicum.*Sal sedativus Hombergi, Boraxsäure, Borsäure.*Formel: $\text{BO}_3 + 3\text{HO}$.

Bereitung. 4 Theile gepulverter Borax werden in 10 Theile in einem porcellanen oder gläsernen Geschirr zum Kochen erhitztes Wasser geschüttet, nach erfolgter Auflösung die Flüssigkeit nöthigenfalls filtrirt, mit 3 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gew. vermischt und zum Erkalten hingestellt. Die sogleich und noch mehr während des Erkaltes sich ausscheidenden schuppigen Krystalle werden nach Verlauf von 1 bis 2 Tagen in einem Trichter, dessen Abflussröhre mit einem Glasstöpsel locker verschlossen ist, gesammelt, nachdem die meiste anhängende Lauge abgetropft ist, etwas zusammengedrückt, mit etwas destillirtem Wasser nachgewaschen und getrocknet. Hierauf löst man sie in der sechsfachen Menge reinen kochenden Wassers auf, lässt krystallisiren, sammelt sie wie vorhin in einem Trichter und trocknet sie. Die Ausbeute beträgt etwas über $1\frac{1}{2}$ Theile.

Wird der Borax, wie die meisten Vorschriften lauten, mit Schwefelsäure zerlegt, so behält die Borsäure einen Antheil Schwefelsäure, der sich weder durch Ausziehen mit Alkohol, noch durch Glühen entfernen lässt.

Vorgang. Der Borax besteht aus 1 M.-G. Natron (NaO), 2 M.-G. Borsäure (BO_3) und 10 M.-G. Wasser (HO) = $\text{NaO} + 2\text{BO}_3 + 10\text{HO}$; die Salzsäure aus 1 M.-G. (1 Doppelatom) Chlor (Cl) und 1 M.-G. Wasserstoff (H). Das Natrium vereinigt sich wegen näherer Verwandtschaft mit dem Chlor zu Chlornatrium, der Sauerstoff des Natrons mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, und die Borsäure scheidet sich, als ein in Wasser schwerlöslicher Körper, mit 3 M.-G. Wasser verbunden, grösstentheils aus. Um 1 M.-G. Borax zu zerlegen, reicht gerade 1 M.-G. Salzsäure hin:

$$1 \text{ M.-G. NaO} + 2\text{BO}_3 + 10\text{HO} \text{ und } 1 \text{ M.-G. ClH} \text{ bilden:}$$

$$1 \text{ M.-G. NaCl, } 2 \text{ M.-G. BO}_3 + 3\text{HO} \text{ und } 5 \text{ M.-G. HO.}$$

2383 Theile Borax erfordern daher 454 Theile wasserfreien Chlorwasserstoff oder 1732 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gew. (welche 26,2 Procent Chlorwasserstoff enthält); mithin 4 Theile Borax beinahe 3 Theile einer solchen Salzsäure. Der kleine Ueberschuss der letztern ist von keinem Nachtheil, befördert vielmehr die vollständige Zerlegung des Borax und entweicht beim Trocknen der Borsäure vollständig. Das Umkrystallisiren

des Präparats hat zum Zweck, einen geringen Rückhalt von Chlornatrium zu entfernen. Die Ausbeute von 4 Theilen Borax sollte eigentlich 2 Theile betragen; eine gewisse Portion geht aber in die Mutterlaugen, die, wenn man im Kleinen arbeitet, weggegossen wird, arbeitet man aber mit Pfunden, durch Eindampfen noch einen Antheil Borsäure liefert.

Prüfung. Die Borsäure bildet weisse perlmutterglänzende, schuppige Krystalle, welche sich fettig anfühlen, keinen Geruch und einen sehr schwach sauren, etwas bitterlichen Geschmack besitzen. In der Hitze verliert sie das Wasser und schmilzt zu einem farblosen Glase, welches beim Erkalten durchsichtig bleibt. Die krystallisirte Säure muss sich in 25 Theilen Wasser, und in 6 Theilen Alkohol von mittlerer Temperatur, dagegen schon in 3 Theilen kochendem Wasser vollständig auflösen. Die Auflösungen röthen das Lackmuspapier, färben aber das Curcumapapier, je nach dem Grade ihrer Concentration, mehr oder weniger braun; die weingeistige brennt mit grüner Flamme. Ist die Säure nicht sorgfältig bereitet, so kann sie mit Chlornatrium verunreinigt seyn und giebt in diesem Falle mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen, am Lichte violett werdenden Niederschlag von Chlorsilber, während zugleich salpetersaures Natron entsteht. Waren die zur Darstellung angewandten Materialien schwefelsäurehaltig, oder hatte man sich, statt der Salzsäure, der Schwefelsäure bedient, so enthält das Präparat stets Schwefelsäure und giebt dann mit salpetersaurem Baryt einen weissen unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Ist die Säure gelblich gefärbt (was z. B. beim Reinigen der rohen toskanischen leicht der Fall seyn kann), so rührt diess entweder von organischen Stoffen oder von Eisen her. Erstere geben sich kund, wenn die Säure, im Platinlöffel erhitzt, schwarz wird. Bei Gegenwart von Eisen scheidet sich beim Auflösen in heissem Wasser häufig schon braungelbes Eisenoxydhydrat aus, und die Auflösung giebt mit Galläpfeltinctur einen violetten oder blauen Niederschlag von gerbesaurem Eisenoxyduloxyd (der Basis unserer gewöhnlichen Schreibtinte).

Acidum carbazoticum.

(*Acidum amarum, Kohlenstickstoffsäure, Bittersäure, Welter's Bitter, Pikrinsalpetersäure.*)

Formel: $C_{12} H_2 N_3 O_{13} + HO.$

Bereitung. 16 Theile Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht werden in einen Glaskolben, welcher wenigstens doppelt so viel fassen kann, gegeben und nach und nach 1 Theil zerriebener Indigo unter fleissigem Umschütteln eingetragen. Sobald das Schäumen und die Entwicklung von braungelben Dämpfen grösstentheils nachgelassen hat, setze man den Kolben auf einem eisernen Ringe über ein mässiges Kohlfeuer, und füge, wenn keine gelben Dämpfe mehr entweichen, noch so lange Salpetersäure durch einen langhalsigen Trichter in kleinen Portionen hinzu, als nach einem neuen Zusatze gelbe Dämpfe aus dem Gemisch emporsteigen. Man wird bis zu diesem Zeitpunkte noch 6 Theile Säure bedürfen. Nun giesse man die dunkelgelbe trübe Flüssigkeit in eine geräumige porcellanene Schaale, verdunste sie zur Entfernung des grössten Theils der noch beigemischten Salpetersäure bis etwa auf 1 Theil Rückstand, füge zu diesem 16 Theile heisses Wasser, filtrire die Auflösung von dem ausgeschiedenen Harze ab und befördere sie zur Krystallisation. Sämmtliche erhaltene Krystalle werden noch einmal umkrystallisirt, und sind dann hinreichend rein. Man erhält nicht mehr als etwa den sechsten Theil vom Gewichte des angewandten Indigos Kohlenstickstoffsäure.

In der harzigen Materie, welche sich hierbei bildet, ist noch ein wenig Säure eingeschlossen, allein es lohnt nicht der Mühe, dieselbe (durch Sättigen mit Kali und Abscheiden aus dem Kalisalze mittelst Salzsäure) zu gewinnen. Dasselbe gilt von der letzten Mutterlauge.

Vorgang. Der Indigo (d. h. das reine Indigblau, wie es sich in dem käuflichen Indigo gewöhnlich nur zu 50 pCt. befindet) besteht aus $C_{16}H_5NO_2$, die Salpetersäure aus NO_5 . Bei der gegenseitigen Einwirkung beider verliert die Salpetersäure 3 M.-G. Sauerstoff und wird zu Stickstoffoxydgas, welches bei Berührung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft wiederum zu Untersalpetersäure (NO_4) wird und daher in braungelben Dämpfen entweicht. Würden jene freigewordenen 3 M.-G. Sauerstoff *direkt* die Bildung der Kohlenstickstoffsäure aus dem Indigo ver-

anlassen, so könnte man annehmen, dass aus 3 M.-G. Indigo und 3 M.-G. Salpetersäure 1 M.-G. Kohlenstickstoffsäure entstünde; allein es entsteht hier die Frage: was wird aus den übrigen ausser Verbindung getretenen Elementen? denn von

3 M.-G. $C_{16}H_5NO_2$ und 3 M.-G. NO_5 bleiben nach Abzug von 1 M.-G. $C_{12}H_2N_3O_{13}$ (und 3 M.-G. NO_2 , welche entweichen) übrig 36 C, 13H und 20, über deren Schicksal bis jetzt kein genügender Aufschluss gegeben werden kann. So viel nur ist gewiss, dass sich bei der anfänglichen Einwirkung der Salpetersäure auf den Indigo andere Produkte, unter denen besonders die Indigsäure (Anilinsäure) zu bemerken, bilden, und aus diesen erst als Endresultat der Reaction die Bittersäure nebst dem harzigen Körper hervorgehen.

Prüfung. Die Bittersäure krystallisirt in goldgelben glänzenden Blättchen, welche sich in Wasser (in kaltem etwas schwer), Weingeist und Aether auflösen; die Auflösungen röthen das Lakmuspapier und schmecken sehr bitter. In einem Platinlöffel erhitzt, schmilzt sie und verflüchtigt sich vollständig. Löst sie sich im Wasser nicht klar auf, so hängt ihr noch harzige Materie an. Mit nicht zu verdünnten Auflösungen der Kalisalze muss sie einen gelben krystallinischen Niederschlag von kohlenstickstoffsaurem Kali liefern. Etwa noch anhängende Salpetersäure erkennt man durch Zusatz von Indigosolution, wenn diese ihre blaue Farbe verliert.

Acidum chromicum.

(Chromsäure.)

Formel: CrO_3 .

Bereitung. 4 Theile doppeltchromsaures Kali löse man in einem gläsernen Cylinder in 26 Theilen warmen Wassers auf, und setze dieser Auflösung sogleich unter beständigem Umrühren das Anderthalbfache ihres Volumens — etwa 90 Theile — concentrirte Schwefelsäure hinzu. Schon wenn die letzten Antheile Schwefelsäure hinzugefügt werden, fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben; man lässt sie 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und findet nach dieser Zeit die Chromsäure in Form eines zinnberrothen krystallinischen Pulvers am

Boden des Cylinders angesammelt. Die überstehende saure Lauge wird nun abgossen, das rothe Pulver auf einem Ziegelstein ausgebreitet, und, nachdem dieser alle anhängende Feuchtigkeit eingesogen hat, in einem gut zu verschliessenden Glase aufbewahrt. Auf Papier darf nemlich die Säure nicht getrocknet werden, weil sie, gleich der conc. Schwefelsäure, dasselbe verkohlt. — Die Ausbeute beträgt beinahe 3 Theile.

So dargestellt, enthält die Chromsäure noch geringe Spuren von Schwefelsäure, auch wohl ein wenig Kali, ist aber zu den meisten Zwecken hinreichend rein. Will man sie indessen vollkommen rein haben, so muss sie in ihrem doppelten Gewichte Wasser aufgelöst und durch Abdampfen abermals krystallisirt werden, erscheint dann aber nicht wieder so schön roth wie das erste Mal und giebt natürlich auch eine geringere Ausbeute.

Vorgang. Das doppeltchromsaure Kali hat die Formel $KO + 2CrO_3$. Durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure wird dasselbe zerlegt, das Kali bildet mit 2 M.-G. Schwefelsäure doppeltschwefelsaures Kali und die Chromsäure tritt frei auf.

1 M.-G. $KO + 2CrO_3$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $(KO + SO_3, SO_3 + HO)$, 2 M.-G. CrO_3 und 1 M.-G. HO .

1894 Theile doppeltchromsaures Kali bedürfen also eigentlich nur 1226 Theile conc. Schwefelsäure zu ihrer vollständigen Zerlegung, und das oben angewandte bedeutende Uebergewicht der letztern dient bloss dazu, die Chromsäure zu fällen.

Die saure, braungelbe Mutterlauge enthält noch einen kleinen Antheil Chromsäure, und lässt sich, wenn man ökonomisch seyn will, auf Chromoxyd und schwefelsaures Kali benutzen. Zu diesem Endzweck erwärmt man sie nach Zusätze von etwas Chlorkalium in einem Glaskolben im Sandbade, bis ihre gelbe Farbe in Grün übergegangen ist, verdünnt dann mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kali, wodurch alles Chromoxyd in blaugrünen Flocken präcipitirt und, wenn man einen Ueberschuss des Alkalis vermeidet, vollständig erhalten wird. Das Chromoxyd ist nemlich dadurch entstanden, dass die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Chlorkalium gebildete Chlorwasserstoffsäure ihren Wasserstoff an einen Theil Sauerstoff der Chromsäure abgegeben hat, wodurch Chlor (welches entweicht), Wasser und Chromoxyd entstanden sind, von denen letzteres an die Schwefelsäure tritt. Der hier vorgehende Process lässt sich folgendermassen versinnlichen:

2 M.-G. CrO_3 und 3 M.-G. ClH bilden:
1 M.-G. Cr_2O_3 , 3 M.-G. HO und 3 M.-G. Cl .

Auch könnte die mit Chlorkalium behandelte Mutterlauge zu andern Zwecken, z. B. zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff benutzt werden.

Prüfung. Die Chromsäure bildet zinnberrothe Nadeln, welche mitunter ziemlich lang erhalten werden, keinen Geruch, aber einen sehr scharf sauern und zusammenziehenden Geschmack besitzen. In Wasser sowie in Weingeist muss sie sich sehr leicht und vollständig auflösen; an der Luft zieht sie nach und nach Feuchtigkeit an und zerfließt. Verunreinigt kann sie seyn mit Kali und mit Schwefelsäure. Um beide zu entdecken, kocht man die Chromsäure nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure so lange, bis die dunkelgelbe Farbe sich vollständig in eine grüne verwandelt hat, d. h. bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt worden ist. In dieser grünen Lösung zeigt salpetersaurer Baryt durch einen weissen Niederschlag die Schwefelsäure, und, nachdem sie concentrirt ist, Weinsteinsäure durch einen weissen krystallinischen Niederschlag von Weinstein das Kali an. Würde die Chromsäure nicht zuvor zerstört werden, so liesse sich wohl das Kali mit Sicherheit erkennen, weniger leicht aber die Schwefelsäure, denn jene wird durch Baryt gleichfalls präcipitirt, und der Niederschlag müsste dann doch mit Salzsäure behandelt werden, um den chromsauren Baryt wieder aufzulösen.

Acidum formicicum.

(Ameisensäure.)

Formel: $C_2HO_3 + xHO = \bar{F} + xHO.$

Bereitung. 3 Theile weisser Zucker werden in 6 Theilen Wasser aufgelöst, die Auflösung in eine kupferne Destillirblase gegossen, welche wenigstens fünfzehnmal geräumiger ist als das Volumen sämtlicher anzuwendender Materialien beträgt, darauf 9 Theile feingestossener Braunstein zugesetzt, das Gemenge durch untergelegtes Kohlf Feuer auf etwa 60° C. erwärmt, und eine Mischung von 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 9 Theilen Wasser in kleinen Antheilen (wegen des stattfindenden starken Schäumens der Masse) hinzugefügt. Es ist gut, wenn die Destillirblase mit einem Tubus versehen ist, damit man, sobald sich aus derselben ein stechender

Geruch nach Ameisen entwickelt, den Helm aufsetzen und verkleben und die noch rückständige Säure nachgiessen kann. Sobald Alles beisammen ist, verstärkt man das Feuer und destillirt bis zur Trockne. Das milchige Destillat, auf welchem eine dünne Schicht eines braungelben ätherischen Oeles schwimmt, wird mit krystallisirtem kohlelsauren Natron gesättigt, wovon man gegen 2 Theile gebraucht, filtrirt und zur Trockne abgebraucht. Man erhält gegen 2 Theile trocknes ameisensaures Natron von gelber Farbe, aus welchem nun die reine Säure mittelst Schwefelsäure dargestellt wird.

Das Verhältniss zwischen ameisensaurem Natron und conc. Schwefelsäure ist: 1 M.-G. oder 1 Th. (14 Th.) des erstern und 2 M.-G. oder $1\frac{3}{4}$ Th. (20 Th.) der letztern. Das Salz wird in eine tubulirte Retorte, die geräumig genug ist, um überhaupt kaum zur Hälfte gefüllt zu werden, geschüttet, dann die vorher mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, und nach angebrachter Vorlage so lange aus dem Sandbade destillirt, bis der nach und nach schwärzlich gewordene Rückstand anfängt, sich stark aufzublähen. 2 Theile ameisensaures Natron liefern 4 Th. Ameisensäure von 1,074 spec. Gewicht.

Statt des Zuckers kann man sich mit demselben Erfolge des Stärkmehles bedienen; auch statt des kohlelsauren Natrons, zum Behufe der Sättigung, des kohlelsauren Kalks. Auf 1 Theil trockenen ameisensauren Kalk bedarf man dann nur $\frac{3}{4}$ Theile conc. Schwefelsäure oder gleiche Mischungsgewichte.

Vorgang. Der weisse (aus Zuckerrohr oder Runkelrüben bereitete) Zucker besteht aus $C_{12}H_{11}O_{11} = C_{12}H_{10}O_{10} + HO$; der Braunstein ist, abgesehen von den ihn stets begleitenden Verunreinigungen, als Eisenoxyd, kohlen. Kalk u. s. w. — wesentlich Mangansuperoxyd, welches aus 1 M.-G. Mangan (Mn) und 2 M.-G. Sauerstoff (O_2) = MnO_2 oder 1 M.-G. Manganoxydul (MnO) und 1 M.-G. Sauerstoff = $MnO + O$ besteht. Beim Zutritt von Schwefelsäure bemächtigt sich dieselbe des Manganoxyduls, der dadurch freigewordene Sauerstoff des Superoxyds wirkt oxydirend auf den Zucker und bildet mit demselben lauter flüchtige Produkte, nemlich: Kohlensäure = CO_2 , Ameisensäure = C_2HO_3 , ein äth. Oel = $C_3H_2O_2$, und Wasser = HO . Ueber die relativen Quantitäten der aus einer bestimmten Menge Zuckers entstehenden flüchtigen Verbindungen sind bis jetzt keine Untersuchungen angestellt. Ein genaues stöchiometrisches Bild des

Processes lässt sich daher noch nicht geben. Bei Anwendung des Stärkmehls ($C_{12}H_{10}O_{10}$) geht ganz derselbe Process vor.

Das im Destillir-Apparat zurückbleibende schwefelsaure Manganoxydul wird, wenn man es benutzen will, durch gelindes Glühen in einem hessischen Schmelztiegel (um die anhängenden organischen Stoffe zu zerstören und das Eisen unlöslich zu machen), Auflösen, Filtriren und Krystallisiren gereinigt.

Die Gewinnung der Ameisensäure aus dem Natron- oder Kalksalze durch Schwefelsäure beruht auf der stärkern Verwandtschaft letzterer zu jenen Basen, welche resp. als saures schwefelsaures Natron und neutraler schwefelsaurer Kalk zurückbleiben. Unverdünnt darf dabei die Schwefelsäure nicht angewandt werden, weil sich sonst die Ameisensäure zersetzt in Kohlenoxydgas und Wasser. Aus 1 M.-G. C_2HO_3 entstehen nemlich 2 CO und HO.

Prüfung. Die reine Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem, stechenden, der Essigsäure etwas ähnlichem Geruche und saurem Geschmacke. Mit Wasser, Weingeist und Aether muss sie sich in allen Verhältnissen ohne Trübung mischen lassen. Die Säure von 0,074 spec. Gew. enthält gegen 79 pCt. oder 15 M.-G. Wasser. Um eine Verunreinigung derselben mit Essigsäure, welche bei obiger Darstellungsmethode häufig als Nebenprodukt auftritt, zu entdecken, wird eine mit Wasser verdünnte Probe mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht, und wenn kein Aufbrausen mehr stattfindet, filtrirt. Giebt das Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze Trübung, und hinterlässt ein anderer Theil desselben beim gelinden Verdunsten federartige oder weisse blättrige Krystalle, so Gegenwart der Essigsäure erwiesen. Die Ameisensäure zersetzt sich nemlich dem Quecksilberoxyde Sauerstoff und
zunächst auf Oxydul, von welchem sich die Essigsäure ihr nöthiges Quantum aneignet, (bei der Kälte schwerlösliches) essigsäures (A) bildet. Der übrige Theil Oxydul wird durch die Ausscheidung von Oxyd, durch die Ameisensäure in Kohlenoxydgas und Kohlenensäure, vollständig zu Me

2 M.-G. HgO und

2 M.-G. CO_2 ,

während das entstandene essigsäurehaltige Wasser aufgelöst bleibt. Letzteres wird durch die Zugabe von Wasser, dass es durch Schwefelwasserstoffwasser in Schwefelquecksilber verwandelt wird.

1 M.-G. $\text{Hg}_2\text{O} + \bar{\text{A}}$ und 1 M.-G. SH bilden:

1 M.-G. Hg_2S , HO , $\bar{\text{A}}$

leicht zu erkennen. Salzsäure erweist sich durch den weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber mittelst salpetersaurem Silber, und Schwefelsäure mittelst salpetersauren Baryt durch den weissen pulverigen Niederschlag.

Reinigung. Ist die Ameisensäure gelblich gefärbt, so rectificire man sie über etwas Kohlenpulver. Enthält sie Salzsäure oder Schwefelsäure, so setzt man ihr ein wenig kohlensaures Natron (so viel nemlich, als man glaubt, dass zur Sättigung jener beiden Säuren nöthig sey) zu und destillirt bis beinahe zur Trockne. Enthält sie aber Essigsäure, so muss man sie mit kohlensaurem Bleioxyde sättigen, das zu Boden gefallene schwer lösliche ameisensaure Bleioxyd von dem in der überstehenden Flüssigkeit gelöst gebliebenen essigsäurem Bleioxyde durch Coliren trennen, den Niederschlag trocknen, und mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit ihrem gleichen Quantum Wasser verdünnt war, destilliren.

Acidum gallicum.

(Gallussäure.)

Formel: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{HO} + \text{Aq} = \bar{\text{G}}\text{a} + 2\text{HO} + \text{Aq}$.

Herstellung. Eine beliebige Menge feingestossener Gallenman in einem weiten porcellanenen (oder gläsernen) Gefässe mit so viel Wasser, dass daraus ein dünner Brei entsteht, denselben, im Sommer bei gewöhnlicher Temperatur in der Nähe eines geheizten Stubens, in einem Kellern und Erneuern des verdunsteten Wassers, so lange stehen, bis in einer abgekühlten Mischung kein Niederschlag mehr entsteht, die Auflösung des Breies nur noch eine geringe Trübung auflösung entstehen, so hinzusetzen, die Mischung zu schreiten, denn die Gallen-Gerbesäure bleibt später in dem Brei mit wenigstens acht $\frac{1}{2}$ Stunde lang, kolirt durch dichte Leinwand und

wäscht den Rückstand mit heissem Wasser nach. Sämmtliche vereinigte Flüssigkeiten werden in demselben vorher gereinigten porcellanenen Gefässe abgedampft, so bald sie Syrupsdicke erlangt haben, mit (etwa $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der angewandten Galläpfel) fein gestossener Holzkohle vermischt und behutsam zur Trockne gebracht. Die trockene Masse wird zerrieben, zweimal mit dem vierfachen Gewichte Alkohol von wenigstens 80 $\frac{0}{0}$ im Sandbade digerirt, und die warm filtrirten weingelben geistigen Lösungen zur Wiedergewinnung des Alkohols nach Zusatz von etwas Wasser in einer Retorte destillirt. Der in der Retorte befindliche krystallinische Brei wird in eine porcellanene Schaal gespült, mit noch so viel Wasser versetzt, dass beim Erhitzen eine vollständige Lösung erfolgt, schnell filtrirt und in die Kälte gestellt. Nach mehreren Tagen presst man die krystallinische Masse aus, gewinnt aus der abfließenden Mutterlauge durch Abrauchen noch etwas Säure, und reinigt das Präparat durch abermaliges Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als den vierten Theil der angewandten Galläpfel.

Die von dem Entdecker der Gallussäure, Scheele, gegebene Darstellungsmethode, ein Infusum der Galläpfel schimmeln zu lassen, ist noch langwieriger und liefert eine noch geringere Ausbeute.

Vorgang. Die Gallussäure findet sich in den Galläpfeln nicht schon fertig gebildet, sondern erzeugt sich erst aus der darin enthaltenen Gerbesäure (wovon die Galläpfel, je nach ihrer Güte, veränderliche Mengen, meistens aber über 50 pCt. enthalten) durch den Einfluss des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft, und unter Entwicklung von Kohlensäure. 1 M.-G. Gerbesäure absorhirt nemlich 8 M.-G. Sauerstoff und bildet 2 M.-G. Gallussäure, 6 M.-G. Wasser und 4 M.-G. Kohlensäure:

1 M.-G. $C_{18}H_8O_{12}$ und 8 M.-G. O bilden:

2 M.-G. $C_7H_6O_3$, 6 M.-G. HO und 4 M.-G. CO_2 .

2664 Theile Gerbesäure müssten also liefern: 1688 Theile wasserfreie und 2360 Theile krystallisirte (mit 3 M.-G. Wasser verbundene) Gallussäure. In der Praxis wird aber nie so viel erzielt, weil sich während der Digestion der Galläpfel mit Wasser eine Portion der schon entstandenen Gallussäure in einen grauen oder schwarzen kohligen Körper zersetzt. Um diesen vollständig abzuschneiden, muss das wässrige Extrakt mit Weingeist behandelt werden, worin derselbe unlöslich ist; und um das Extrakt leichter austrocknen und zerreiben zu können, wird das Kohlenpulver hinzugesetzt.

Prüfung. Die reine Gallussäure krystallisirt in weissen Nadeln, welche in der Hitze vollständig sublimiren, aber dann eine Säure von anderer Zusammensetzung, die sogenannte Brenzgallussäure, darstellen, welche = krystallisirte Gallussäure minus 1 M.-G. Wasser und 1 M.-G. Kohlensäure, also = $C_6H_5O_3$ ist.

1 M.-G. $C_7H_5O_3$ + 2HO + aq. bilden:

1 M.-G. $C_6H_5O_3$, 1 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. HO.

Die Gallussäure ist geruchlos, schmeckt schwach sauer, zusammenziehend, löst sich in 100 Theilen kaltem Wasser, aber viel leichter in heissem Wasser, sowie in Alkohol, auch etwas in Aether. Enthält sie Gerbesäure, so entsteht durch Leimauflösung eine Trübung, während die reine Gallussäure dadurch keine Veränderung erleidet. Diese Trübung beruht auf einer in Wasser unlöslichen Verbindung von Gerbesäure und Leim, der Ledersubstanz, deren Erzielung im Grossen Gegenstand einer technischen Industrie — der Rothgerberei — ist.

Acidum hydrocyanicum.

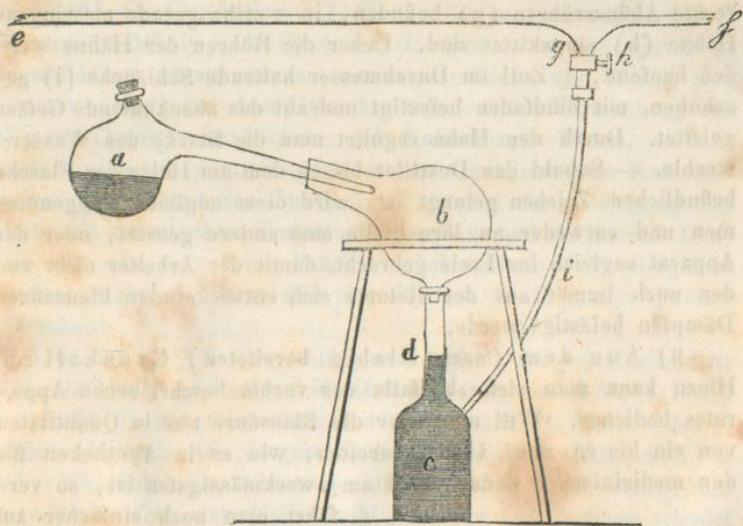
(*Acidum borussicum. Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.*)

Formel: $HCy (HC_2N) + xHO$ und $C_4H_6O_2$.

Bereitung. Bis jetzt bedient man sich zur Darstellung der Blausäure fast allgemein des Cyaneisenkaliums; da wir aber seit Kurzem im Besitz eines leichten und billigen Verfahrens zur Bereitung des Cyankaliums sind, so lässt sich erwarten, dass jene, mit manchen Uebelständen verbundene, Darstellung aus Cyaneisenkalium bald durch die aus dem Cyankalium verdrängt werden wird. Gleichwohl sollen hier beide Methoden ausführlich erörtert werden.

a) Aus dem Cyaneisenkalium. Unter den vielen Vorschriften wähle ich nur diejenige, von der ich aus eigener Erfahrung weiss, dass sie ein jahrelang unveränderlich haltbares Präparat liefert. Es ist dieselbe, welche die Bayerische Pharmakopoe enthält. 4 Theile (Unzen) Cyaneisenkalium (gelbes Blutlaugensalz) werden in einer zu verschliessenden Glasflasche in 16 Theilen gemeinen Wassers aufgelöst, dazu ein vorher erkaltetes Gemisch aus 3 Theilen conc. Schwefelsäure und 12 Theilen Alkohol von 0,840 spec. Gew. (80%)

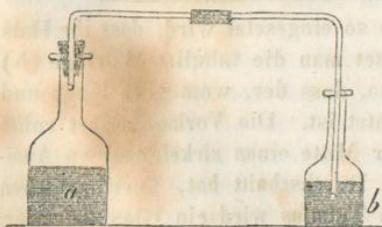
gegossen, und das Ganze unter öfterm Umschütteln 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur gelassen. Hierauf wird der weisse krystallinische Bodensatz durch Leinwand von der Flüssigkeit getrennt, letztere in eine, wenigstens sechsmal geräumigere, tubulirte Retorte, auf deren Boden sich bereits eine etwa 1" hohe Lage Quarzsand befindet, gegeben, und über freiem Feuer oder im Sandbade so viel davon abgezogen, dass das Volumen des Destillats gleichkommt demjenigen Raume, welchen 20 Theile destillirtes Wasser einnehmen. Das *Gewicht* dieses Volumens des Destillats beträgt $18\frac{1}{2}$ Theile, d. h. wenn wir uns z. B. 20 Th. destillirtes Wasser als 20 Unzen denken, so finden wir, dass derselbe Rauminhalt des Destillats $18\frac{1}{2}$ Unzen wiegt. Um diesen Zeitpunkt genau treffen zu können (denn bis zur Trockne darf nicht destillirt werden), richte man den Apparat so ein, wie es der beistehende Holzschnitt zeigt.



An die Retorte (a), welche so eingesetzt wird, dass ihr Hals möglichst wenig geneigt ist, kittet man die tubulirte Vorlage (b) mit Blase luftdicht an, jedoch so, dass der, womöglich lange und dünne Tubus nach unten gerichtet ist. Die Vorlage selbst ruhet auf einem Schemel, der in der Mitte einen zirkelförmigen Ausschnitt von einigen Zollen im Durchschnitt hat, durch welchen der Tubulus reicht. An diesen Tubulus wird ein Glas befestigt, dessen Hals so weit ist, dass jener bequem hineinpasst, und welches etwas mehr als 20 Unzen Wasser fassen kann. Am zweckmässigsten ist eine Flasche (c) mit langem Halse, in

welcher 20 Unzen Wasser wenigstens bis in den Hals reichen. Nachdem am Halse der Flasche der Punkt des Wasserspiegels (d) durch einen Feilstrich ein für allemal bezeichnet und die Flasche wieder ausgeleert ist, wird sie mit Blase an den Tubulus der Vorlage gefügt und in die Blase ein Nadelstich gemacht, damit die im Apparate befindliche Luft während der Destillation entweichen kann. Das Abkühlen des Kolbens durch auffliessendes Wasser ist hier nicht anzurathen, weil dieses die Blase, welche denselben mit der Flasche verbindet, aufweichen würde; man leitet daher den Wasserstrahl auf die Flasche selbst. Bei der im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu München vorhandenen Kühleinrichtung lässt sich diess sehr leicht bewerkstelligen. Das Wasser tritt nemlich erst in eine dicke bleierne, horizontal an der innern Seite des Rauchfangs befestigte Röhre (ef), an welcher sich in Entfernungen von etwa $1\frac{1}{2}$ Fuss senkrechte Abflussröhren (g) befinden, in welche gerade messingene Hähne (h) eingekittet sind. Ueber die Röhren der Hähne werden hanfene, $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser haltende Schläuche (i) geschoben, mit Bindfaden befestigt und auf das abzukühlende Gefäss geleitet. Durch den Hahn regulirt man die Stärke des Wasserstrahls. — Sobald das Destillat bis zu dem am Halse der Flasche befindlichen Zeichen gelangt ist, wird diese sogleich weggenommen und entweder an ihre Stelle eine andere gesetzt, oder der Apparat sogleich ins Freie gebracht, damit der Arbeiter nicht von den noch immer aus der Retorte sich entwickelnden blausauren Dämpfen belästigt werde.

b) Aus dem (nach Liebig bereiteten) Cyankalium. Hiezu kann man sich ebenfalls des vorhin beschriebenen Apparates bedienen. Will man aber die Blausäure nur in Quantitäten von ein bis zu zwei Unzen bereiten, wie es in Apotheken für den medicinischen Bedarf wohl am zweckmässigsten ist, so ver-



fährt man noch einfacher auf folgende Weise. In einen 4 bis 6 Unzen fassenden Glaskolben (a) wird ein gut schliessender Korkstöpsel eingepasst, und in diesen der kürzere Schenkel einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre gesteckt; der längere Schenkel mündet in ein Glasfläschchen (b), welches bis zu einem gewissen Punkte im Halse (der durch einen Feilstrich bezeichnet ist) von 1080 Gran

fährt man noch einfacher auf folgende Weise. In einen 4 bis 6 Unzen fassenden Glaskolben (a) wird ein gut schliessender Korkstöpsel eingepasst, und in diesen der kürzere Schenkel einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre gesteckt; der längere Schenkel mündet in

destillirtem Wasser angefüllt wird. In dieses (leere) Glasfläschchen wiege man 660 Gr. Weingeist von 0,840 spec. Gew., in den Kolben 840 Gr. verdünnte Schwefelsäure (aus 1 Th. concentrirter und 5 Th. Wasser bereitet), bringe in die Säure 140 Gr. Cyankalium, wo möglich in *einem* Stücke, setze schnell den Korkstöpsel auf, versehe die Fugen noch mit Kitt und Blase, tauche den längern Schenkel in dem Weingeist des Fläschchens unter, verschliesse die Mündung des letztern mit Blase, in welche man einen Nadelstich macht, und erhitze den Kolben so lange im Sandbade, bis das (beständig kalt zu haltende) Fläschchen bis zu dem Feilstriche angefüllt ist, worauf man sogleich die Röhre herauszieht und das Glas verstopft. Das Destillat, welches nun sammt dem vorgeschlagenen Weingeist den Raum von 1080 Gran destillirtem Wasser ausfüllt, wird genau 1000 Gr. wiegen.

Vorgang. a) Das gelbe Blutlaugensalz ist eine Verbindung von 2 M.-G. Cyankalium, 1 M.-G. Eisencyanür und 3 M.-G. Wasser = $2K\text{Cy} + \text{FeCy} + 3\text{HO}$. Kommt es mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, so zersetzt es sich in der Weise, dass nur zwei Drittel des Cyankaliums unter Vermittlung von Wasser Cyanwasserstoffsäure und Kaliumoxyd bilden, welches letztere sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali vereinigt. Ein Drittel des Cyankaliums entgeht der Zerlegung und bleibt mit sämmtlichem Eisencyanür vereinigt und aufgelöst. Denken wir uns, um keine Brüche zu bekommen, 3 M.-G. gelbes Blutlaugensalz, so lässt sich der Process in folgender Formel übersehen:

3 M.-G. $2K\text{Cy} + \text{FeCy} + 3\text{HO}$ und 4 M.-G. $\text{SO}_3 + \text{HO}$ bilden:
1 M.-G. $2K\text{Cy} + 3\text{FeCy}$, 4 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$ und 4 M.-G. HCy .

7926 Theile gelbes Salz bedürfen also 2452 Theile Schwefelsäure-Hydrat. Die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure (3 Th. auf 4 Th. Salz) ist, wie man sieht, mehr als hinreichend, um doppeltschwefelsaures Kali zu bilden; ihr Ueberschuss schadet indessen nichts. Nehmen wir nun auch an, es bilde sich doppeltschwefelsaures Kali, so kann diess doch nicht bestehen, weil zu der Mischung Weingeist kommt, welcher das doppeltschwefelsaure Kali in einfach schwefelsaures und in freie Schwefelsäure zerlegt. Aus diesem einfach schwefelsauren Kali besteht der weisse krySTALLINISCHE Niederschlag, welcher sich beim Zusatz des Gemisches von Schwefelsäure und Weingeist zu der Auflösung des Blutlaugensalzes bildet. Die Abscheidung des schwefelsauren Kalis vor der Destillation ist aber nicht der wichtigste Dienst, welchen der Weingeist leistet, sondern sein Hauptzweck ist, die Blausäure

haltbar zu machen. Ohne diesen Gehalt an Weingeist fängt die Blausäure bald nach ihrer Bereitung an sich zu zersetzen, wird bräunlich gefärbt, es lagert sich eine kohlige stickstoffhaltige Masse ab und Cyanammonium wird gebildet.

4 M.-G. H Cy bilden: 1 M.-G. $\text{NH}_3 \text{ Cy}$ und $\text{Cy}_2 + \text{C}_2$.

Während der Destillation der geistigen, von dem schwefelsauren Kali geschiedenen Flüssigkeit bildet sich darin ein weisser Absatz, welcher allmählig grünlich und bläulich wird, sich fest an den Boden der Retorte legt und ein starkes Stossen des Inhalts verursacht. Um dieses Stossen, wodurch die Retorte oft hoch emporgehoben und leicht etwas in die Vorlage überspritzt wird, wenigstens einigermassen zu vermeiden, dient der Quarzsand, indem er das feste Anlegen des Niederschlags hindert. Platindrath, welchen man zu diesem Zweck empfohlen hat, hebt jenen Uebelstand gar nicht. Aus der Abscheidung eines weissen Niederschlags in der Retorte während der Destillation geht hervor, dass sich die Verbindung $2\text{K Cy} + 3\text{Fe Cy}$ zerlegt und Eisencyanür (Fe Cy) absetzt; letzteres fällt aber nicht im reinen Zustande, sondern mit einer gewissen Portion Cyankalium vereinigt nieder. Die Farbenveränderung dieses Absatzes in Grün und endlich in Blau beruht auf der Bildung von Berlinerblau ($3\text{Fe Cy} + 2\text{Fe}_2 \text{ Cy}_3$) aus dem Fe Cy durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, wobei zugleich Eisenoxydul entsteht, welches allmählig in Oxyd übergeht.

9 M.-G. Fe Cy und 3 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $3\text{Fe Cy} + 2\text{Fe}_2 \text{ Cy}_3$ und 1 M.-G. $\text{Fe}_2 \text{ O}_3$.

Verfolgen wir die Zersetzung des Körpers $2\text{K Cy} + 3\text{Fe Cy}$ genauer, so finden wir, dass, sobald ein an Cyankalium ärmeres Cyaneisen niederfällt, ein an Cyankalium reicheres Cyaneisen aufgelöst bleiben muss, d. h. es bildet sich zugleich etwas gelbes Kaliumeisencyanür ($2\text{K Cy} + \text{Fe Cy}$). Auf letzteres wird dann die vorhandene freie Schwefelsäure ganz eben so wirken, wie zu Anfang (wenn die Auflösung des gelben Blutlaugensalzes mit der Mischung von Schwefelsäure und Alkohol zusammenkommt); indessen ist die Menge der dabei neuerdings erzeugten Blausäure so gering, dass sie die oben ausgesprochene Behauptung, nur $\frac{2}{3}$ des in dem Blutlaugensalze vorhandenen Cyankaliums liefere Blausäure, nicht umstösst, wie folgende Betrachtung zeigt.

4 Unzen krystallisirtes Kaliumeisencyanür enthalten 822 Gran Cyan, von denen $\frac{2}{3} = 548$ Gran auf das Kalium und $\frac{1}{3} = 274$ Gr. auf das Eisen kommen. Das Destillat ($18\frac{1}{2}$ Unzen) enthält ($3\frac{1}{2}$ pCt. oder) 366 Gran wasserfreie Blausäure, welche 351 Gran Cyan

entsprechen. $548 \times 2 : 3$ sind aber = 365 Gran. Der Ausfall von $365 - 351 = 14$ Gran, welche im Destillate fehlen, hat seinen Grund in der genauen Befolgung der Vorschrift, nach welcher nur so viel abgezogen werden soll, als zur Erfüllung eines 20 Unzen Wasser fassenden Raumes ausreicht. Die geringe Menge der noch in der Retorte befindlichen Flüssigkeit beweist aber durch ihren Geruch, dass sie noch etwas Blausäure enthält, und endlich darf nicht übersehen werden, dass es fast unmöglich ist, den Verlust eines kleinen Antheils Blausäure vollkommen zu vermeiden.

b) Das nach Liebig bereitete Cyankalium (s. Kalium cyanatum) besteht aus 7 M.-G. Cyankalium (KCy) und 3 M.-G. cyansaurem Kali ($KO + CyO$) = $7KCy + 3(KO + CyO)$. *) Durch Schwefelsäure wird es, unter Vermittlung von Wasser, in der Weise zersetzt, dass das Cyankalium: Cyanwasserstoffsäure, Kali und dieses mit der Schwefelsäure schwefelsaures Kali bildet. Das Kali des cyansauren Kalis tritt ebenfalls an die Schwefelsäure, die in Freiheit gesetzte Cyansäure aber zerfällt durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniumoxyd, von denen die erstere entweicht und das letztere an die Schwefelsäure geht. Der Rückstand von der Destillation ist also schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak, während Blausäure, Kohlensäure (und Wasser) entweichen.

1 M.-G. $7KCy + 3KO, CyO$, 13 M.-G. SO_3 und

19 M.-G. HO bilden:

10 M.-G. $KO + SO_3$, 3 M.-G. $NH_4O + SO_3$, 7 M.-G. Hcy
und 6 M.-G. CO_2 .

8790 Theile Cyankalium bedürfen hiernach 7969 Th. Schwefelsäure-Hydrat. Gleiche Theile beider sind das beste Verhältniss, denn der kleine Ueberschuss von Schwefelsäure schadet nicht und befördert die Zerlegung nur noch mehr. 135 Gran Cyankalium enthalten 35,2 Gr. Cyan, welche Cyanwasserstoff zu bilden fähig sind; die Quantität des letztern, d. i. der wasserfreien Blausäure, muss daher 36,3 Gr. betragen. Wegen eines unvermeidlichen kleinen Verlustes wird man aber in dem mit dem Alkohol vereinigten Destillate, d. i. in 1000 Gr. nicht über 35 Gr. finden. 100 Gr. enthalten also 3,5 Gr. oder $3\frac{1}{2}$ pCt., und die Stärke dieser Blausäure stimmt mit der aus dem Blutlaugensalze

*) Die hier aufgestellte Formel des Liebig'schen Cyankaliums gründet sich auf mehrere von mir ausgeführte Analysen dieses Salzes, welche ich in dem Artikel „Kalium cyanatum“ mittheilen werde.

nach der in a. gegebenen Vorschrift bereiteten überein. Auch die Menge des Alkohols in beiden ist gleich, nemlich 52 pCt. dem Gewichte nach, das spec. Gewicht beträgt 0,900; so dass also beide Blausäuren in jeder Beziehung identisch sind. Ein etwaiger aber geringfügiger Einwand gegen die vollkommene Identität beider wäre, dass sich bei der Bereitung a. durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol Aether erzeugt; auch will man das Auftreten von Ameisensäure bemerkt haben.

Es versteht sich, dass durch Abänderung des Verhältnisses von Cyankalium die Blausäure stärker und schwächer erhalten werden kann. So z. B. geben 116 Gr. Cyankalium (wobei die Quantitäten von Schwefelsäure, Alkohol u. s. w. ganz so wie bei 140 Gr. Cyankalium bleiben) eine Blausäure von 3 pCt., 77 Gr. Cyankalium eine solche von 2 pCt. u. s. w.

Prüfung. Die auf die eine oder andere der beiden beschriebenen Methoden gewonnene Blausäure ist eine farblose, stark nach bittern Mandeln und nach Weingeist riechende, höchst giftige Flüssigkeit, welche ein spec. Gew. von 0,900 besitzt und sich in der Wärme vollständig verflüchtigen muss. Um jeder möglichen Zersetzung oder Veränderung in ihrer Stärke vorzubeugen, bewahre man sie in einem gut verschlossenen Glase an einem kühlen und dunkeln Orte auf. Zur Ermittlung ihres Gehalts an wasserfreier Blausäure kann man sich zweier Mittel bedienen, des Quecksilberoxydes oder des salpetersauren Silberoxydes.

1) Behandlung mit Quecksilberoxyd. 100 Gran Blausäure werden mit 200 Gran Wasser verdünnt, eine gewogene Menge fein zerriebenen Quecksilberoxyds hinzugesetzt und in einem verschlossenen Glase unter öfterem Umschütteln 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen. Sollte nach dieser Zeit alles Oxyd aufgelöst worden seyn, so muss eine neue gewogene Portion zugefügt und das Schütteln noch 2 Tage lang fortgesetzt werden. Hierauf sammelt man das nicht gelöste Oxyd auf einem gewogenen Filter, *) süsst es aus, trocknet und wägt es. Zieht man diess Gewicht von dem des ganzen Quecksilberoxydes ab, so erfährt man die Menge des aufgelösten;

*) Die Tara des Filters wird am leichtesten erhalten, wenn man 2 Filtra von gleicher Grösse schneidet, auf jede Schaale einer Waage eins legt, und von dem einen, wenn sie nicht gleiche Schwere haben, so viel abnimmt, dass die Waagschaalen im Gleichgewichte stehen. Beim Filtriren steckt man das eine Filter zusammengefalzt neben das andere, offene.

und dividirt man das Gewicht des letztern durch 4, so ist der Quotient die Menge der in 100 Gran befindlichen wasserfreien Blausäure. Z. B. man habe 20 Gr. Oxyd angewandt, und 6 Gr. seyen ungelöst geblieben, so enthält die Blausäure $14 : 3 = 3\frac{1}{3}$ pCt. wasserfreie. Die Theorie dieses Verfahrens ist folgende: Wenn Quecksilberoxyd in Blausäure aufgelöst wird, so bildet sich Cyanquecksilber und Wasser:

1 M.-G. HgO und 1 M.-G. HCy bilden:

1 M.-G. HgCy und 1 M.-G. HO.

1366 Theile Quecksilberoxyd binden also 341 Theile Cyanwasserstoff, oder 4 Theile (341×4) des erstern 1 Theil des letztern.

2) Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd. 100 Gran Blausäure werden mit etwa 2000 Gr. Wasser verdünnt und so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugesetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Der weisse Niederschlag wird, nachdem er sich vollständig abgesetzt hat, auf einem gewogenen Filter gesammelt. Sein Gewicht durch 5 dividirt giebt die Menge der Blausäure an.

1 M.-G. AgO + NO₃ und 1 M.-G. HCy bilden nemlich:

1 M.-G. AgCy, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. NO₃.

1680 Theile Cyansilber entsprechen also 341 Cyanwasserstoff, oder 5 Theile ($341 \times 5 = 1705$) des erstern 1 Theil des letztern. Wie man sieht, giebt die Division des gefällten Cyansilbers durch 5 kein so genaues Resultat, wie die Division des aufgelösten Quecksilberoxydes durch 4, denn dort ist der Quotient ($1680 : 5$) = 336.

Verunreinigt kann die Blausäure seyn: durch Schwefelsäure bei unvorsichtiger Destillation, wenn etwas übergespitzt ist. Salpetersaurer Baryt erzeugt dann einen weissen unlöslichen Niederschlag. Aus derselben Ursache kann das Destillat, bei Anwendung von Cyaneisenkalium, Cyaneisen enthalten. Diess setzt sich bei ruhigem Stehen der Blausäure in blassblauen Flocken ab. Natürlich enthält dann das Präparat auch Kali. Salzsäure rührt von der Anwendung eines Chlorkalium haltigen Salzes her. Um diese Säure sicher zu erkennen, ist es am besten, den Cyanwasserstoff der Blausäure vorher zu entfernen. Man setzt der Blausäure etwas Borax (welcher frei von Chlorverbindungen seyn muss) hinzu, dampft bei gelinder Wärme zur Trockne ab, löst den Rückstand in Wasser auf, übersättigt mit Salpetersäure und tröpfelt salpetersaures Silber hinzu. Eine nun entstehende weisse, am Lichte violett werdende Trübung besteht aus

Chlorsilber. Die Salzsäure zerlegt nemlich den Borax (s. Acidum boracicum) und bildet Chlornatrium, während die Blausäure entweicht. Statt des Borax kann man sich auch des reinen kohlen-sauren Kalks bedienen, welcher ebenfalls von der Blausäure nicht zerlegt wird. Oder man übersättigt die Blausäure mit Ammoniak, und raucht vorsichtig zur Trockne ab; bleibt kein Rückstand, so ist die Säure rein, eine salzige Masse hingegen, welche in Wasser aufgelöst mit salpetersaurem Silber Chlorsilber liefert, zeigt den gebildeten Salmiak an. Das Cyanammonium nemlich, welches gleichfalls durch das Uebersättigen mit Ammoniak entstanden, ist so flüchtig, dass es sogleich mit den Wasserdämpfen entweicht, was beim Chlorammonium nicht stattfindet. Die Bildung von Ameisensäure bei der Darstellung der Blausäure, wenn sie vorkommen sollte, lässt sich nicht wohl verhüten, ist aber auch von keiner Bedeutung. Um sie zu entdecken, behandle man das Präparat mit Quecksilberoxyd, welches von der Ameisensäure reducirt wird (s. Acidum formicicum).

Acidum hydrofluoricum.

(Fluorwasserstoffsäure, Flusspathsäure.)

Formel: $\text{HF} + x\text{HO}$.

Bereitung. 1 Theil feingepulverter Flusspath wird in einer platinen, oder in Ermangelung dessen, bleiernen Flasche mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen, beides durch Umrühren mit einem platinen oder bleiernen Stabe innig vermengt, eine knieförmig gebogene Röhre aus einem dieser Metalle aufgesetzt, und die Mündung derselben in eine gleichfalls platine oder bleierne Vorlage, welche gut anschliessen muss, gesteckt. Nachdem die Fugen gut verkittet und verbunden sind, wird das Entwicklungsgefäß gelinde erwärmt, worauf sich dicke weisse Dämpfe bilden, welche durch starkes Abkühlen der Vorlage in den tropfbar flüssigen Zustand übergehen. Nach $\frac{1}{2}$ —1 stündigem Erwärmen (was sich natürlich nach der Menge des in Arbeit genommenen Flusspaths richtet) lässt man den Apparat erkalten, nimmt die Vorlage ab und verschliesst sie sogleich mit einem Stöpsel von demselben Metalle, oder mit einem Korkstöpsel, welcher in Bleifolie eingewickelt ist,

Will man die Säure nicht in ganz concentrirtem Zustande haben, so schlage man in der Vorlage 3 Theile Wasser vor; die Mündung der Gasleitungsröhre darf aber nicht in dem Wasser untertauchen, weil die Säure sonst leicht bei der geringsten Abkühlung des Apparates in das Entwicklungsgefäß zurücksteigen würde.

Vorgang. Der Flussspath ist Fluorkalcium (CaF); durch conc. Schwefelsäure wird er unter Vermittlung des Wassers der letztern zerlegt, es bilden sich schwefelsaurer Kalk und Fluorwasserstoff.

1 M.-G. CaF und 1 M.-G. $\text{SO}_3 + \text{HO}$ bilden:

1 M.-G. CaO + SO_3 und 1 M.-G. HF.

584 Theile Flussspath bedürfen also 613 Theile Schwefelsäure-Hydrat; um aber die gegenseitige Berührung und Zersetzung beider zu befördern, muss das Gemenge einen dünnen Brei bilden, daher die Schwefelsäure mehr als verdoppelt werden. Bei der gelinden Wärme, welche nöthig ist, um den Fluorwasserstoff zu entwickeln, kann keine Schwefelsäure mit übergehen.

Prüfung. Die concentrirte Fluorwasserstoffsäure ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruche und höchst ätzender Wirkung auf den thierischen Organismus. Ihre ausgezeichnete Eigenschaft, sowohl im concentrirten als im verdünnten Zustande, ist, das Glas anzugreifen (zu ätzen). Die Aetzung beruht auf der Bildung von Kieselfluor, Kieselfluormetall, Kieselfluorwasserstoff und Wasser. Um diesen Process zu verstehen, denke man sich ein Glas, welches aus 3 M.-G. Kali und 6 M.-G. Kieselsäure = $3\text{KO} + 6\text{SiO}_3$ besteht.

6 M.-G. SiO_3 und 18 M.-G. HF bilden:

6 M.-G. SiF_3 und 18 M.-G. HO; ferner:

6 M.-G. SiF_3 und 6 M.-G. HO bilden

2 M.-G. $2\text{SiF}_3 + 3\text{HF}$ und 2 M.-G. SiO_3 ; endlich:

3 M.-G. KO und 1 M.-G. $2\text{SiF}_3 + 3\text{HF}$ bilden

1 M.-G. $3\text{KF} + 2\text{SiF}_3$ und 3 M.-G. HO.

Das Endresultat der Reaction ist also: Kieselfluorkalium ($3\text{KF} + 2\text{SiF}_3$), Kieselfluorwasserstoff ($2\text{SiF}_3 + 3\text{HF}$), Kieselsäure (2SiO_3) und Wasser (15HO), und lässt sich in einer Gesamt-Formel also darstellen:

3 M.-G. KO, 6 M.-G. SiO_3 und 18 M.-G. HF bilden:

1 M.-G. $3\text{KF} + 2\text{SiF}_3$, 1 M.-G. $2\text{SiF}_3 + 3\text{HF}$, 2 M.-G. SiO_3 ,
und 15 M.-G. HO.

Das gewöhnliche Glas enthält aber ausser kieselsaurem Kali

(oder Natron) auch kiesel-sauren Kalk, mithin muss sich auch Kiesel-fluorkalcium erzeugen; um indessen die Anschauung des Processes nicht allzu verwickelt zu machen, habe ich den Kalk unberücksichtigt gelassen. Die Aetzung des Glases sieht matt aus, wenn die Flusssäure dampfförmig einwirkt, weil das gebildete (schwerlösliche) Kiesel-fluorkalium und die (unlösliche) freie Kiesel-säure in den gebildeten Vertiefungen haften bleiben. Bei Anwendung flüssiger Flusssäure werden diese beiden Körper aufgelöst und gewaschen, und die geätzten Stellen erscheinen dann durchsichtig wie die nicht geätzten. — War der zur Bereitung der Flusssäure angewandte Flussspath kieselerdehaltig, so ist das Präparat durch Kiesel-fluorwasserstoffsäure verunreinigt, denn es bildet sich Fluorsilicium, welches beim Zusammenkommen mit Wasser die eben genannte Säure erzeugt.

9 M.-G. HF und 3 M.-G. SiO₃ bilden

3 M.-G. SiF₃ und 9 M.-G. HO, ferner

3 M.-G. SiF₃ und 3 M.-G. HO bilden

1 M.-G. 2SiF₃ + 3HF und 1 M.-G. SiO₃.

Um die Kiesel-fluorwasserstoffsäure zu erkennen, setze man entweder die Auflösung eines Barytsalzes hinzu, wodurch eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Kiesel-fluorbaryum entsteht;

1 M.-G. 2SiF₃ + 3HF und 3 M.-G. BaCl bilden

1 M.-G. 3BaF + 2SiF₃ und 3 M.-G. HCl.

oder man verdunste etwas von der Flusssäure in einem Platintiegel bis zur Trockne; die Kiesel-flusssäure zerlegt sich dabei und Kieselerde bleibt zurück.

1 M.-G. 2SiF₃ + 3HF und 6 M.-G. HO bilden:

2 M.-G. SiO₃ und 9 M.-G. HF.

Acidum hydrojodicum. *)

(Hydrojodsäure, Jodwasserstoffsäure.)

Formel: HJ + xHO.

Bereitung. Eine beliebige Menge Jod wird mit dem sechsfachen Gewichte reinen Wassers angerieben, das

*) Nicht: hydriodicum, denn in dem lat. Worte Jodum ist das Jot kein Vokal mehr, sondern Consonant; in der Zusammensetzung mit „hydro“ darf also das o des letztern eben so wenig gestrichen werden, wie in hydrochlor etc.

Gemenge in ein hohes schmales Cylinderglas geschüttet, und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so lange Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, bis vollständige Entfärbung der Flüssigkeit stattgefunden hat und die entstandenen Schwefelklumpen, welche öfters herausgenommen und zerbröckelt werden müssen, im Innern nichts Braunes (freies Jod) mehr zeigen. Zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs bedient man sich am besten des Schwefeleisens, von welchem 4 Theile auf 3 Theile Jod erforderlich sind. Die Zerlegung des Schwefeleisens geschieht ganz so, wie es in dem Artikel „Acidum hydrothionicum“ beschrieben worden ist. Nun filtrirt man die durch den ausgeschiedenen Schwefel milchige Flüssigkeit, erhitzt sie in einer porcellanen Schaafe einige Minuten zum Kochen, um den überschüssig vorhandenen Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtrirt, wenn es nöthig ist, wieder und hebt die Säure sogleich in einem mit Glasstöpsel zu verschliessenden Glase auf.

Vorgang. Beim Zusammentreffen von aufgelöstem freien Jod mit Schwefelwasserstoff (HS) tritt der Wasserstoff des letztern an das Jod zu leicht löslicher Jodwasserstoffsäure zusammen, und der Schwefel scheidet sich in blassgelben Flocken aus. Anfangs geht die Reaction langsam, weil das Jod im Wasser sehr schwer löslich ist; sobald sich aber etwas Jodwasserstoffsäure gebildet hat, wird der Process beschleunigt, weil diese Säure weit mehr Jod aufzulösen vermag als das Wasser, wodurch dann natürlich eine raschere Zersetzung des Schwefelwasserstoffs bewirkt wird. 1 M.-G. (1 Doppelatom) Jod erfordert 1 M.-G. Schwefelwasserstoff:

1 M.-G. J und 1 M.-G. HS bilden 1 M.-G. HJ und S.
und 1 M.-G. HS wird von 1 M.-G. Schwefeleisen (FeS) geliefert. Auf 1581 Theile Jod würden also, der Theorie nach, 540 Theile Schwefeleisen ausreichen; die Erfahrung lehrt aber, dass von letzterem wenigstens 2000 Theile nöthig sind, weil der grössere Theil des Schwefelwasserstoffs unzersetzt entweicht, was sich nicht vermeiden lässt. Um diesen bedeutenden Verlust wenigstens zu verringern, müsste man mit der Darstellung der Jodwasserstoffsäure eine andere Arbeit, zu welcher auch Schwefelwasserstoff gebraucht wird, verbinden, z. B. die Präcipitation eines Metalles. Zu diesem Zwecke wird dann das Glas, worin sich Jod und Wasser befinden, durch eine Glasröhre mit dem andern Gefässe verbunden. Unbequem bleibt aber eine solche Vorrichtung immer, weil man mitunter genöthigt ist, den Schwefel in dem Jodgefässe herauszunehmen und zu zerbröckeln.

Prüfung. Die Jodwasserstoffsäure ist eine farblose Flüssigkeit von saurem Geschmack und stechend saurem Geruch, und vollkommen flüchtig. In festverschlossenen, ganz gefüllten Gefässen verändert sie sich nicht; sind aber die Gefässe nicht ganz voll, oder werden sie geöffnet, dass die Luft hinzutreten kann, so färbt sich die Säure bald gelb und nach und nach immer dunkler. Der Sauerstoff der Luft entzieht nemlich der Säure den Wasserstoff und bildet Wasser; das dadurch frei gewordene Jod bleibt aber in der übrigen Jodwasserstoffsäure aufgelöst.

1 M.-G. HJ und 1 M.-G. O bilden 1 M.-G. HO und J, und bildet die sogenannte hydrojodige Säure = HJ + J oder HJ₂. War das zur Bildung der Jodwasserstoffsäure benutzte Schwefelwasserstoffgas nicht zuvor gewaschen, so kann die Säure Eisen und Schwefelsäure enthalten. Ersteres bleibt beim Verdunsten der Säure zurück, wird auch durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammonium an dem schwarzen Niederschlage (Schwefeleisen) erkannt. Die Schwefelsäure erweist sich an der auf Zutropfeln von salpetersaurem Baryt erfolgenden weissen Trübung.

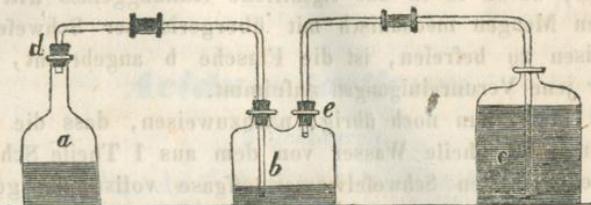
Acidum hydrothionicum.

(*Aqua hydrosulphurata. Hydrothionsäure, Schwefelwasserstoffwasser.*)

Formel: HS + xHO.

Bereitung. 7 Theile verdünnte Schwefelsäure (aus 1 Theil concentrirter und 5 Theilen Wasser gemischt) werden in einen Setzkolben, der wenigstens noch einmal so viel fassen kann, gegossen, und an denselben eine zweihalsige, ein paar Unzen Wasser enthaltende, Flasche mittelst einer zweimal gebogenen Glasröhre so angefügt, dass der kürzere Schenkel der letztern durch einen gut schliessenden Korkstöpsel nur wenig in den Kolben, der längere aber, ebenfalls durch einen Korkstöpsel, bis auf den Boden der zweihalsigen Flasche reicht. In den andern Hals dieser Flasche wird der kürzere Schenkel einer andern, zweimal gebogenen Glasröhre gekittet, deren längerer Schenkel aber bis auf den Boden einer Flasche geleitet, worin sich 32 Th. destillirtes Wasser befinden. Um der leichten Zerbrech-

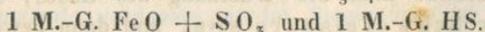
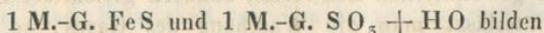
lichkeit der Röhren möglichst vorzubeugen, bestehe eine jede derselben aus 2 Stücken, welche durch Streifen von Caoutschuk mit einander verbunden sind. Der beistehende Holzschnitt giebt ein deutliches Bild des ganzen Apparates.



a ist die Entwicklungsflasche, b die Waschflasche und c die mit dem destillirten Wasser gefüllte Auffangflasche. Nachdem alles so weit vorgerichtet ist, hebt man den Stöpsel der Flasche a ab, schüttet 1 Theil Schwefeleisen zu der Säure, verschliesst schnell wieder, und befördert die schon in der Kälte beginnende Gasentwicklung durch untergelegtes Kohlfener, welches man entweder unmittelbar oder durch ein Sandbad einwirken lässt. Die Oeffnung der Flasche c wird während der Operation mit einem Streifen Blase locker, nicht luftdicht, verschlossen. Sobald keine Gasblasen mehr erscheinen, lüftet man die Stöpsel d und e, und vertheilt den Inhalt der Flasche c in schon bereit stehende 4—8 Unzen haltende Gläser, welche sogleich verkorkt, mit Colophonium versiegelt und in umgekehrter Stellung im Keller aufbewahrt werden.

Statt der reinen verdünnten Schwefelsäure lässt sich auch mit Vortheil der Aetherrückstand benutzen, welchen man bis zu dem spec. Gewicht der verdünnten Schwefelsäure, 1,125, mit Wasser vermischt.

Vorgang. Das Schwefeleisen besteht aus 1 M.-G. Eisen und 1 M.-G. Schwefel = FeS. Kommt dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, so wird Wasser zerlegt, der Sauerstoff des letztern oxydirt das Eisen zu Oxydul, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt, und der Wasserstoff des Wassers tritt mit dem Schwefel zu einem Gase, Schwefelwasserstoff, zusammen, welches entweicht. Auf 1 M.-G. Schwefeleisen bedarf man 1 M.-G. Schwefelsäure und 1 M.-G. Wasser:



(Das übrige Wasser der verdünnten Schwefelsäure dient insofern zur Beförderung des Processes, als es die Mischung in flüssiger

Form erhält.) Auf 540 Theile Schwefeleisen reichen also 613 Theile einfaches Schwefelsäure-Hydrat oder 3678 Theile verdünnte Schwefelsäure, vollständig hin; in obigem Verhältnisse findet sich nur unbedeutend mehr Säure, was keinen Nachtheil bringt. Um das Gas, bevor es in das eigentliche Auffanggefäss tritt, von geringen Mengen mechanisch mit übergerissener Schwefelsäure und Eisen zu befreien, ist die Flasche b angebracht, deren Wasser jene Verunreinigungen aufnimmt.

Es bleibt nun noch übrig, nachzuweisen, dass die vorgeschlagenen 32 Theile Wasser von dem aus 1 Theile Schwefeleisen entwickelten Schwefelwasserstoffgase vollständig gesättigt werden. 1 Th. Schwefeleisen liefert, dem Gewichte nach, 0,4 Th. Gas, dessen spec. Gew. = 1,19 (atm. Luft = 1,0 genommen), oder, welches 650 Mal leichter als das Wasser ist. 1 Raumtheil Wasser nimmt bei mittlerer Temperatur 3 Raumtheile, oder 32 Raumtheile Wasser nehmen 96 Raumtheile Gas auf. Diese 96 Raumtheile wiegen aber 0,147 Theile, denn:

$$650 : 1 = 96 : x = 0,147.$$

Es restiren also von den aus 1 Theil Schwefeleisen dem Gewichte nach gelieferten 0,4 Theilen Gas noch 0,253 Theile (oder 165 Raumtheile), welche verloren gehen, aber nothwendig sind, weil, wie die Erfahrung zeigt, von einer jeden Blase Gas nur ein Theil in dem Wasser zurückgehalten (absorbirt) wird.

Der in der Entwicklungsflasche befindliche Rückstand wird aufgehoben, und wenn eine grössere Menge davon vorhanden ist, auf Eisenvitriol, Eisenoxyd u. s. w. benutzt.

Prüfung. Das Schwefelwasserstoffwasser ist farblos, riecht unangenehm nach faulen Eiern, schmeckt schwach hepatisch und reagirt schwach sauer. In nicht ganz gefüllten oder nicht sorgfältig verstopften Flaschen wird es milchig und setzt ein weissliches Pulver ab, welches so weit gehen kann, dass das Wasser zuletzt gar keinen Geruch mehr besitzt. Der Sauerstoff der Luft tritt nemlich hier an den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, bildet Wasser und der Schwefel fällt zu Boden.

1 M.-G. HS und 1 M.-G. O bilden 1 M.-G. HO und S. Dieser Schwefel enthält aber stets eine geringe Menge Schwefelwasserstoff chemisch gebunden, besitzt daher auch nicht die gelbe Farbe des gewöhnlichen Schwefels, sondern gleicht der Schwefelmilch. Unterlässt man die Waschung des Gases, so kann in dem Wasser Schwefelsäure seyn, und dann bewirkt Chlorbaryum eine leichte Trübung von schwefelsaurem Baryt.

Anmerkung. Damit das Schwefelwasserstoffwasser einer

einmal angebrochenen Flasche seine Wirksamkeit als Reagens längere Zeit hindurch behalte, setze man die verkorkte Flasche umgekehrt in ein Gefäss mit kaltem Wasser, so dass ihr Hals völlig untertaucht.

Acidum lacticum.

(Milchsäure.)

Formel: $C_6H_5O_5 + HO = \bar{L} + HO.$

Bereitung. 100 Theile saurer Molken (stehen dieselben nicht schon zu Gebote, so bereite man sie dadurch, dass man abgerahmte Milch so lange bei mittlerer Temperatur (+15–20° C.) in einem offenen Gefässe stehen lässt, bis sie vollständig coagulirt ist, und hierauf durchsiehet) giesse man in ein Zuckerglas, welches nur zu $\frac{2}{3}$ davon angefüllt wird, löse darin 5 Theile gepulverten Milchzucker auf, wiege sodann eine bestimmte Menge (etwa 12 Theile) krystallisirtes kohleensaures Natron ab, thue dasselbe, nachdem es zerrieben worden, in ein verschliessbares Glas, und setze davon so lange in kleinen Portionen zu der Flüssigkeit, bis die freie Säure vollständig abgestumpft ist. Nun stelle man das Zuckerglas an einen Ort, wo die Temperatur nicht unter +15° C., aber auch nicht über +50° C. beträgt, sättige nach 1–2 Tagen die entstandene freie Säure wiederum mit der Soda, und fahre damit so lange fort, bis die Flüssigkeit nach 4–5tägigem Stehen keine saure Reaction mehr annimmt. Dieser Zeitpunkt wird eintreten, wenn 11 Theile Soda verbraucht worden sind. (Ist während der (14–21tägigen) Dauer des Sättigens so viel von den Molken verdunstet, dass nur noch etwa 40–50 Theile übrig sind, so findet man, wenn jetzt das Zuckerglas in die Kälte gestellt wird, nach einigen Tagen eine grosse Menge milchsaures Natron in ansehnlichen wasserhellen, schiefen rektangulären, von den schmalen Seitenkanten aus zweiflächig zugespitzten Prismen angeschlossen.) Die trübe Flüssigkeit mache man durch einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure schwach sauer, setze das Weisse von einem Ei hinzu, koche einmal auf, colire die klare Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Käse durch dichte Leinwand, verdunste sie im Sandbade unter beständigem Umrühren bis zur Consistenz eines weichen Extrakts und ziehe dasselbe mit Weingeist von 90% durch Digestion aus. Die

dadurch erhaltene geistige Lösung wird, ohne sie von dem Nichtgelösten zu trennen, nach und nach mit $\frac{1}{3}$ vom Gewichte der verbrauchten Soda, concentrirter Schwefelsäure versetzt, das Ganze wohl umgeschüttelt, nach mehrstündiger Ruhe auf ein Seihetuch von Leinwand gebracht, der Rückstand mit Weingeist mehrere Male nachgewaschen, und sämtliche Flüssigkeiten filtrirt. Um aus dieser Auflösung der noch unreinen Milchsäure in Weingeist, letztern wieder zu gewinnen, setze man ihr zuvor etwa 20 Theile Wasser hinzu und ziehe in einer Retorte, in welche man, ausser der geistigen Lösung und dem Wasser, noch $\frac{1}{3}$ vom Gewichte der verbrauchten Soda, reinen kohlen-sauren Kalk gegeben hat, so viel ab, dass noch ungefähr 20 Theile Flüssigkeit zurück sind. Die rückständige (wässerige) Auflösung des milchsauren Kalks wird in eine porcellanene Schaa-le gegossen, so lange gelinde warm gehalten als sie noch nach Weingeist riecht, noch heiss filtrirt und einige Tage lang an einen kalten Ort gestellt. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen warzigen Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, letztere weiter verdunstet, abermals zum Krystallisiren hingestellt, und diess so lange fortgesetzt, als noch Salz anschießt. Die zum zweiten Male erhaltene Mutterlauge ist gewöhnlich sehr dunkel gefärbt und muss vor dem weitem Verdunsten mit frisch geglüh-ter Holzkohle behandelt werden. Sämmtliches Salz beträgt, in gelinder Wärme getrocknet, gewöhnlich etwas mehr als der angewandte Milchzucker, also über 5 Theile. Sollte es nicht völlig weiss seyn, so müsste es noch einmal umkrystallisirt werden. Um daraus die reine Milchsäure abzuseiden, präcipitirt man die wässerige Auflösung desselben mit Oxalsäure, mit der Vorsicht, dass von letzterer kein Ueberschuss angewandt wird (5 Theile krystallisirter milch-saurer Kalk erfordern 1,92 Th. krystallisirte Oxalsäure), filtrirt vom oxalsauren Kalk ab, verdampft das Filtrat im Wasserbade, und hält es darin so lange, als noch ein Gewichtsverlust stattfindet. Wem eine Luftpumpe zu Gebote steht, der thut am besten, sich ihrer zur Entfernung der letzten Antheile Wasser zu bedienen, weil die concentrirte Säure, wenn sie an freier Luft längere Zeit erwärmt wird, leicht einen Stich ins Gelbliche annimmt. Als Entwässerungsmittel stellt man auf den Teller der Luftpumpe neben die Milchsäure eine Schaa-le mit wasserfreiem salzsaurem Kalk, und erneuert diesen so oft, als er noch feucht wird. — 100 Theile Molken liefern, auf die angegebene Weise behandelt, etwa 3 Theile concentrirteste Milchsäure.

Vorgang. Die (Kuh-) Milch besteht wesentlich aus einer

wässerigen Auflösung von Milchzucker und Käsestoff, in welcher eine gewisse Menge Fett (Butter) in Form äusserst kleiner Kügelchen durch Hülle von verhärtetem Käsestoff, der um jedes Kügelchen eine unlösliche Hülle bildet, emulsionsartig aufgeschwemmt ist. Ausserdem enthält die Milch noch: Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Eisen mit Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Milchsäure verbunden, welche Salze zusammengenommen, nebst etwas Extractivstoff, noch nicht einmal 1 Proc. betragen, und, eben so wie die Butter, in unserm Falle (zum Zweck der Milchsäure-Bereitung) nicht weiter in Betracht kommen. Die Butter ist durchschnittlich zu 3, der Käsestoff zu 4 und der Milchzucker zu $4\frac{1}{2}$ Procent vorhanden, doch sind diese Verhältnisse der Bestandtheile manchen Variationen unterworfen. In der Regel reagirt die Milch alkalisch, mitunter aber auch schon im frischen Zustande etwas sauer, indem entweder eins der Alkalien oder eine der Säuren vorherrscht. Genau genommen rührt die alkalische Reaction nicht von freiem Alkali her, sondern von der Verbindung des Käsestoffs mit dem Alkali, in welcher die Base ihre alkalische Reaction nicht ganz verloren hat. Die freie Säure ist Milchsäure. Stellt man die Milch bei gewöhnlicher Temperatur an die Luft, so nimmt sie (auch wenn sie vorher alkalisch war) nach 1—2 Tagen eine stark saure Reaction an; noch schneller geschieht diess mit Unterstützung einer gelinden Wärme (Kochhitze dagegen verhindert das Sauerwerden), daher schneller im Sommer als im Winter. Zugleich mit dem Sauerwerden nimmt die Milch eine dickliche Beschaffenheit an, sie stockt oder coagulirt. Beide Erscheinungen stehen im innigen Zusammenhange mit einander. Der Käsestoff nemlich, welcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel besteht, besitzt eine grosse Neigung sich zu zersetzen; und indem diess geschieht, disponirt er eine Portion Milchzucker = $C_{12}H_{18}O_8 + 2HO$ gleichfalls zur Zersetzung. Letzterer zerfällt dadurch geradezu in 2 M.-G. Milchsäure.

1 M.-G. $C_{12}H_{18}O_8 + 2HO$ bildet 2 M.-G. $C_6H_8O_5$.

Die entstandene Säure tritt an das Alkali, welches an den Käsestoff gebunden ist, in Folge dessen letzterer, als ein in reinem Wasser schwer löslicher Körper, sich ausscheidet, und, da diess in sehr fein vertheiltem Zustande geschieht, die ganze Milch in eine dickliche Masse verwandelt. Das Gerinnen der Milch beruhet also auf der vorhergehenden Bildung freier Säure, welche dann dem aufgelösten Käsestoff sein Auflösungsmittel (das Alkali) entzieht und dadurch

seine Niederschlagung veranlasst. Zugleich sondern sich während dem ruhigen Stehen der Milch die Butterkügelchen, wegen ihrer specifischen Leichtigkeit, auf der Oberfläche grösstentheils ab und bilden den sogenannten Rahm. Wird die geronnene Milch auf ein Seihetuch gebracht, so bleiben der ausgeschiedene Käsestoff und der Rahm zurück, und eine ziemlich klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die sogenannten Molken, läuft ab. Diese enthält, ausser den Salzen der Milch, den noch nicht zerlegten Milchzucker und eine Portion Käsestoff aufgelöst, auch geringe Antheile Fett im feinsuspendirten Zustande. Ueberlässt man sie sich selbst, so geht, gleichfalls durch die (vorhin erwähnte) Einwirkung des noch aufgelösten Käsestoffs, der übrige Milchzucker nicht in Milchsäure, sondern in geistige Gährung über, und bildet nach Aufnahme von 2 M.-G. Wasser: Kohlensäure und Alkohol.

1 M.-G. $C_{12}H_{18}O_{11}$ + 2 H₂O und 2 M.-G. H₂O bilden:

4 M.-G. CO₂ und 2 M.-G. C₄H₆O₂.

Wegen der grossen Verdünnung, worin sich der gebildete Weingeist befindet, und wegen der Gegenwart in Zersetzung begriffener, stickstoffhaltiger organischer Materie, geht aber der grösste Theil des Weingeistes, indem er Sauerstoff aus der Luft anzieht, in saure Gährung, in Essigsäure und Wasser über.

1 M.-G. C₄H₆O₂ und 4 M.-G. O bilden:

1 M.-G. C₄H₈O₃ und 3 M.-G. H₂O.

Dass nicht aller Milchzucker, dass also nicht auch die erste Portion desselben (welche die Milchsäure bildete) der geistigen Gährung unterliegt, erklärt sich aus dem nothwendigen, aber zur Zeit noch nicht gründlich zu beweisenden Umstände, dass, unter übrigens sonst günstigen Verhältnissen, die geistige Gährung nur bei Gegenwart freier Säure eintritt. Stumpft man daher die zuerst gebildete Milchsäure durch eine Base (kohlen-saures Natron) ab, so erzeugt sich, vor dem Beginn der geistigen Gährung, erst wieder eine neue Quantität Säure, und wiederholt man dieses Sättigen so oft es erforderlich ist (alle 1–2 Tage), so wird die geistige Gährung (die Verwandlung des Milchzuckers in Kohlensäure und Alkohol), wenn auch nicht ganz, doch zum Theil verhindert, eine grosse Portion Milchzucker zu Milchsäure, und diese zu milchsaurem Natron. Hierauf gründet sich das im Eingange vorgeschriebene Verfahren, und auf den Umstand, dass der in den Molken noch aufgelöst befindliche Käsestoff mehr Milchzucker, als die Molken enthalten, zersetzen kann, der Zusatz von Milchzucker. Aus der coagulirten Milch wird gleich anfangs

vor der Sättigung mit Natron der ausgeschiedene Rahm (das Fett) und Käse durch Coliren getrennt, weil diese die spätere Reinigung der Flüssigkeit nur erschweren würden.

Die mit Natron gesättigte Flüssigkeit sieht wegen des durch das allmähliche Verdunsten ausgeschiedenen und feinertheilten Käsestoffes sehr trübe aus. Um letztern leicht abscheiden zu können, kocht man mit Eiweiss, macht aber zuvor die Flüssigkeit ein wenig sauer, weil das Eiweiss in einer alkalischen nicht oder nur unvollständig coagulirt. Die nun klare Salzlauge wird durch Verdunsten von dem grössten Theile Wasser befreit und mit starkem Weingeist ausgezogen, welcher das milchsaure Natron nebst etwas extraktiver Materie aufnimmt und die letzten (aufgelösten) Antheile Käsestoff fast gänzlich zurücklässt. Aus der geistigen Lösung präcipitirt man das Natron durch Schwefelsäure, von welcher $\frac{1}{3}$ der angewandten Soda nöthig sind, denn das M.-G. des krystallisirten kohlsauren Natrons beträgt ohngefähr drei Mal mehr als das M.-G. der conc. Schwefelsäure. Die nun in dem Weingeiste frei vorhandene Milchsäure muss zur vollständigen Reinigung an Kalk gebunden werden, von dem wieder $\frac{1}{3}$ der angewandten Soda erforderlich ist, weil das M.-G. des kohlsauren Kalks ebenfalls etwa drei Mal kleiner ist als das der krystallisirten Soda. Nach Zusatz von Wasser wird der Weingeist durch Destillation wieder gewonnen. In dem Maasse, als dieser übergeht (nicht früher), sättigt sich die Milchsäure mit dem Kalke in der Retorte. Durch Krystallisation erhält man den milchsauren Kalk in ganz weissen Wäzchen, welche unter starker Vergrößerung als ein Haufwerk von in dichte Büschel vereinigten Nadeln erscheinen, und schwach bitterlich, fast gar nicht salzig schmecken. Er besteht aus $\text{CaO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 + \text{HO} + 5\text{Aq}$, hat also ein M.-G. von 2051. In wässriger Lösung mit einem gleichen M.-G. Oxalsäure zusammengebracht, schlägt sich oxalsaurer Kalk nieder und die Milchsäure wird frei, ohne eine Spur des Niederschlags aufgelöst zu behalten. Die krystallisirte Oxalsäure ($\text{C}_2\text{O}_5 + \text{HO} + 2\text{Aq}$) hat die Zahl 790; folglich bedürfen 5 Theile milchsaurer Kalk 1,92 Theile Oxalsäure zur vollständigen Zerlegung. Es versteht sich, dass die letzten Antheile Oxalsäure sehr vorsichtig zugesetzt werden müssen, damit die Milchsäure nicht durch jene verunreinigt wird.

Berücksichtigt man die Menge des in 100 Theilen Milch enthaltenen Milchzuckers (4 Theile) und die den Molken neu zugesetzten 5 Theile, so müssten diese 9 Theile Milchzucker, wenn bei ihrer Zersetzung keine weitem Produkte als Milchsäure

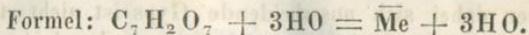
entständen, 9 Theile Säure liefern. Oben wurde aber schon angedeutet, dass die geistige Gährung, d. h. das Zerfallen in Kohlensäure und Alkohol eines gewissen Antheils Milchzucker nicht verhütet werden kann, weil die Bedingungen dazu schon bei der kleinsten Portion gebildeter Säure vorhanden sind. Vielleicht oder wahrscheinlich zerfällt ein Theil Milchzucker gleichzeitig in noch andere Körper, worüber jedoch erst spätere Untersuchungen entscheiden müssen. Aus der Menge des zur Sättigung verbrauchten krystallisirten kohlensauren Natrons (11 Theile) ergiebt sich, dass 6 Theile Milchsäure entstanden, folglich nur 6 Theile Milchzucker in diese Säure zerfallen sind. 6 Theile wasserfreie Milchsäure (M.-G. = 1021) sollten ferner 12 Theile krystallisirten milchsauren Kalk geben; man bekommt aber, wegen des nicht zu vermeidenden Verlustes beim Coliren, Ausziehen, Reinigen der Krystalle u. s. w., kaum die Hälfte.

Die Mutterlauge vom milchsauren Kalk, welche keine weissen Krystalle mehr giebt, giesse man nicht weg, sondern verdünne sie mit Wasser, präcipitire den Kalk mit kohlensaurem Natron, filtrire die Auflösung des neu entstandenen milchsauren Natrons vom kohlensauren Kalke ab, verdunste sie vorsichtig zur Trockne und benutze die trockne Masse zur Bereitung des milchsauren Eisenoxyduls (s. diesen Artikel). Man muss sich aber genau bemerken, wie viel kohlensaures Natron zur Fällung des Kalks verwendet wurde, denn hiernach richtet sich die Menge des, zur Zersetzung des in der trocknen Masse enthaltenen milchsauren Natrons, nöthigen Eisenvitriols.

Prüfung. Die reine Milchsäure ist eine farb- und geruchlose syrupartige Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke. Ihr spec. Gewicht in diesem concentrirtesten Zustande beträgt 1,215 und ihr Wassergehalt 9,9% oder 1 M.-G. Mit Wasser und Weingeist mischt sie sich in allen Verhältnissen klar; Aether nimmt nur wenig davon auf. Wird sie stark erwärmt, so bräunt sie sich und verbreitet saure erstickende Dämpfe, welche ein weisses Sublimat bilden, das aus $C_6H_4O_4$ besteht und Metamilchsäure genannt worden ist. Eine etwaige Verunreinigung der Milchsäure mit Essigsäure giebt der Geruch entweder schon in der Kälte oder beim gelinden Erwärmen zu erkennen.

Acidum meconicum.

(Meconsäure, Opiumsäure.)



Bereitung. Eine beliebige Menge Opium wird in feine Scheiben zerschnitten, mit dem Vierfachen seines Gewichts destillirtem Wasser in gelinder Wärme 24 Stunden lang digerirt, ausgepresst und dann noch zweimal eben so mit neuem Wasser behandelt. Sämmtliche durch Absetzen und Colliren geklärte Auszüge werden so lange mit ätzendem Ammoniak versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht, dieser auf einem Filter gesammelt, die abgelaufene gelbliche Flüssigkeit aber in einer porcellanen Schaafe vorsichtig bis zur Syrupsdicke verdunstet, mit einer concentrirten Auflösung von salzsaurem Kalk, dessen Menge $\frac{1}{10}$ des angewandten Opiums beträgt, vermischt, damit aufgeköcht und zum Abkühlen hingestellt. Nach eintägigem Stehen wird die zum Theil erstarrte Masse mit kaltem Wasser gewaschen, der rückständige neutrale mekonsaure Kalk gepresst, getrocknet und gewogen. 1 Theil desselben reibt man mit 10 Theilen Wasser, welches zuvor bis auf $+ 60^\circ C.$, *aber nicht höher*, erhitzt ist, an, setzt so lange Salzsäure von 1,130 spec. Gew. hinzu, bis der mekonsaure Kalk sich (bis auf etwas Gyps) aufgelöst hat und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt saurer mekonsaurer Kalk heraus, welcher gesammelt, in warmem Wasser gelöst und mit halb so viel Salzsäure versetzt wird, als der neutrale mekonsaure Kalk wog. Nachdem das Ganze nun noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang einer Temperatur von $+ 60^\circ C.$ ausgesetzt worden, lässt man erkalten, worauf die Mekonsäure herauskrystallisirt. Nachdem durch *gelindes* Verdunsten der Mutterlauge u. s. w. alle Säure gewonnen ist, löst man sie in warmem Wasser, wobei noch eine Portion Gyps ausgeschieden wird, filtrirt die Lösung und befördert sie zur Krystallisation. Die Ausbeute ist gering; ich erhielt $\frac{1}{32}$ vom Gewicht des angewandten Opiums.

Vorgang. Die Mekonsäure ist im Opium an Morphin gebunden; um letzteres bei der Darstellung der Säure nicht zu verlieren, fällt man dasselbe aus den wässrigen Auszügen des Opiums mit Ammoniak (wodurch mekonsaures Ammoniak entsteht), und verarbeitet es auf die bei „Morphium“ angegebene Weise weiter. Wird die abfiltrirte, das mekonsaure Ammoniak enthaltende, Flüssigkeit, nachdem sie durch Verdunsten concentrirter gemacht ist,

mit salzsaurem Kalk versetzt, so entstehen salzsaures Ammoniak und mekonsaurer Kalk, welcher als ein schwerlösliches Salz herauskrystallisirt. Zusatz von Salzsäure erzeugt gleichfalls schwerlöslichen sauren mekonsauren Kalk und leichtlöslichen salzsauren Kalk. Der dabei sich ausscheidende Gyps ist nicht etwa schon im Opium enthalten, sondern hat sich erst aus der darin ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure (die Alkaloide des Opiums sind nemlich an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden) und dem den Auszügen zugesetzten Kalksalze gebildet. Bei der zweiten Behandlung mit Salzsäure zerfällt der saure mekonsaure Kalk in salzsauren Kalk und freie Mekonsäure. Die genaue Beobachtung einer die Kochhitze des Wassers nicht erreichenden Temperatur ist darum unerlässlich, weil die Auflösung der Mekonsäure, sowohl im freien Zustande, wie auch als saures Kalksalz, beim Kochen zerlegt, und unter Entwicklung von Kohlensäure in eine neue Säure, Komensäure = $C_{12}H_4O_{10}$ umgewandelt wird:

2 M.-G. $C_7H_2O_7$ bilden 1 M.-G. $C_{12}H_4O_{10}$ und 2 M.-G. CO_2 .

Ferner darf man sich, wenn das Präparat farblos werden soll, nur des reinen destillirten Wassers bedienen, weil das gemeine in der Regel eisenhaltig ist, wodurch rothes mekonsaures Eisenoxyd entsteht, was der Säure einen Stich ins Röthliche oder Bräunliche ertheilt. Aus gleichem Grunde sollte das anzuwendende Filtrirpapier zuvor mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, um ihm die letzten Spuren von Eisen zu entziehen.

Prüfung. Die reine Mekonsäure bildet farblose glimmerartige Blättchen, die aber wegen einer Spur Eisen (s. oben) häufig einen Stich ins Röthliche oder Bräunliche haben. Sie ist geruchlos, schmeckt sauer, kühlend, hintennach etwas bitterlich, verliert in der Wärme ihr Wasser, schmilzt, noch weiter erhitzt, und verflüchtigt sich unter Bildung von Kohlensäure, Wasser und einer neuen Säure, Brenzmekonsäure = $C_{10}H_3O_5$.

2 M.-G. $C_7H_2O_7$ bilden: 1 M.-G. $C_{10}H_3O_5$, 4 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. HO .

Die Mekonsäure löst sich in Wasser sowie in Weingeist ziemlich leicht auf. Zu ihren ausgezeichneten Charakteren gehört noch, dass sie mit dem Eisenoxyd eine blutrothe in Wasser lösliche Verbindung giebt; doch theilt sie diese Eigenschaft mit einigen andern organischen Säuren, z. B. der Essigsäure.

Acidum molybdaenicum.

(Molybdänsäure.)

Formel: MoO_3 .

Bereitung. Das billigste Material zur Darstellung dieser Säure ist der Molybdänglanz. Derselbe wird fein gepulvert und in einem flachen irdenen Gefässe über Kohlfener so lange unter beständigem Umrühren erhitzt, als sich noch schweflige Säure entwickelt. Die graue Masse digerirt man in einem Glaskolben mit ihrem vierfachen Gewichte starkem Königswasser, filtrirt nach erfolgter Auflösung, raucht das Filtrat in einer porcellanenen Schaaale zur Trockne ab und erhitzt die trocken grünlich-blaue Masse in einem porcellanenen Tiegel so lange, bis keine sauren Dämpfe mehr fortgehen. Der nun gelbgraue Rückstand wird mit seinem vierfachen Gewichte flüssigen Aetzammoniaks mehrere Tage lang in Berührung gelassen; was sich bis dahin nicht gelöst hat (gewöhnlich Eisenoxyd), abgesondert, die meist (durch etwas Kupferoxyd) blassblau gefärbte Auflösung so lange tropfenweise mit Schwefelammonium versetzt, als dadurch ein schwarzer Niederschlag entsteht, abermals filtrirt und durch Verdampfen krystallisirt, wodurch man schöne farblose prismatische Krystalle von molybdänsaurem Ammoniak erhält, oder, will man von letzterm keinen Gebrauch machen, zur Trockne gebracht. Das trocken Salz wird endlich im Platintiegel einer langsam gesteigerten Hitze ausgesetzt, wobei es zuerst stark dekrepitirt, dann graublau, nach und nach gelb und in schwacher Rothglühhitze dunkelgelb wird. Bleibt, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, die Rothglühhitze schwach, so schmilzt das gelbe Pulver nicht, sondern ballt sich höchstens ein wenig zusammen, verflüchtigt sich auch nicht im Geringsten. Beim Erkalten verwandelt sich die dunkelgelbe Farbe in Weiss mit einem Stich ins Gelbe, ganz so, wie sich reines Zinkoxyd während und nach dem Glühen verhält. Spielt nach dem Erkalten die Farbe der Säure ins Graue, so muss sie noch eine Zeit lang unter Umrühren schwach geglühet werden. — Von schönern Ansehen als durch Glühen, erhält man die Molybdänsäure, wenn das Ammoniaksalz in wenig Wasser aufgelöst und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt wird; es sondern sich nach einiger Zeit schöne, blendendweisse Krystallgruppen aus, die wasserfrei sind, aber einen geringen Antheil (gegen 6 pCt.) Ammoniak hartnäckig zurückbehalten.

Will man das Gelbbleierz auf Molybdänsäure verarbeiten, so pulvert man es gleichfalls, vermengt es mit seinem sechsfachen Gewichte gewöhnlicher Schwefelleber, drückt das Gemenge in einen hessischen Schmelztiegel fest ein, bedeckt denselben mit einem Stück Ziegel, verstreicht die Fugen mit Lehm und setzt ihn anderthalb Stunden lang einer starken Rothglühhitze aus. Es ist nicht gerade nöthig, die Schwefelleber eigens für diesen Zweck darzustellen, sondern man kann sich auch, in Ermangelung derselben, eines Gemenges von 4 Theilen Potasche und 3 Theilen Schwefel bedienen, womit das Mineral geglüht wird; nur muss dann das Schmelzgefäß beträchtlich grösser seyn und, bis das (durch die entweichende Kohlensäure der Potasche bewirkte) Aufblähen der Masse aufgehört hat, offen gelassen werden. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen, der rothbraune Kuchen gepulvert, in einer porcellanenen Schaale, oder, bei grössern Mengen, in einem gusseisernen Kessel mit Wasser ausgekocht, die schwarzbraune Auflösung von dem schwarzen unlöslichen Rückstande abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure präcipitirt, der dunkelbraune Präcipitat ausgesüsst und getrocknet. Man behandelt ihn nun ganz ebenso wie den Molybdänglanz.

Die Ausbeuten an reiner Säure aus beiden Mineralien sind je nach der Reinheit der letztern sehr verschieden; wurden gute ausgesuchte Stücke in Arbeit genommen, so erhält man von 1 Theil Molybdänglanz $\frac{2}{3}$, und von 1 Theil Gelbbleierz $\frac{1}{2}$.

Vorgang. Das Gelbbleierz besteht aus gleichen M.-G. Bleioxyd und Molybdänsäure = $PbO + MoO_3$. Beim Zusammenschmelzen mit Schwefelleber, welche der Hauptsache nach dreifaches Schwefelkalium = KS_3 ist, giebt diese eine Portion Schwefel an das Blei und das Molybdän ab und wird zu einfach Schwefelkalium, während der Sauerstoff des Bleioxyds und der Molybdänsäure eine andere Portion Schwefel zu Schwefelsäure und einen Antheil Kalium zu Kali oxydiren. Es haben sich also neu gebildet: Schwefelblei (PbS), Schwefelmolybdän (MoS_3), schwefelsaures Kali und einfaches Schwefelkalium (KS); letzteres vereinigt sich mit dem Schwefelmolybdän zu einem auflöslichen Schwefelsalze.

2 M.-G. KS_3 und 1 M.-G. $PbO + MoO_3$ bilden:
 1 M.-G. $KS + MoS_3$, 1 M.-G. PbS und 1 M.-G. $KO + SO_3$.
 Hiernach wären gleiche Theile Schwefelleber und Gelbbleierz zur gegenseitigen Zersetzung ausreichend; allein ein bedeutender Ueberschuss der erstern ist nothwendig, damit die Masse in Fluss kommt, ohne welchen eine vollständige Berührung der einzelnen

Theilchen nicht erzielt wird. Beim Auskochen der geschmolzenen Masse mit Wasser löst sich das Molybdänschwefelsalz nebst dem schwefelsauren Kali auf und das Schwefelblei bleibt zurück. Wird die Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so zerlegt sich das Schwefelsalz, der eine Faktor desselben, das Schwefelmolybdän, fällt zu Boden, der andere Faktor, das Schwefelkalium (KS), bildet unter Wasserzerlegung: Schwefelwasserstoff und Kali, und letzteres tritt an die Schwefelsäure, während jenes entweicht. Gleichzeitig fällt mit dem braunen Schwefelmolybdän etwas freier Schwefel nieder, entstanden aus der Zerlegung der, nach obigem Verhältnisse der Ingredienzien, in der geschmolzenen Masse überschüssig vorhandenen Schwefelleber (KS₃), von welcher 1 M.-G. Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht und 2 M.-G. Schwefel als solcher sich ausscheiden, denn:

1 M.-G. KS₃, 1 M.-G. SO₃ und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. KO + SO₃, 1 M.-G. HS und 2 M.-G. S.

Das Rösten des Schwefelmolybdäns (sowohl dieses künstlich bereiteten als auch des natürlichen, welcher den Namen *Molybdänglanz* führt und aus MoS₂ besteht) hat zum Zweck, den Schwefel zu entfernen, welcher dabei durch den Sauerstoff der Luft in flüchtige schweflige Säure (SO₂) verwandelt wird, während sich das Molybdän nach und nach zu Oxyd und endlich zu Säure oxydirt. Es würde indessen eine sehr langwierige Operation seyn, den Schwefel auf diesem Wege ganz auszutreiben, daher wird der Rückstand, sobald sich kein merklicher Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrnehmen lässt, mit Königswasser behandelt. Das Königswasser ist bekanntlich eine Mischung von Salzsäure und Salpetersäure; sobald diese beiden Säuren zusammenkommen, zerlegen sie sich gegenseitig in salpetrige Säure, Chlor und Wasser:

2 M.-G. ClH und 1 M.-G. NO₃ bilden:

1 M.-G. NO₃, 2 M.-G. Cl und 2 M.-G. HO.

Kommt nun das geröstete Schwefelmolybdän in diese Mischung, so bewirkt die gleichzeitige Verwandtschaft des letztern zum Sauerstoff und des Chlors zum Wasserstoff eine Zerlegung von Wasser, das Molybdän wird vollständig in Molybdänsäure verwandelt, der Schwefel zu Schwefelsäure oder als solcher ausgeschieden, das Chlor zu Salzsäure, und mit der Salzsäure entweicht in der Hitze die salpetrige Säure, welche, sobald sie an die Luft tritt, zu Untersalpetersäure (NO₄) höher oxydirt in gelbbraunen Dämpfen erscheint. Erst beim Abrauchen zur Trockne, und noch mehr beim starken Erhitzen der trocknen Masse ent-

weicht auch die Schwefelsäure und der etwa ausgeschieden gewesene Schwefel. Die rückständige Molybdänsäure würde jetzt als rein zu betrachten seyn, wenn die Mineralien vollkommen frei von fremdartigen Beimischungen wären; da diess aber fast niemals der Fall ist, so erfordert sie eine neue Behandlung. Das Ammoniak lässt beim Auflösen der Säure das Eisenoxyd zurück; etwa vorhandenes Kupferoxyd löst sich aber mit auf und muss durch Schwefelammonium herausgefällt werden. Das Erhitzen des molybdänsauren Ammoniaks hat zum Zweck, das Ammoniak zu entfernen, jedoch entweicht dasselbe dabei nie ganz unzersetzt; der nächste Beweis liegt darin, dass das Salz seine Farbe sehr bald in Graublau verändert, was von der theilweisen Reduction der Molybdänsäure zu blauem molybdänsauren Molybdänoxid ($\text{MoO}_2 + 4\text{MoO}_3$) durch den Wasserstoff eines Theils Ammoniak herrührt.

15 M.-G. MoO_3 und 1 M.-G. NH_3 bilden:

3 M.-G. $\text{MoO}_2 + 4\text{MoO}_3$ und 1 M.-G. N.

Die Zersetzung des molybdänsauren Ammoniaks in der Hitze muss ganz allmählig geschehen, denn, wenn man rasch erhitzt, so geräth das Salz, sobald es graublau geworden ist, sogleich in Fluss; aus dem Geschmolzenen löst dann Ammoniak die Molybdänsäure auf und lässt schwarzbraunes Molybdänoxid zurück. — Beim Zusammenbringen von molybdänsaurem Ammoniak und Essigsäure bildet sich essigsäures Ammoniak und die Molybdänsäure scheidet sich krystallinisch aus.

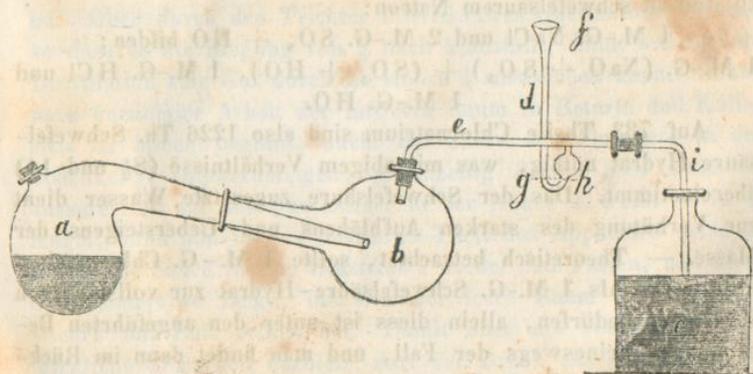
Prüfung. Die Molybdänsäure bildet ein weisses geruchloses Pulver oder kleine Nadeln von schwach metallischem Geschmacke, wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss. Einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, bilden sich erst auf der Oberfläche weisse, perlmutterglänzende, krystallinische Efflorescenzen, dann schmilzt sie, unter Ausstossen von weissen Dämpfen, zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche langsam, aber vollständig verdampft; lässt man hingegen das Liquidum erkalten, so gesteht es zu einer weissen, krystallinischen, perlmutterglänzenden Masse. In Wasser ist die Säure schwer löslich; die Auflösung röthet das Lakmuspapier. Spielt die Farbe der Säure ins Graue, so enthält sie von der oben erwähnten blauen Verbindung, ist dann folglich noch nicht vollständig oxydirt, und hinterlässt beim Schüttern mit Aetzammoniak einen Rückstand. Dieser Fehler lässt sich durch anhaltendes Glühen unter Zutritt der Luft verbessern.

Acidum muriaticum.

(*Acidum hydrochloricum, Spiritus salis, Salzsäure, Hydrochlor-säure, Salzgeist.*)

Formel: $\text{HCl} + x\text{HO}$.

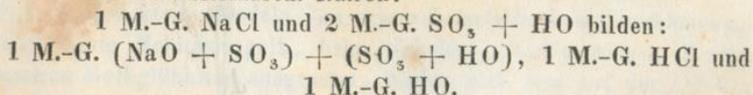
Bereitung. In eine tubulirte Retorte, welche von den darin zu behandelnden Materialien nur zur Hälfte gefüllt wird, schütte man (mit der Vorsicht, dass nichts in den Hals kommt) $8\frac{1}{2}$ Theile käufliches gröblich zerstoßenes Kochsalz, lege die Retorte ins Sandbad, füge an dieselbe, am besten mittelst eines dünnen, vorher erwärmten Streifens Kaoutschuk, eine tubulirte Vorlage, und in den Tubulus der letztern vermittelst eines Korkstöpsels eine zweimal rechtwinklig gebogene, mit etwas Quecksilber gesperrte Weltersche Röhre, deren einer Schenkel in eine Flasche reicht, worin sich $8\frac{1}{2}$ Theile destillirtes Wasser befinden; die Röhre braucht kaum 1 Linie tief in dem Wasser unterzutau-chen. Diese Flasche muss so geräumig seyn, dass noch 2—3 Theile Wasser Platz darin haben; sie bleibt während der Destillation offen oder wird nur lose verschlossen. Um die Weltersche Röhre vor dem so leichten Abbrechen zu schützen, zerschneide man sie beinahe in der Mitte und verbinde beide Stücke wiederum durch eine Röhre oder einen Streifen Kaoutschuk. Der so vorgerichtete Apparat bietet folgende Ansicht dar.



Nun giesse man durch den Tubulus der Retorte ein vorher erkaltetes Gemisch aus 14 Theilen conc. Schwefelsäure und $3\frac{1}{2}$ Theilen Wasser (das Mischen der Säure mit dem Wasser kann rasch und ohne Gefahr in einem gusseisernen oder noch

besser bleiernen Kessel geschehen), verschliesse denselben sogleich durch einen gut passenden Stöpsel und gebe Feuer unter die Kapelle, worauf die Gasentwicklung sogleich beginnt. Während der Destillation, welche ruhig und gefahrlos von Statten geht, wird die Flasche c abgekühlt. Wenn keine Gasblasen mehr übergehen, lässt man das Feuer ausgehen. Die Flasche enthält dann 14 Th. reine, wasserhelle Säure von 1,145 spec. Gew., und der Kolben b gegen $2 - 2\frac{1}{8}$ Theile von 1,2 spec. Gew., letztere zwar gelblich, aber ausserdem durch nichts verunreinigt. Beide können dann beliebig mit Wasser verdünnt werden.

Vorgang. Das Kochsalz besteht im reinen Zustande aus 1 M.-G. Natrium und 1 M.-G. (1 Doppelatome) Chlor = NaCl; das käufliche enthält stets noch geringe Mengen von Eisenoxyd, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia, welche indessen für unsern Zweck von keinem Nachtheil sind. Kalk, Magnesia und Eisen sind aber als Chlormetalle sehr hygroskopisch, daher das gewöhnliche Kochsalz immer etwas feucht ist. Von dieser, im Durchschnitte etwa $\frac{1}{30}$ betragenden Feuchtigkeit das Kochsalz vor der Destillation zu befreien, halte ich für ganz unnütz, denn die Säure durchdringt dasselbe weit leichter, wenn es sich im halbfeuchten Zustande befindet. Sollte dasselbe sehr gross krystallisirt seyn, so zerreiße man es ein wenig. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Chlornatrium wird Wasser zerlegt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor zu Salzsäure, der Sauerstoff mit dem Natrium zu Natron, und letzteres mit der Schwefelsäure zu saurem schwefelsaurem Natron:



Auf 733 Theile Chlornatrium sind also 1226 Th. Schwefelsäure-Hydrat nöthig, was mit obigem Verhältnisse ($8\frac{1}{2}$ und 14) übereinstimmt. Das der Schwefelsäure zugesetzte Wasser dient zur Verhütung des starken Aufblähens und Uebersteigens der Masse. — Theoretisch betrachtet, sollte 1 M.-G. Chlornatrium nicht mehr als 1 M.-G. Schwefelsäure-Hydrat zur vollständigen Zerlegung bedürfen, allein diess ist unter den angeführten Bedingungen keineswegs der Fall, und man findet dann im Rückstande noch beinahe die Hälfte unzersetztes Kochsalz wieder, weil das Natron zunächst saures schwefelsaures Salz bildet. Nur unter zwei Umständen, die jedoch mehr wissenschaftlichen als praktischen Werth haben, reicht 1 M.-G. Schwefelsäure hin, um 1 M.-G. Chlornatrium vollständig zu zerlegen: 1) wenn der Salz-

rückstand zuletzt bis zum Glühen erhitzt, oder 2) wenn das Chlornatrium zuvor vollständig in Wasser aufgelöst wird. In diesen beiden Fällen ist natürlich der Rückstand neutrales schwefelsaures Natron. — Die in dem Kolben b und der Flasche c überdestillirte Salzsäure muss zusammen alles Chlor des Kochsalzes enthalten, wenn die Operation gut geleitet war und die Luta des Apparates luftdicht schlossen. $8\frac{1}{2}$ Theile Chlornatrium liefern 5,13 Chlor und 5,28 Chlorwasserstoff. 14 Theile Salzsäure von 1,145 spec. Gew. enthalten 4,00 Theile Chlor und 4,11 Chlorwasserstoff; 2 Theile Salzsäure von 1,20 spec. Gew. enthalten 0,84 Chlor und 0,86 Chlorwasserstoff — Summa 4,84 Chlor und 4,97 Chlorwasserstoff. Der Verlust von 0,29 Chlor oder 0,31 Chlorwasserstoff kommt meistens auf Rechnung der Unreinheit und Feuchtigkeit des angewandten Kochsalzes.

Die zur Leitung des Gases, statt einer gewöhnlichen Glasröhre, dienende Weltersche Röhre hat zum Zweck, das Zurücksteigen der Säure aus der Flasche c in den Kolben b zu verhindern. Sobald nemlich der Apparat erkaltet, entsteht in der Retorte und dem Kolben ein luftleerer Raum; die äussere Luft drückt fortwährend auf die Flüssigkeit in der offenen Flasche c, und da der Gegendruck fehlt, so würde die Säure aus c durch die Röhre nach b getrieben, wenn die Sicherung nicht wäre. Letztere besteht aus einer unten mit Kugel versehenen und in der Nähe der letztern umgebogenen Röhre d, deren unteres Ende an die horizontale Röhre e, und mit dieser communicirend angeschmolzen ist. Oben durch den Trichter f wird etwas Quecksilber gegossen, so dass es die Biegung von g nach h ausfüllt, damit während der Destillation kein Gas durch die Röhre d entweichen kann. Sobald nach beendigter Arbeit der luftleere Raum in Retorte und Kolben sich zu bilden beginnt, sucht die Säure der Flasche c in dem Schenkel i emporzusteigen; gleichzeitig drückt aber auch die äussere Luft auf das Quecksilber in der Röhre d, treibt es in die Kugel, kann nun in den luftleeren Theil des Apparates gelangen, bringt die Säure in dem Schenkel i wieder zum Fallen, und dieses Spiel dauert so lange, bis sich der leere Raum des Apparates wieder mit Luft erfüllt hat. Damit aber die Weltersche Röhre wirkliche Sicherheit darbiete, darf der Druck auf das Quecksilber nicht grösser seyn als der Druck auf die Säure, jener muss vielmehr kleiner seyn. Diess geht aus folgender Betrachtung hervor. Die Höhen der Flüssigkeitssäulen, welche dem Drucke der Luft das Gleichgewicht halten, verhalten sich umgekehrt wie die spec. Gewichte derselben. Das spec. Gewicht des Quecksilbers ist (mit

Weglassung des Bruches) 13 Mal grösser als das spec. Gewicht des Wassers; folglich leistet eine Quecksilbersäule von 1 Zoll Höhe dem Drucke der Luft denselben Widerstand wie eine Wassersäule von 13 Zoll Höhe. Denken wir uns nun die Flüssigkeit in der Flasche c als reines Wasser und ihre Höhe = 13 Zoll, so kann das Quecksilber in der Röhre d eine Länge von 1 Zoll einnehmen, weil ja das Wasser durch das Einstreichen des Gases an spec. Gewicht und an Höhe zunimmt. Das Gas würde aber unter solchen Umständen eher das Quecksilber vor sich her treiben und aus der Röhre d entweichen, als in die Flüssigkeit der Flasche c treten, wenn die Oeffnung des Schenkels i tief unter den Wasserspiegel reichte. Aus diesem Grunde darf dieser kaum 1 Linie hoch über der Oeffnung des Schenkels i stehen; man verliert dadurch kein Gas, denn es wird demungeachtet vollständig vom Wasser verschluckt, das mit Gas geschwängerte Wasser sinkt zu Boden und macht anderm Platz.

In der Retorte bleibt, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, doppeltschwefelsaures Natron. Man gewinnt daraus einfach schwefelsaures (Glaubersalz), wenn man es in Wasser auflöst, so lange mit Kalkmilch versetzt, bis die saure Reaction verschwunden ist, den gebildeten schwefelsauren Kalk absetzen lässt, die das Glaubersalz enthaltende Lauge abdampft und krystallisirt.

Prüfung. Die liquide Salzsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit von scharfsaurem Geruch und Geschmack, bildet in Berührung mit der Luft weisse Dämpfe (welche von der Verdichtung des in der Luft enthaltenen Wasserdunstes herrühren, den die Säure begierig anzieht) und muss sich in der Hitze vollständig verflüchtigen. Sie muss das gehörige spec. Gewicht haben, welches je nach den verschiedenen Pharmakopöen zwischen 1,11 und 1,140 wechselt. Ist sie gelb gefärbt, so enthält sie organische Stoffe (hineingefallenen Staub). Gewöhnlich wird angegeben, die gelbe Farbe der Salzsäure rühre von aufgelöstem Eisen her; so viel Eisen ist aber niemals in der Säure, dass diese ihre gelbe Farbe ihm *allein* zu verdanken hat. Man findet das Eisen durch Uebersättigung der Säure mit Ammoniak, wodurch es in braunen Flocken als Eisenoxydhydrat gefällt wird; das als Chlorid aufgelöste Eisen nimmt nemlich von 3 M.-G. Wasser den Sauerstoff auf und fällt dann mit noch 3 M.-G. Wasser vereinigt nieder, der Wasserstoff jener 3 M.-G. Wasser tritt an 3 M.-G. Ammoniak, und die daraus entstandenen 3 M.-G. Ammonium an das Chlor des Eisenchlorids.

1 M.-G. Fe_2Cl_3 , 6 M.-G. HO und 3 M.-G. NH_3 bilden:

1 M.-G. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{HO}$ und 3 M.-G. NH_4Cl .

Sollte durch das Ammoniak nicht gleich eine deutliche Bildung brauner Flocken erfolgt seyn, so stelle man die Probe eine Stunde lang ruhig bei Seite, dekantire von dem etwa gebildeten Niederschlage die überstehende Flüssigkeit, und übergiesse jenen mit Schwefelammonium, wodurch er schwarz (zu Schwefeleisen), oder mit Gerbesäurelösung, wodurch er violett bis blauschwarz (zu gerbesaurem Eisen) wird. Besitzt die Salzsäure einen Stich ins Röthliche, so enthält sie Selen, was fast immer der Fall seyn wird, wenn die angewandte Schwefelsäure selenhaltig war. Das Selen scheidet sich durch längeres Stehen der Säure als rothes Pulver aus und ist dann noch deutlicher zu erkennen. — Noch kommen in der Salzsäure, namentlich in der käuflichen, folgende Verunreinigungen vor: freies Chlor, Schwefelsäure, schweflige Säure, Blei, Arsen. Das Chlor, welches von der Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäurehaltiger Schwefelsäure herührt, wird erkannt, wenn man die Säure mit echtem Blattgold schüttelt, nach einigen Stunden davon abfiltrirt und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Zinnesquichlorid versetzt, wodurch im ersten Falle eine graue Trübung entsteht, aus der sich ein zimmtbrauner Niederschlag absetzt, im zweiten Falle aber eine purpurrothe Färbung und Trübung erzeugt wird. Das freie Chlor in der Salzsäure löst nemlich Gold auf, der Eisenvitriol entzieht aber dem gebildeten Chlorgold wiederum das Chlor und das Gold fällt metallisch als braunes Pulver heraus, welches beim Reiben Metallglanz bekommt.

1 M.-G. Au_2Cl_3 und 6 M.-G. $\text{FeO} + \text{SO}_3$ bilden

2 M.-G. Au , 2 M.-G. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ und 1 M.-G. Fe_2Cl_3 .

Ueber den Vorgang bei der Reaction des Zinnesquichlorids auf Goldchlorid herrschen bekanntlich noch verschiedene Ansichten; wir halten uns (wie schon in dem Artikel „Acidum aceticum conc.“ bemerkt wurde) an diejenige, wonach der Goldpurpur eine Verbindung von einer eigenthümlichen Oxydationsstufe des Goldes $= \text{AuO}$ mit einer ebenfalls eigenthümlichen des Zinns $= \text{Sn}_2\text{O}_3$ ist. Als Nebenprodukte treten dabei Chlorwasserstoff und Zinnchlorid auf.

1 M.-G. Au_2Cl_3 , 7 M.-G. Sn_2Cl_3 und 20 M.-G. HO bilden:
2 M.-G. $\text{AuO} + 3\text{Sn}_2\text{O}_3$ (Goldpurpur), 2SnCl_2 und 20HCl .

Die Schwefelsäure, welche durch Spritzen oder zu starkes Erhitzen des Rückstandes in die Salzsäure gelangt, wird an dem weissen durch salzsauren Baryt erzeugten Niederschlage

erkannt. Damit hier keine Täuschung vorgehe, muss die Salzsäure zuvor mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt werden; geschieht diess nicht, so erzeugt die salzsaure Barytlösung *auch bei Abwesenheit der Schwefelsäure* einen Niederschlag, indem ihr Wasser von der Salzsäure angezogen und das seines Auflösungsmittels beraubte Barytsalz selbst herausfällt. — Schweflige Säure tritt aus derselben Ursache, wie die Schwefelsäure, und bei Gegenwart geringer Antheile organischer Materie im Kochsalz, welche der Schwefelsäure Sauerstoff entzieht, auf. Schwefelwasserstoff bringt in einer so verunreinigten Salzsäure eine milchige Trübung hervor; es bildet sich nemlich durch gegenseitige Zerlegung Schwefel und Wasser (siehe Essigsäure); allein ganz dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei Gegenwart von freiem Chlor, und wird vollends unsicher, wenn auch Arsen zugegen ist. Unzweideutiger ist es daher, die schweflige Säure dadurch nachzuweisen, dass man in die Salzsäure ein Stück reines Zink bringt und das sich entwickelnde Gas in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd leitet, wodurch ein schwarzer Niederschlag entstehen wird. Kommt nemlich Zink mit Salzsäure in Berührung, so entzieht ersteres dieser Säure das Chlor und der Wasserstoff der Säure wird frei; letzterer bildet mit der schwefligen Säure Wasser und Schwefelwasserstoff.

3 M.-G. H und 1 M.-G. SO₂ bilden 2 M.-G. HO und 1 M.-G. HS.

Der Schwefelwasserstoff bringt beim Eintritt in die Bleiauflösung eine schwarze Trübung von Schwefelblei hervor, indem sein Schwefel an das Blei und sein Wasserstoff an den Sauerstoff des Bleioxyds zu Wasser zusammentritt. Es muss übrigens bemerkt werden, dass die vorstehende Prüfung nur qualitativen Werth hat, d. h. man bekommt *nicht allen* Schwefel der schwefligen Säure als Schwefelwasserstoff wieder, weil in demselben Momente, wo sich eine Portion des letztern gebildet hat, ein Theil desselben mit noch unzerlegter schwefliger Säure in Conflict tritt und Schwefel und Wasser bildet. — Blei kommt mitunter in der käuflichen Salzsäure vor und rührt von den zur Leitung des Gases bei der Destillation gebrauchten bleiernen Röhren her. Schwefelwasserstoff erzeugt in diesem Falle einen schwarzen Niederschlag, Schwefelsäure nach einiger Zeit einen weissen von schwefelsaurem Bleioxyd. Beim Abrauchen einer solchen Säure krystallisirt Chlorblei heraus. — Endlich eine jetzt nicht selten vorkommende Verunreinigung der Salzsäure ist die mit Arsen, woran die zur Zerlegung des Kochsalzes dienende meist arsenhaltige engl. Schwefelsäure schuld ist. Schwefelwasserstoff erzeugt dann in der Säure

einen citrongelben in reinen und kohlen-sauren Alkalien leicht löslichen Niederschlag von Auripigment (As_2S_3), während das mit dem Arsen verbunden gewesene Chlor an den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs tritt.

3 M.-G. HS und 1 M.-G. As_2Cl_3 bilden:

1 M.-G. As_2S_3 und 3 M.-G. HCl.

Um das erhaltene Schwefelarsen zu Metall zu reduciren, reibt man es mit dem Vierfachen scharf ausgetrockneten neutralen klee-sauren Kalis ($\text{KO} + \text{C}_2\text{O}_3$) zusammen und erhitzt diess Ge-menge in einer engen, unten geschlossenen Glasröhre über der Weingeistlampe. In einiger Entfernung über der Probe bildet sich dann ein metallischer Ring und an der Mündung der Röhre bemerkt man einen knoblauchartigen Geruch. Die Kleesäure nimmt hiebei den Sauerstoff des Kali auf, bildet Kohlensäure, welche entweicht, und das Kalium tritt an den Schwefel des Schwefelarsens, dessen Arsen gleichfalls sich verflüchtigt und im kältern Theile der Röhre anlegt.

3 M.-G. $\text{KO} + \text{C}_2\text{O}_3$ und 1 M.-G. As_2S_3 bilden:

3 M.-G. KS, 6 M.-G. CO_2 und 2 M.-G. As.

Der knoblauchartige Geruch ist dem dampfförmigen metallischen Arsen eigen.

Einen noch genaueren Nachweis bietet folgende Prüfungs-methode (die sogenannte Marsh'sche) dar, wobei zugleich das Arsen in metallischer Gestalt erhalten wird. Eine 4—6 Unzen haltende Glasflasche wird mit einem gut schliessenden Korkstöpsel versehen, in welchen man zwei Löcher bohrt, eins zur Aufnahme des kurzen Schenkels einer rechtwinklig gebogenen, am längern Schenkel in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhre, und durch das andere wird der Hals eines Röhrentrichters so tief gesteckt, dass derselbe fast bis auf den Boden der Glasflasche reicht. Der



beistehende Holzschnitt zeigt die Ein-richtung des Apparates. Nachdem man noch in den kürzern Schenkel der Glas-röhre etwas trockne Baumwolle (zur Aufnahme von Feuchtigkeit) gesteckt hat, werden in die Flasche ein paar Stückchen Zink gelegt, dann setzt man den Stöpsel mit den Röhren auf und giesst nun durch den Trichter soviel von der zu untersuchenden Salzsäure hinzu, dass die untere Oeff-nung des Trichters vollständig abgesperrt ist. Das Zink wird sofort von der Salzsäure angegriffen, es bildet sich leicht lösliches

Chlorzink, und der Wasserstoff der Salzsäure vereinigt sich mit dem Arsen zu Arsenwasserstoffgas (As_2H_3).

1 M.-G. As_2Cl_5 und 6 M.-G. H bilden

1 M.-G. As_2H_3 und 3 M.-G. HCl .

Der grösste Theil des Wasserstoffs entweicht aber als solcher mit dem Arsenwasserstoff durch die offene Röhre. Das Arsen wird nun auf folgende Art erkannt. Nachdem man das Gas so lange hat ausströmen lassen, bis man glaubt, dass die im Apparate befindliche atmosphärische Luft ausgetrieben ist, entzündet man das aus der Oeffnung b strömende Gas, erhitzt den horizontalen Schenkel der Röhre in der Gegend von a durch die Flamme einer kleinen Spiritus-Lampe, welche man mit der linken Hand hält, und hält zu gleicher Zeit mit der rechten Hand eine porcellanene Platte oder Schaale schräg, aber dicht über die Flamme bei b. Sind in der Salzsäure auch nur leise Spuren von Arsen, so setzt sich ausserhalb des erhitzten Theils der Röhre ein metallisch glänzender Ring und an das Porcellan ein ebenfalls metallisch glänzender Beschlag von Arsen an. Hält man die Nase in die Nähe der Flamme bei b, so bemerkt man einen Geruch nach Knoblauch. Durch Erhitzen sowohl wie durch Verbrennen wird nemlich der Arsenwasserstoff in seine Bestandtheile zerlegt; da aber während des raschen Durchgangs durch den heissen Theil der Röhre nicht sogleich alles Gas vollständig zersetzt wird, so lässt man das der Zersetzung entgangene beim Austreten aus der Röhre verbrennen und fängt das dadurch abermals ausgeschiedene Metall an dem Porcellan auf. Sollten keine Anflüge sich zeigen, so muss durch den Trichter noch etwas Salzsäure nachgegossen werden, denn das in der ersten Portion Salzsäure befindliche Arsen könnte möglicherweise schon mit dem Gase, welches man frei in die Luft strömen lassen musste, entwichen seyn. In keinem Falle darf man aber, um diesem Verluste etwa vorbeugen zu wollen, gleich Anfangs, wenn der Apparat so eben in Thätigkeit gesetzt ist, das Gas durch Erhitzen und Verbrennen prüfen, weil es dann noch mit atmosphärischer Luft gemischt ist, dessen Sauerstoff mit dem Wasserstoff Knallluft (1 Volumen Sauerstoff und 2 Volumen Wasserstoff) bilden und bei Annäherung einer Flamme eine gefährliche Explosion herbeiführen würde. Die Ursache des Knalles ist die Verdichtung jener beiden Gase zu Wasserdampf; den dadurch leer gewordenen Raum sucht die äussere Luft wieder zu erfüllen, und diess geschieht mit solcher Gewalt, dass selbst die stärksten Gefässe keinen Widerstand leisten können, sondern zersprengt (oder besser gesagt: zerdrückt) werden. — Doch auch

der kleinste Verlust an Arsen kann vermieden werden, wenn man die Röhre a abwärts biegt und in eine Auflösung von Chlornatron (unterchlorigs. Natron) leitet. Der Arsenwasserstoff wird beim Eintritt in diese Lösung zersetzt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff der unterchlorigen Säure zu Wasser, das Arsen mit dem Sauerstoff des Natrons zu arseniger Säure, und das unterchlorigsäure Natron wird zu Chlornatrium.

3 M.-G. NaO + ClO und 1 M.-G. As₂H₃ bilden

3 M.-G. NaCl, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. As₂O₃.

Die arsenige Säure wird aber durch das überschüssige Chlornatron in Arsensäure verwandelt.

1 M.-G. As₂O₃ und 2 NaO + ClO bilden

1 M.-G. As₂O₅ und 2 NaCl.

Man muss also in dieser Flüssigkeit die Reagentien auf Arsensäure anwenden. Nachdem man die ersten Portionen Gas (nebst der atmosph. Luft) in die Chlornatronlösung geleitet, entfernt man letztere, trocknet den untern Theil der Röhre schnell ab und behandelt wie oben das Gas durch Reduction und Verbrennung. Der in beiden Fällen erhaltene Metallspiegel charakterisirt sich vor allen ähnlich gewonnenen (z. B. Antimon) dadurch, dass er durch eine conc. Lösung von Chlornatron augenblicklich verschwindet. Eine solche Lösung kann dann noch zur Belehrung auf nassem Wege geprüft werden.

Reinigung. Das Selen lagert sich nach längerem Stehen der Säure vollständig ab und wird durch Filtriren getrennt. Organische Stoffe, Blei, Schwefelsäure, Eisen bleiben zurück, wenn die Salzsäure (bei Vorhandenseyn von Schwefelsäure über einige Loth Kochsalz) rektificirt wird. Die Destillation darf aber niemals bis zur Trockne fortgesetzt werden, und namentlich ist bei Gegenwart von Eisen darauf zu achten, dass der Rückstand in der Retorte bei grössern Mengen noch wenigstens $\frac{1}{2}$ Pfund beträgt; dann geht aber auch keine Spur von Eisen mit über. Chlor oder schweflige Säure werden am besten entfernt, wenn man die Salzsäure in einer Retorte zum Kochen erhitzt, und nachdem etwa der 12te Theil davon übergegangen, die Vorlage wechselt. War die Säure nur chlorhaltig, so ist sie nun ganz rein; enthielt sie aber schweflige Säure, so ist auch Schwefelsäure darin, und sie muss daher nach dem Wechseln der Vorlage doch noch über Kochsalz (was man schon zuvor in die Retorte gegeben) rektificirt werden. — Um das Arsen zu entfernen, digerirt man die Säure mit $\frac{1}{16}$ ihres Gewichts metallischem Quecksilber in einer tubulirten, mit Vorlage versehenen Retorte im Sandbade

einige Tage lang bei gelinder Wärme. Jetzt nimmt man mit einer durch den Tubulus der Retorte gesteckten Glasröhre oder Pipette etwas Säure heraus, filtrirt sie, wenn es nöthig seyn sollte, und leitet Schwefelwasserstoff hinein. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag (Schwefelarsen), so muss die Digestion noch fortgesetzt werden und überhaupt so lange, bis kein Arsen mehr angezeigt wird; doch wird man selten nöthig haben, ein zweites Mal zu digeriren. Bringt Schwefelwasserstoffgas in der Säure keine gelbe, sondern nach und nach eine schwarze Trübung (von Schwefelquecksilber) hervor, so wird sämmtliche in der Retorte befindliche Säure filtrirt, was recht gut durch doppeltes Druckpapier geht, und rektificirt. Man kann auch das Filtriren umgehen, und die Säure, nach gewechselter Vorlage, sogleich abziehen. Die Wirkung des metallischen Quecksilbers besteht hier darin, dass es das Arsen aus seiner Chlorverbindung niederschlägt. Das ausgeschiedene Arsen bildet ein braunes Pulver, welches ausser dem Metall noch etwas Chlor (als eine Art Arsen-Subchlorür) chemisch gebunden enthält. Das übrige mit dem Arsen verbunden gewesene Chlor vereinigt sich mit einer Portion Quecksilber zu auflösllichem Quecksilberchlorid, daher entsteht dann durch Schwefelwasserstoff in der Säure ein schwarzer Niederschlag. Bei der grossen Menge überschüssigen Quecksilbers sollte sich eigentlich nur unlösliches Quecksilberchlorür (Calomel) bilden, und wirklich entsteht auch bei längerer Digestion eine Portion des letztern; ob aber alles anfangs entstandene Quecksilberchlorid auf diese Weise niedergeschlagen werde, ist zu bezweifeln, denn wir müssen bedenken, dass hier zwei entgegengesetzte Kräfte wirken — die reducirende des Quecksilbers und die auflösende der Salzsäure auf den Calomel. Um nun die geringe Quantität des aufgelösten Quecksilbers von der arsenfreien Salzsäure zu trennen, unterwirft man diese einer vorsichtigen Rectification.

Durch Schütteln der Salzsäure mit Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich zwar auch das Arsen vollständig abscheiden; doch erfordert diese Behandlung eine weit längere Zeitdauer.

Das überschüssige Quecksilber wird durch Waschen, Trocknen und Filtriren durch eine mit sehr feiner Oeffnung versehene Papierdute von dem anhängenden Pulver befreit, und kann dann, als vollkommen rein, wieder zu jedem andern Zwecke verwendet werden. Der Verlust ist unbedeutend.

Ganz denselben Zweck wie das Quecksilber erfüllt auch das

Kupfer, welches man als Feilspäne anwendet. Doch geht ein bedeutenderer Theil davon (durch Auflösen) verloren; auch sind die nicht gelösten Späne von dem anhängenden Arsen weniger leicht zu reinigen, und etwa nur auf die Darstellung eines Kupfersalzes (Kupfervitriol) zu benutzen, woraus durch einen Ueberschuss von Kupfer das Arsen entfernt wird.

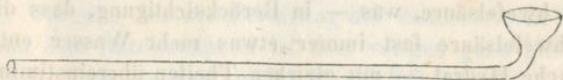
Acidum nitricum.

(*Spiritus nitri, Salpetersäure, Scheidewasser, Salpetergeist.*)

Formel der concentrirtesten: $\text{NO}_5 + \text{HO}$.

Formel der concentrirten: $\text{NO}_5 + 5 \text{HO}$.

Bereitung a) der concentrirtesten oder des ersten Hydrats. Diese, auch *rauchende Salpetersäure* genannt (obgleich die Eigenschaft zu rauchen ihr nicht ausschliesslich zukommt, sondern der folgenden (b) auch angehört) wird am besten aus dem Kalisalpeter destillirt. In eine Glasretorte gebe man 12 Theile gepulverten (gekörnten) Kalisalpeter, setze dieselbe in eine Sandkapelle, giesse 12 Theile conc. Schwefelsäure hinzu, und destillire, bei gegen das Ende verstärktem Feuer, so lange in eine geräumige gut abzukühlende Vorlage, bis keine Säure mehr aus dem Retortenhalse abtropft. Das Ende der Arbeit erkennt man auch daran, dass der Inhalt der Retorte ruhig fliesst. Die Retorte braucht zu diesem Behufe nicht tubulirt zu seyn; damit aber der Hals derselben beim Hineingiesen der Schwefelsäure nicht verunreinigt werde, giesse man die Säure vermittelst eines langhalsigen, aber rechtwinklig gebogenen Trichters



ein. Die Vorlage wird nicht festlutirt, sondern so weit vorge-schoben, dass die Mündung ihres Halses dicht um den Hals der Retorte schliesst, weil erstens die Flüchtigkeit der Salpetersäure nicht so gross ist, dass dadurch ein erheblicher Verlust entsteht, und zweitens einer kleinen Portion Dämpfe der Ausgang nicht verwehrt werden kann, welche dann doch jede Verkittung zer-fressen würden. Die Mündung des Retortenhalses reiche am bes-ten bis fast in die Mitte des Bauches der Vorlage. — Das De-stillat wiegt gegen $7\frac{1}{4}$ Theile.

Der Natronsalpeter (Chilialpeter) eignet sich nicht so gut zur Bereitung des ersten Hydrats der Salpetersäure, weil das Gemisch sehr stark aufschäumt, so dass, um nur kleine Mengen zu gewinnen, sehr geräumige Gefässe angewandt werden müssen, während der Kalialpeter sich ganz ruhig zersetzt.

b) *der concentrirten oder des zweiten Hydrats.* Hiezu bedient man sich zweckmässig des billigern Natronsalpeters. 10½ Theile dieses Salzes, sowie es im Handel vorkommt, werden, nachdem die zusammengebackenen Klumpen zwischen den Händen zerdrückt und die meistens eingemengten Holzstückchen, Saamen u. dgl. entfernt sind, in einer Retorte mit einem Gemisch aus 12 Theilen conc. Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser übergossen und, wie unter a) angegeben, aus dem Sandbade destillirt. Die Zersetzung erfolgt unter unbedeutendem Aufschäumen. Die Ausbeute beträgt 11 Theile, d. h. ein wenig mehr als der angewandte Salpeter.

Da bei dieser Destillation die stärkste Säure zuerst kommt, so kann man, um sie besonders zu gewinnen, die Vorlage wechseln, wenn etwa das erste Drittel übergegangen ist.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass man durch Verdünnen der nach den eben gegebenen Vorschriften bereiteten Säuren mit Wasser, Säuren von beliebiger Stärke erhalten kann.

Vorgang. Der Kalialpeter besteht aus gleichem Mischungsverhältniss Kali und Salpetersäure ohne Wasser = $\text{KO} + \text{NO}_5$. Gleich dem Kochsalz und aus denselben Gründen (s. Salzsäure) wird er in der Hitze des Sandbades nur durch 2 M.-G. Schwefelsäure vollständig zerlegt:

1 M.-G. $\text{KO} + \text{NO}_5$ und 2 M.-G. $\text{SO}_3 + \text{HO}$ bilden
1 M.-G. $(\text{KO} + \text{SO}_3) + (\text{HO} + \text{SO}_3)$ und 1 M.-G. $\text{NO}_5 + \text{HO}$.

1267 Theile Kalialpeter bedürfen also 1226 Theile conc. (engl.) Schwefelsäure, was — in Berücksichtigung, dass die käufliche Schwefelsäure fast immer etwas mehr Wasser enthält als das einfache Hydrat — mit gleichen Theilen übereinstimmt. Dieser grössere Wassergehalt ist aber auch zugleich Ursache, dass das Destillat, welches von 12 Theilen Salpeter kaum 7½ Theil betragen sollte, wenigstens 7¾ Theile wiegt. Besonders zu Anfang der Destillation und gegen das Ende derselben entwickeln sich dicke braungelbe Dämpfe, welche zum Theil entweichen, grösstentheils aber von dem übrigen Destillate aufgenommen werden und dasselbe gelb färben. Sie rühren her von der Zersetzung eines Theils Salpetersäure, und verdanken ihre Entstehung in beiden Fällen ein und derselben Ursache. Zu Anfange nemlich,

wo noch viel freie Schwefelsäure und erst wenig Salpetersäure vorhanden ist, überwiegt die wasseranziehende Kraft der erstern die der letztern, die Salpetersäure kann aber ohne Wasser nicht bestehen, sondern zerfällt, sobald es ihr genommen wird oder sie, beim Austritt aus einer Verbindung, sich nicht damit vereinigen kann, in braugelbe Dämpfe von Untersalpetersäure (NO_2) und in Sauerstoffgas. Was Anfangs die Schwefelsäure, das bewirkt gegen das Ende der Destillation das saure schwefelsaure Natron.

Das in der Retorte befindliche saure schwefelsaure Kali wird entweder als solches verwendet, oder mit Potasche zu neutralem schwefelsaurem Kali gesättigt.

Warum sich der Natronsalpeter schwieriger als der Kalisalpeter durch conc. Schwefelsäure zerlegen lässt, hat folgenden Grund. Das doppeltchwefelsaure Kali ($\text{K}_2\text{O} + \text{SO}_3$, $\text{HO} + \text{SO}_3$) nimmt beim Krystallisiren kein Wasser auf, das doppeltchwefelsaure Natron ($\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3$, $\text{HO} + \text{SO}_3$) dagegen verbindet sich mit 3 M.-G. Krystallwasser. Sobald sich bei der Destillation des Natronsalpeters mit conc. Schwefelsäure etwas doppeltchwefelsaures Natron gebildet hat, so sucht dieses der ausgeschiedenen (wasserhaltigen) Salpetersäure, wie auch der noch vorhandenen freien Schwefelsäure Wasser zu entziehen und es zu binden, wodurch ein gewisser Grad von Trockenheit in der Masse entsteht. Diese letztere wird sich also, da die Einwirkung der Schwefelsäure und die Entwicklung von mehr oder weniger zerlegter Salpetersäure ununterbrochen, wenn gleich langsamer fort dauern, durch die Expansion der letztern aufblähen, und erst eine anhaltend starke Hitze ist im Stande, die Verwandtschaft des doppeltchwefelsauren Natrons zum Wasser so zu schwächen, dass endlich doch eine völlige Zerlegung des Natronsalpeters erfolgt.

Der *Vorgang bei der Bereitung der concentrirten Salpetersäure* aus dem Natronsalpeter ist dem vorigen ganz gleich.

1 M.-G. $\text{NaO} + \text{NO}_5$ und 2 M.-G. $\text{SO}_3 + \text{HO}$ bilden:
1 M.-G. ($\text{NaO} + \text{SO}_3$, $\text{HO} + \text{SO}_3$) und 1 M.-G. $\text{NO}_5 + \text{HO}$.

1068 Theile salpetersaures Natron bedürfen also 1226 Theile Schwefelsäure-Hydrat, oder $10\frac{1}{2}$ Theile des erstern 12 Theile der letztern. Was der käuflichen Schwefelsäure an Concentration abgeht, wird durch das dem Salze anhängende hygroskopische Wasser so ziemlich compensirt. Die zum Verdünnen der Schwefelsäure noch hinzugefügten 3 Theile Wasser betragen ohngefähr so viel, als das doppeltchwefelsaure Natron zum Krystallisiren bedarf, d. h. 3 M.-G.; dadurch wird die gegenseitige Reaction

befördert und das Gemisch in der Retorte gehörig flüssig erhalten, und diess ist, wie auch schon oben erklärt, der Grund, warum der Natronsalpeter mit einer so weit verdünnten Säure leichter zu destilliren ist. Das Destillat ist daher, weil dieses absichtlich zugesetzte Wasser doch zuletzt auch mit übergeht, nicht das erste Hydrat ($\text{NO}_5 + \text{HO}$), sondern — mit Berücksichtigung des hygroskopischen Wassers vom Natronsalpeter und des mehr als 1 M.-G. betragenden Wassers der Schwefelsäure (s. den Artikel „Schwefelsäure“) — das zweite Hydrat ($\text{NO}_5 + 5\text{HO}$), und wiegt 11 Theile, worin $7\frac{1}{3}$ Th. des ersten Hydrats enthalten sind. Man sieht also, dass sich bei Anwendung des Natronsalpeters zu dem billigern Preise dieses Salzes noch der vortheilhafte Umstand gesellt, einer grössern Ausbeute versichert zu seyn, denn $10\frac{1}{2}$ Theile käuflicher Natronsalpeter liefern ja ebensoviele Säure als 12 Theile des besten Kalisalpeters.

Das von der Destillation des Natronsalpeters rückständige doppelschwefelsaure Natron wird, wie es in dem Artikel „Salzsäure“ angegeben ist, auf Glaubersalz verwendet.

Prüfung. Das erste Hydrat der Salpetersäure bildet (wegen beigemischter Untersalpetersäure) eine dunkelgoldgelbe, an der Luft gelbe Dämpfe ausstossende, Flüssigkeit von 1,52 spec. Gewicht; die mit der käuflichen conc. Schwefelsäure dargestellte Säure ist aber selten dichter als 1,50. Das zweite Hydrat ist ebenfalls (wegen beigemischter Untersalpetersäure) gewöhnlich gelblich gefärbt, raucht gleichfalls an der Luft und besitzt ein spec. Gewicht von 1,41. Durch Aufkochen wird die Untersalpetersäure ausgetrieben, beide Säuren sind dann farblos, und bilden in Berührung mit der Luft *weisse* Dämpfe. Dieses Dampfen beruht auf der grossen Begierde der Säuren, noch mehr Wasser anzuziehen; sobald sie dasselbe als Dunst (in der Luft) antreffen, verdichten sie ihn, sich damit vereinigend, zu feinen Bläschen; der Dampf ist also eine Verbindung der Säure mit Wasser in Form feiner Bläschen. Die farblose Säure riecht schwach eigenthümlich, aber die gefärbte erstickend scharf, schmeckt sehr sauer, zerstört organische, besonders thierische Stoffe leicht und färbt sie gelb, und verflüchtigt sich in der Hitze vollständig. Ausser der Untersalpetersäure kann sie als Verunreinigungen enthalten: Chlor, Schwefelsäure, Jod. Die Untersalpetersäure erkennt man, wie schon angegeben, an der gelblichen Farbe der Säure, und an den gelben Dämpfen, welche sie beim Erhitzen ausstösst. Ferner daran, dass durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung erzeugt wird; indem nemlich die Untersalpetersäure den Wasser-

stoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser oxydirt, scheidet sich der Schwefel aus. — Die Schwefelsäure, welche durch Ueberspritzen der Masse in der Retorte oder durch sonstige Unvorsichtigkeit beim Arbeiten in die Salpetersäure gelangt, entdeckt eine Auflösung von salpetersaurem Baryt in der mit 4 Theilen Wasser verdünnten Säure an dem weissen Niederschlage. Die Säure muss deshalb mit Wasser verdünnt werden, weil sie im conc. Zustande der Auflösung des salpetersauren Baryts das Wasser entziehen, und *letzteren* niederschlagen würde, wenn auch keine Schwefelsäure vorhanden wäre. Chlor rührt von einem Gehalte des Salpeters an Chlorkalium oder Chlornatrium her; diese beiden Chlormetalle geben durch die Einwirkung der Schwefelsäure und Zersetzung des Wassers (s. Salzsäure) ihr Chlor als Chlorwasserstoff aus, *letztern* wird aber in Berührung mit Salpetersäure der Wasserstoff entzogen, wodurch salpetrige Säure, Wasser und freies Chlor entstehen. Salpetersaures Silber entdeckt das Chlor an dem bekannten weissen käsigen, in Ammoniak löslichem Niederschlage. — Jod kommt als jodsaures Natron und Jodnatrium, zuweilen im Chilialpeter vor. Bei der Destillation dieses Salpeters treten also Salpetersäure, Jodsäure und Jodwasserstoffsäure auf, die beiden letztern Säuren bilden durch gegenseitige Zersetzung Wasser und Jod,

1 M.-G. JO_5 und 5 M.-G. HJ bilden

5 M.-G. HO und 6 M.-G. J,

welches theils durch die Salpetersäure wieder zu Jodsäure oxydirt wird und zurückbleibt, theils frei übergeht. Die jodhaltige, bräunlich gefärbte Salpetersäure entfärbt sich durch längeres Stehen, indem das freie Jod nach und nach von der Salpetersäure zu Jodsäure oxydirt wird; diese Oxydation geht jedoch sehr langsam von Statten, daher man in einer solchen Säure fast immer noch freies Jod wird nachweisen können, was wie beim Chlor mit salpetersaurem Silber geschieht, welches dann aber einen blassgelben, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag erzeugt. Da aber eine solche jodhaltige Säure in der Regel auch durch Chlor verunreinigt ist, so überzeugt man sich kürzer und augenfälliger von der Gegenwart des freien Jods dadurch, dass man die Säure mit der dreifachen Menge Wassers verdünnt und etwas Stärkekleister hinzufügt, wo dann nach kurzer Zeit eine mehr oder weniger blaue Färbung — Bildung von Jodstärkmehl — eintreten wird. Tritt die Reaction mit Stärkekleister nicht ein, so kann das Jod als *Jodsäure* vorhanden seyn. Um diess zu entscheiden, setzt man derselben Probe unter beständigem Umrühren

tropfenweise schweflige Säure hinzu; es wird sich dann, im bejahenden Falle, nach einem gewissen Zusatze eine blaue oder violette Färbung zeigen. Die schweflige Säure reducirt nemlich die Jodsäure zu Jod, und verwandelt sich selbst in Schwefelsäure:

1 M.-G. JO_5 und 5 M.-G. SO_2 bilden:

1 M.-G. J und 5 M.-G. SO_3 .

Die schweflige Säure muss deshalb sehr vorsichtig hinzugefügt werden, weil ein Ueberschuss davon die blaue Färbung wieder zerstört.

Reinigung. Durch Aufkochen der Salpetersäure werden die Untersalpetersäure, das Chlor und das *freie* Jod ausgetrieben, Schwefelsäure und Jodsäure bleiben zurück. Um auch die beiden letztern Säuren zu entfernen, versetzt man die Salpetersäure vor dem Aufkochen mit 1–2 Loth reinem Salpeter, wechselt nach Austreibung jener drei die Vorlage, und destillirt bis auf wenige Unzen Rückstand. — Will man jedoch bei der Reinigung der Salpetersäure keinen Verlust an Salpetersäure erleiden, so setze man ihr so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silber zu, als dadurch eine Trübung entsteht, hierauf etwas reinen Salpeter und saures chromsaures Kali, und rectificire bis auf wenige Unzen Rückstand. Jod und Chlor treten dabei an das Silber, Schwefelsäure und Jodsäure an das Kali des Salpeters und das zweite Mischungsgewicht der Chromsäure im chromsauren Kali oxydirt die Untersalpetersäure zu Salpetersäure, welche letztere an das aus der Chromsäure, durch Abgabe von Sauerstoff, gebildete Chromoxyd tritt. Alle diese neuentstandenen Verbindungen bleiben natürlich im Rückstande. Um das darin befindliche Silber wieder zu gewinnen, schüttelt man ihn, wegen noch vorhandenen beim Präcipitiren im Ueberschuss zugesetzten Silbernitrats, mit etwas Salzsäure, wäscht das Chlor- und Jodsilber mit Wasser aus, trocknet es, reibt es mit seinem gleichen Gewichte kohlen-sauren Kali's zusammen, und glüht das Gemenge in einem hessischen Schmelztiegel $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Dabei tritt das Chlor und Jod an das Kalium, der Sauerstoff des Kalis und die Kohlen-säure entweichen, und das Silber scheidet sich metallisch aus. Man braucht zu dieser Reduction nur mässige Glühhitze anzuwenden, und erhält dann das Silber durch Behandeln mit Wasser, welches das Chlorkalium auszieht, als eine graue poröse, beim Reiben metallischglänzende Masse. Oder man bewerkstelligt die Reduction auf die bei „Argent. pur.“ später anzugebende Weise mittelst metallischem Eisen.

Salpetersaures Bleioxyd sowie salpetersaures Kali können

das salpetersaure Silberoxyd zum Behufe der Bindung des Chlors (oder Jods) bei der Destillation nicht ersetzen.

Endlich halte ich nicht für überflüssig, noch die Bemerkung hinzuzufügen, dass man sich zur Reinigung der Salpetersäure vom Chlor keiner Retorte bedienen darf, in welcher schon einmal Salzsäure destillirt worden ist; denn selbst bei dem sorgfältigsten Ausspülen einer solchen Retorte bleiben Spuren von Salzsäure in den Poren des Glases, welche von den Dämpfen der Salpetersäure ausgetrieben werden und letztere neuerdings verunreinigen.

Acidum oxalicum.

(Kleesäure, Sauerkleesäure.)

Formel: $C_2O_3 + HO + 2 Aq.$

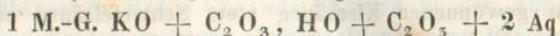
Bereitung. a) *Aus dem Sauerkleesalze.* 3 Theile Sauerkleesalz werden in einer geräumigen porcellanenen Schaaale mit 12 Theilen destillirtem Wasser erwärmt und darauf so lange kohlen-saures Kali in kleinen Portionen hinzugegeben, als noch ein Aufbrausen stattfindet, wozu man gegen $2\frac{2}{3}$ Theile gebraucht. Nun setzt man der neutralen, noch warmen Lauge unter Umrühren so lange zerriebenen Bleizucker hinzu, bis eine abfiltrirte Probe durch Bleizuckerlösung keine Trübung mehr erleidet; 9 Theile reichen gewöhnlich aus. Hierauf giebt man den ganzen Inhalt der Schaaale in einen grossen steinernen Hafen, verdünnt noch so weit mit Wasser, dass der Hafen voll wird, lässt 24 Stunden stehen, zieht die über dem weissen Niederschlage stehende wasserklare Flüssigkeit mit einem Heber ab und bewahrt sie zu essigsauerm Kali auf; den Niederschlag aber behandelt man durch Aufgiessen, Absetzenlassen und Dekantiren so lange mit destillirtem Wasser, bis eine Probe des letztern beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt, sammelt ihn auf einem leinenen Colatorium und trocknet ihn in gelinder Wärme. Sein Gewicht beträgt $6\frac{1}{2}$ Theile oder zuweilen auch etwas mehr. 6 Theile dieses trockenen oxalsauern Bleioxyds werden nach und nach in ein Gemisch von 2 Theilen conc. Schwefelsäure und 18 Theilen Wasser, welches sich in einem ins Sandbad eingesetzten porcellanenen oder bleiernem Geschirr befindet, eingetragen, der Brei unter fleissigem Umrühren und

Erneuern des verdunsteten Wassers 24 Stunden lang digerirt, die überstehende Flüssigkeit dekantirt, der weisse Satz noch 3—4 mal mit destillirtem Wasser, ohne weitere Erwärmung, behandelt, endlich der Niederschlag auf ein Seihetuch gegeben, sämtliche Flüssigkeiten in einem porcellanenen oder bleiernen Gefässe abgeraucht und krystallisirt. Durch Verdunsten der Mutterlauge erhält man noch mehr Krystalle; zuletzt bleibt eine bräunlich gefärbte Lauge, die beim Erhitzen einen stechend sauren Geruch verbreitet, keine Krystalle mehr liefert und daher weggegossen werden kann. Die nach einander gewonnenen Krystallisationen trocknet man auf mehrfach zusammengelegtem Papier in ganz gelinder Wärme, löst sie hierauf nochmals in ihrem fünffachen Gewichte heissen destillirten Wassers, filtrirt und krystallisirt. Die Krystalle werden abermals auf *erneuertem* Papier ausgetrocknet. Das Gewicht der so gewonnenen Oxalsäure beträgt von 3 Theilen Kleesalz $1\frac{1}{2}$ Theile oder auch ein wenig mehr. — Diese Oxalsäure enthält, selbst bei der sorgfältigsten Bereitung, stets ein wenig Kali (über 1 pC.). Der Gehalt an Kali lässt sich vermindern, wenn man 1 Theil Säure mit 4 Theilen kaltem Wasser anreibt, filtrirt, den Rückstand nicht weiter auswäscht, und das Filtrat krystallisirt. Diese letzterhaltenen Krystalle hinterlassen nach dem Glühen kaum $\frac{1}{20}$ Rückstand (kohlens. Kali). In dem Falle aber, wo eine alkalifreie Säure erfordert wird, muss man sie nach der folgenden Vorschrift darstellen.

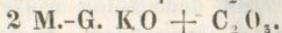
b) *Aus dem Stärkmehl.* In eine Glasretorte werden 3 Theile reines Stärkmehl, 30 Theile Wasser und 15 Theile Salpetersäure von 1,4 spec. Gewichte gegeben, die Retorte über freies Feuer oder ins Sandbad gelegt, eine Vorlage ohne Lutum angeschoben, das Gemisch zum Kochen erhitzt und so lange darin erhalten, bis gegen 40 Theile übergegangen sind. Nach dem Erkalten des Apparats wird der ganze Inhalt der Vorlage wieder in die Retorte zurückgegossen, und abermals bis auf 8 Theile Rückstand abdestillirt. Nach 24stündiger Ruhe wird man einen grossen Theil dieses Rückstandes zu langen säulenförmigen Krystallen angeschossen finden; man sammelt dieselben in einem Trichter, wäscht sie mit etwas kaltem Wasser ab, und reinigt sie vollständig von der anhängenden Salpetersäure durch Auflösen in heissem Wasser und Krystallisiren. Man bekommt nicht mehr als 1 Theil Oxalsäure.

Vorgang. a) Das Sauerklee Salz besteht aus 1 M.-G. Kali, 2 M.-G. Kleesäure und 3 M.-G. Wasser = $\text{KO} + \text{C}_2\text{O}_3$, $\text{HO} + \text{C}_2\text{O}_3$, 2 Aq. Durch den Zusatz von kohlen saurem Kali

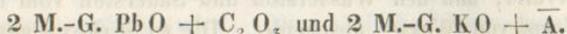
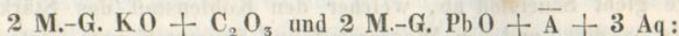
($\text{KO} + \text{CO}_2$) wird es unter Entwicklung von Kohlensäure in leichtlösliches einfaches (neutrales) kleesaures Kali verwandelt, welches vom Bleizucker ($\text{PbO} + \bar{\text{A}} + 3 \text{Aq.}$) eine vollständige Zerlegung erleidet; kleesaures Bleioxyd ($\text{PbO} + \text{C}_2\text{O}_3$) scheidet sich als ein weisses unlösliches Pulver aus, während essigsaures Kali ($\text{KO} + \bar{\text{A}}$) in der Lauge bleibt.



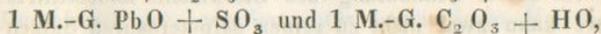
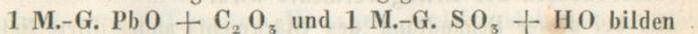
und 1 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ bilden:



ferner:



1830 Theile Sauerkleesalz erfordern also 866 Th. kohlen-saures Kali und 4740 Th. Bleizucker; man bedarf aber, wie das obige Verhältniss: 3 Th. Sauerkleesalz, $2\frac{2}{3}$ Th. kohlen-saures Kali und 9 Th. Bleizucker, beweist, viel mehr von den beiden letztern, weil das käufliche Kleesalz, ausser zweifachsaurem, auch eine gewisse Menge vierfachsaures Salz, oder mit andern Worten, mehr Kleesäure als das zweifachsaure Salz enthält, was natürlich einen grössern Gewinn an Säure gewährt. Aus demselben Grunde wiegt auch das erhaltene oxalsäure Bleioxyd, welches von 3 Theilen zweifach kleesaurem Kali 6 Theile betragen würde, immer über 6, zuweilen nahe an 7 Theile. Uebrigens muss man sich nicht wundern, wenn man einmal etwas weniger kohlen-saures Kali und Bleizucker gebrauchen sollte, denn der Gehalt an vierfachsaurem Salze im Sauerkleesalze ist nicht immer gleich gross. Um nun das kleesaure Bleioxyd zu zerlegen, bedarf man ein ihm gleiches Mischungsgewicht Schwefelsäure.



mithin auf 1846 Theile kleesaures Bleioxyd 613 Theile Schwefelsäurehydrat oder auf 6 Theile des erstern, 2 Theile des letztern, welches mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt wird, um die freiwerdende Kleesäure aufgelöst zu erhalten. Alle erhaltene Kleesäure muss wegen eines geringen Antheils anhängender Schwefelsäure umkrystallisirt werden, und ist dann, bis etwa auf den allerletzten Anschuss, vollkommen frei von Schwefelsäure.

Das als Nebenprodukt gewonnene schwefelsäure Bleioxyd kann als Malerfarbe benutzt werden, enthält aber immer noch einen kleinen Hinterhalt von oxalsäurem Bleioxyd, der sich nicht

leicht entfernen lässt, und Ursache ist, dass die Ausbeute an Kleesäure etwas geringer ausfällt, als sie der Rechnung nach sollte. Ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure vermag diesen Uebelstand nicht zu beseitigen, ebensowenig, wie ein grösserer Zusatz von oxalsaurem Bleioxyd es verhindert, dass neben der Kleesäure etwas freie Schwefelsäure bleibt, welche macht, dass der zuerst gewonnenen Kleesäure stets Schwefelsäure anhängt, von welcher sie jedoch durch einmaliges Umkrystallisiren befreit werden kann.

b) Das Stärkmehl besteht aus $C_{12}H_{10}O_{10}$, die Salpetersäure giebt Sauerstoff ab, welcher den Kohlenstoff des Stärkmehls oxydirt, und den Wasserstoff und Sauerstoff vom letztern in der Form von Wasser abscheidet. Die zu Stickoxydgas reducirte Salpetersäure zieht sogleich beim Freiwerden wieder den Sauerstoff der im Apparate befindlichen Luft an und bildet braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure, daher während der Destillation Retorte und Vorlage von braunen Dämpfen erfüllt sind. Die Reaction ist jedoch nicht so einfach, dass sich blos Kleesäure, Wasser und Stickoxydgas bilden, sondern es treten auch noch Nebenprodukte z. B. Ameisensäure auf, welche die Aufstellung einer stöchiometrischen Formel zur Erklärung des Processes nicht gestatten. Mit der überdestillirenden Salpetersäure entweicht ein flüchtiges Fett, welches sich auf dem Destillate in der Vorlage als ein weisser Rahm ablagert, und nach den Versuchen von Chevreul schon im Stärkmehl präexistirt. Durch das Zurückgiessen des Destillats in die Retorte und nochmalige Ueberziehen soll eine vollständigere Oxydation und grössere Ausbeute an Kleesäure bezweckt werden; wenigstens habe ich gefunden, dass dadurch der Ertrag vermehrt wird.

Die bei dieser Behandlung des Stärkmehls abdestillirte Salpetersäure kann zwar nicht zu reinen salpetersauren Salzen verwendet werden, ist aber doch immerhin geeignet zur Auflösung des Quecksilbers und Darstellung des rothen Quecksilberoxydes, überhaupt zu Oxydationen, wo sie nicht selbst Bestandtheil des Präparats wird.

Prüfung. Die Kleesäure bildet farblose und geruchlose schiefe rhombische Säulen oder Nadeln, welche sich in 10 Theilen kaltem und gleichen Theilen kochendem Wasser, auch in Weingeist, auflösen; die Auflösungen schmecken und reagiren stark sauer. In der Wärme verliert sie erst das Krystallwasser (2 M.-G.), und verflüchtigt sich dann unter theilweiser Zersetzung in weissen stechenden Dämpfen, ohne einen Rückstand zurück-

zulassen. Die aus dem Sauerklee Salz bereitete Säure enthält stets ein wenig Kali, welches beim Erhitzen derselben als kohlen-saures Kali zurückbleibt; die an das Kali gebundene Säure zerlegt sich nemlich in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welches letztere entweicht:

1 M.-G. KO + C₂O₅ bilden: 1 M.-G. KO + CO₂ und CO.

Anhängende Schwefelsäure wird in der Auflösung der Kleesäure an dem weissen, durch salpetersauren Baryt entstehenden und in Salpetersäure unlöslichen Niederschlage von schwefelsaurem Baryt erkannt. Anhängende Salpetersäure verräth sich entweder schon durch den Geruch, oder dadurch, dass Indigosolution von einer Auflösung der Kleesäure, besonders beim Erwärmen, entfärbt wird. Die käufliche Säure kommt auch eisenhaltig vor, in welchem Falle, nach Uebersättigung mit Ammoniak, durch Schwefelammonium ein schwarzer, durch Gerbesäure ein violetter Niederschlag entsteht. Eine Verunreinigung mit Blei ist nicht zu befürchten, weil diess mit der Kleesäure eine, selbst in Kleesäure unlösliche Verbindung eingeht.

Acidum phosphoricum.

(Phosphorsäure.)

Formel der geschmolzenen: P₂O₅ + HO.

Formel der flüssigen: P₂O₅ + xHO.

Bereitung. a) *Der geschmolzenen* (Acidum phosphoricum glaciale). In ein Gemisch von 5 Theilen conc. Schwefelsäure und 25 Theilen Wasser, welches sich in einem bleiernen Kessel befindet, werden unter beständigem Umrühren mit einem porcellanen Spatel 6 Theile weissgebrannte und gepulverte Knochen nach und nach eingetragen; hierauf setzt man den Kessel über Feuer und unterhält dasselbe unter fleissigem Durcharbeiten des Breies und Ersetzen des verdunsteten Wassers einen ganzen Tag lang. Die Masse wird nun mit noch ebensoviel Wasser, als man zum Verdünnen der Schwefelsäure genommen, verdünnt, auf einen Spitzbeutel gegeben, das Durchgelaufene so lange zurückgegossen, bis es klar läuft; nachdem die Masse möglichst vollständig abgetropft ist, der Rückstand noch zweimal mit 40 Theilen Wasser vermengt und kolirt, und sämtliche Flüssigkeiten in dem bleiernen Kessel bis auf

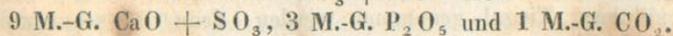
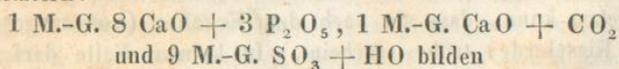
ohngefähr 12 Theile abgeraucht. Nach 24stündiger Ruhe findet man die im Kessel befindliche Lauge von seidenglänzenden feinkrystallinischen Massen durchwebt; diese trennt man durch Leinwand von der Flüssigkeit, verdünnt letztere wieder mit 24 Theilen Wasser und setzt so lange ätzenden Ammoniakliquor hinzu, als noch dadurch ein Niederschlag entsteht. 8 Theile eines Liquors von 0,960 spec. Gew. werden dazu ausreichen. Die ammoniakalische Lauge wird von dem weissen Niederschlage durch Absetzenlassen und Filtriren getrennt, in einem bleiernen Kessel bis zum Syrup, und dieser in einer porcellanenen Schaal zur Trockne verdunstet, die graubräunlich gefärbte Salzmasse nach und nach in einem rothglühenden hessischen oder besser platinenen Tiegel getragen, bei mässigem Feuer so lange geglüheth, bis sich kein Geruch nach Ammoniak mehr entbindet, und endlich die flüssige Masse auf ein Blech von Messing oder eine glatte (vorher erwärmte) Steinplatte in dünne Streifen, nach Art des Gerstenzuckers, ausgegossen. Sobald die Streifen so weit verdickt sind, dass sie sich von der Platte trennen lassen, müssen sie abgezogen und etwas gedreht werden; unterlässt man diess, so hängen sie sich so fest an, dass man sie, nach vollständigem Erhärten, nur mit vieler Mühe und stückweise abzulösen vermag. Wenn die Stangen beim Biegen nicht mehr nachgeben, sondern wie Glas zerbrechen, werden sie sogleich in ein trocknes Glas gethan und gut verschlossen. — Die Ausbeute beträgt etwas über 1 Theil.

b) *Der flüssigen reinen* (Acidum phosphoricum purum liquidum). 12 Theile Salpetersäure werden in eine Retorte gegossen, welche so geräumig seyn muss, dass sie nur zum dritten Theile von der Säure erfüllt wird, 1 Theil Phosphor in ganzen Stücken hinzugefügt, eine Vorlage ohne Lutum angebracht, und die Retorte über freiem Feuer oder im Sandbade so lange erhitzt, bis aller Phosphor verschwunden ist. Die Feuerung muss sehr vorsichtig geleitet werden; sobald gelbe Dämpfe in der Retorte erscheinen, darf das Feuer nur sehr schwach seyn, denn durch die Reaction der Salpetersäure auf den Phosphor entsteht schon eine beträchtliche Wärme, und würde man diese von Aussen stark unterstützen, so wird der Phosphor zum Theil auf die Oberfläche der Säure getrieben, geräth hier in Brand und kann leicht eine Sprengung der Retorte herbeiführen. Ein anderer Uebelstand des zu starken Erhitzens besteht darin, dass mit den gelben Dämpfen Phosphor in ganzen Stücken in die Vorlage übergeht, und man genöthigt ist, um einem bedeutenden Verluste

an Phosphorsäure zu entgehen, das Destillat wieder zurückzugießen. Gänzlich lässt sich das Uebergehen von Phosphor (und phosphoriger Säure) nicht leicht vermeiden, aber doch bei gehöriger Vorsicht auf ein Minimum zurückführen. Sobald in der Retorte kein Phosphor mehr sichtbar ist, lässt man erkalten, giesst den Inhalt derselben in eine porcellanene oder besser platinene Schale, erhitzt unter beständigem Umrühren mit einem gläsernen oder besser platinenen Stabe so lange, bis sich keine sauren Dämpfe mehr entbinden, und verdünnt den nach dem Erkalten syrupsdicken Rückstand mit so viel destillirtem Wasser, dass das Ganze zehnmal mehr wiegt als Phosphor in Arbeit genommen wurde.

Die in den Apotheken meistens befolgte Methode, den Phosphor in kleinen Stückchen in kochende Salpetersäure zu werfen, ist nicht nur sehr zeitraubend, sondern auch mit bedeutendem Verlust an Salpetersäure und Phosphor verbunden.

Vorgang. a) Die Knochen bestehen wesentlich aus basisch phosphorsaurem Kalk ($8 \text{ CaO} + 3 \text{ P}_2\text{O}_5$), kohlen-saurem Kalk und Leim. Durch Glühen an der Luft wird der Leim zerstört und es bleibt eine weisslichgraue Masse, die sogenannte Knochen-erde — im Durchschnitt 60—70 pCt. der angewandten Knochen — zurück. Diese Knochen-erde enthält durchschnittlich 90 pCt. basisch phosphorsaurer Kalk und 10 pCt. kohlen-sauren Kalk (mit Einschluss geringer Mengen Kochsalz, Fluorkalcium, Magnesia). Die Schwefelsäure treibt aus dieser Knochen-erde die Kohlen-säure aus und setzt gleichfalls die Phosphorsäure in Freiheit, während sie an den Kalk tritt und schwerlöslichen schwefelsauren Kalk (Gyps) bildet. Die über dem Gypse stehende Flüssigkeit ist aber keine reine Phosphorsäure, sondern saurer phosphorsaurer Kalk, indem ein gewisser Theil Kalk mit der Phosphorsäure verbunden bleibt, wenn auch Schwefelsäure in Ueberschuss vorhanden ist. Denken wir uns, wie es meistens der Fall, die weissgebrannten Knochen als eine Verbindung von gleichem M.-G. basisch phosphorsaurem Kalk und kohlen-saurem Kalk, so bedürfen wir, um allen Kalk an Schwefelsäure zu binden, 9 M.-G. der letztern:



6120 Theile Knochen würden also 5520 Theile Schwefelsäure erfordern. Weil aber, wie so eben gesagt, ein gewisser Theil Kalk stets mit der Phosphorsäure verbunden bleibt, so sind auf 6 Theile Knochen 5 Theile Säure völlig ausreichend. Die saure

Lauge enthält ausserdem eine Portion Gyps aufgelöst, welcher sich durch Abdampfen und Krystallisiren in weichen seiden-glänzenden Massen grösstentheils abscheidet, und durch Koliren getrennt wird. Um den letzten Rest von Kalk aus dem noch aufgelöst gebliebenen Gypse sowie den an die Phosphorsäure gebundenen Kalk zu entfernen, wird die abermals verdünnte Lauge mit Ammoniak niedergeschlagen. Durch diese Präcipitation erleidet man aber einen bedeutenden Verlust an Phosphorsäure, denn der Kalk fällt dabei nicht als reiner, sondern als basisch phosphorsaurer Kalk (von etwas anderer Zusammensetzung als in den Knochen, nemlich = $3 \text{ CaO} + \text{P}_2 \text{O}_5$) nieder, welcher indessen aufgehoben und wieder mit Schwefelsäure auf Phosphorsäure benutzt werden kann. Aetzendes Ammoniak ist bequemer zum Niederschlagen als das kohlen saure Ammoniak, und schlägt auch den Kalk vollständiger nieder als dieses. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche phosphorsaures und ein wenig schwefelsaures Ammoniak enthält, wird zur Trockne verdunstet, und das Salz zur Entfernung des Ammoniaks (und der Schwefelsäure, welche in der Glühhitze der feuerbeständigern Phosphorsäure weicht) geglüht. Das Salz darf nicht auf einmal in den Tiegel getragen werden, weil es sich ziemlich stark aufbläht. Das Schmelzgefäss ist am besten von Platin, nur darf dasselbe nicht unmittelbar zwischen die Kohlen gestellt werden, weil es von dem Alkali der letztern angegriffen wird, sondern muss in einem andern Tiegel (von Gusseisen oder Thon) stehen; der Zwischenraum zwischen dem äussern und innern Tiegel wird mit reinem Quarzsand oder mit Magnesia ausgefüllt. Auch ist das Hineinfallen von Kohlen in die glühende Masse durch ein zirkelförmig ausgeschnittenes Eisenblech, in welches der Tiegel passt, sorgfältig zu vermeiden. Die Kohlen reduciren nemlich die Phosphorsäure zu Phosphor, welcher sich mit dem Platin verbindet und den Tiegel spröde und schadhaf macht. In Ermangelung eines Tiegels von Platin bediene man sich eines hessischen; die Phosphorsäure wird aber durch Aufnahme von Kieselerde, Thonerde, Kalkerde aus demselben neuerdings verunreinigt, was so weit gehen kann, dass sie nach dem Erkalten (von ausgeschiedener Kieselerde) trübe erscheint. In keinem Falle darf aber ein silberner Tiegel genommen werden, denn die schmelzende Phosphorsäure greift ihn an und wird selbst silberhaltig. — Wegen des Verlustes an Phosphorsäure durch die Präcipitation des Kalks durch Ammoniak ist die Ausbeute nur halb so gross, als der Gehalt an Säure in der Knochenerde erwarten lässt. Billigung

verdient es aber niemals, wenn, wie es auch wohl geschieht, die saure Lauge, ohne vorgängige Abscheidung des Kalks, zur Trockne verdunstet und geglüht wird, denn dann ist das Präparat nichts als saurer phosphorsaurer Kalk.

b) Wirkt Salpetersäure in der Wärme auf Phosphor, so giebt sie Sauerstoff an denselben ab und verwandelt ihn in Phosphorsäure, während sie selbst zu Stickoxyd reducirt wird, welches beim Freiwerden der in dem Apparate befindlichen atmosphärischen Luft den Sauerstoff anzieht, zu Untersalpetersäure wird und daher die gelben Dämpfe veranlasst.

6 M.-G. P und 5 M.-G. NO_3 bilden:

3 M.-G. P_2O_5 und 5 M.-G. NO_2 ; letztere mit 10 M.-G. O:

5 M.-G. NO_4 .

Ganz so einfach ist jedoch die Reaction nicht, denn anfangs bildet sich auch phosphorige Säure (P_2O_3), von der ein Theil mit der Untersalpetersäure und nicht zerlegter Salpetersäure in die Vorlage übergeht. Erst wenn der Inhalt der Retorte, nach erfolgter Auflösung des Phosphors, weiter (bis zum Syrup) abgeraucht wird, oxydirt sich auch die phosphorige Säure durch die noch vorhandene Salpetersäure vollständig zu Phosphorsäure. Dieses darum so nothwendige Abrauchen bis zum Syrup geschieht am besten in einer Schale von Platin; in Ermangelung einer solchen bedient man sich einer porcellanenen, doch wird diese immer ein wenig angegriffen. Die beim Auflösen des Phosphors übergegangene Salpetersäure wird aufgehoben und wieder zur nächsten Bereitung der Phosphorsäure verwendet, nachdem man ihr so viel stärkste Salpetersäure hinzugefügt hat, dass ihr spec. Gewicht = 1,20 ist.

Prüfung. a) Die geschmolzene Phosphorsäure bildet ein sprödes, durchsichtiges, farbloses Glas, von sehr saurem aber nicht beissendem Geschmack. An der Luft zieht sie nach und nach Wasser an und zerfließt zu einem Syrup. In Wasser, sowie in Weingeist muss sie sehr leicht und vollständig löslich seyn. Ist sie undurchsichtig, so enthält sie viel Kiesel- und Thonerde (aus dem Tiegel) und löst sich dann nicht vollständig im Wasser. Wenn sie sich, obgleich ganz durchsichtig, in Alkohol nicht klar auflöst, so deutet diess auf Kalk oder auch auf geringe Mengen von Thon- und Kieselerde, welche alle, als phosphorsaure Verbindungen, in Alkohol unlöslich sind. Um zu entscheiden, ob Kalk allein oder mit den andern vorhanden ist, lässt man die durch Alkohol erzeugte Trübung absetzen und behandelt den Niederschlag mit Aetzkalklauge. Löst er sich voll-

ständig auf, so zeigt diess die Abwesenheit des Kalks an; bleibt aber nur ein Theil ungelöst, so kann neben dem Kalk noch Kiesel- und Thonerde seyn. Man filtrirt die alkalische Flüssigkeit ab, übersättigt sie mit Salzsäure, raucht in einer porcellanenen Schale zur Trockne ab, und löst die Masse unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in Wasser auf. Bleibt dabei ein rauh anzuführendes weisses Pulver, so ist Kieselerde vorhanden; und giebt die saure Auflösung durch Uebersättigen mit Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag, so zeigt diess die Thonerde an. Durch das Abrauchen der mit Salzsäure übersättigten Flüssigkeit zur Trockne wird nemlich die Kieselerde in den unlöslichen Zustand übergeführt; da aber hiebei auch die Thonerde zum Theil in Wasser unlöslich wird, muss der trocknen Masse etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt werden, welche die Thonerde, nicht aber die Kieselerde, wieder auflöst. Ammoniak schlägt aus dieser Auflösung die Thonerde (hier als phosphorsaure) nieder, indem die Schwefelsäure an das Ammoniak tritt. — Sollte beim Glühen nicht alle Schwefelsäure ausgetrieben worden seyn, so wird salpetersaurer Baryt in der wässrigen Lösung der Säure einen Niederschlag erzeugen. Aus derselben Ursache kann die Phosphorsäure Ammoniak enthalten; man erkennt es durch Uebersättigen mit Aetzkali an seinem eigenthümlichen Geruche. Geringe Spuren von Ammoniak können aber nicht durch den Geruch, sondern nur dadurch nachgewiesen werden, dass man über die mit Aetzkali übersättigte Phosphorsäure einen mit schwacher (nicht rauchender) Salzsäure befeuchteten Glasstab hält; es bilden sich dann durch die Vereinigung des Ammoniaks mit der Salzsäure weisse Nebel von Salmiak. Etwaige metallische Verunreinigungen, als Kupfer, Eisen, Zinn, Arsen werden, das erstere durch Ammoniak, das zweite durch Kaliumeisencyanür, das dritte durch Goldsolution (siehe Essigsäure), das vierte durch Schwefelwasserstoff (siehe Salzsäure) erkannt. Unter diesen Metallen verdient das Arsen, (die arsenige Säure) womit jetzt so häufig die Phosphorsäure verunreinigt ist und welches von der Anwendung arsenhaltiger Schwefelsäure herrührt, ganz besondere Aufmerksamkeit. Um das Arsen zu erkennen, genügt es nicht, die Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, denn dieses wird, selbst wenn der Arsengehalt bedeutend ist, niemals sogleich einen gelben Niederschlag erzeugen; sondern man muss jenes Reagens als Gas in die Säure leiten. Aber auch dann erfolgt die gelbe Trübung nicht sogleich. Entsteht dadurch ein schwarzer oder brau-

ner Niederschlag (von Kupfer, Zinn herrührend), so filtrirt man diesen schnell ab, leitet nochmals Gas hinein, und stellt die mit Gas gesättigte Probe leicht bedeckt 1 Tag lang bei Seite. Zeigt sich jetzt und nach gelindem Erwärmen kein gelber Niederschlag von Schwefelarsen, sondern höchstens eine schwache weissliche Trübung (von dem durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ausgeschiedenen Schwefel), so ist die Phosphorsäure frei von Arsen. Die Frage also, ob eine Phosphorsäure Arsen enthält oder nicht, kann durch Schwefelwasserstoff nie sogleich, sondern erst nach Verlauf von wenigstens 24 Stunden entschieden werden. Anders ist es mit der Marsh'schen Methode, welche schneller zum Resultate führt (s. Salzsäure).

b) Die aus dem Phosphor bereitete Säure ist eine geruch- und farblose Flüssigkeit von starkem aber angenehm saurem Geschmack und einem spec. Gewicht = 1,160, wenn sie das Zehnfache des angewandten Phosphors beträgt. Sie enthält demnach in diesem Dichtigkeitsgrade 10 pCt. Phosphor oder 23 pCt. Phosphorsäure und 77 pCt. (gegen 25 M.-G.) Wasser. Bei der Prüfung auf ihre Reinheit hat man fast dieselben Verunreinigungen, welche bei der eisigen Säure genannt sind, nemlich Kalk, Kieselerde, Thonerde, Schwefelsäure, Metalle, besonders Arsen, und ausserdem noch folgende zu berücksichtigen: Salzsäure wird an dem weissen käsigen Niederschlage durch salpetersaures Silber erkannt. Salpetersäure, wenn die Phosphorsäure nicht bis zum Syrup erhitzt war, d. h. wenn sie noch phosphorige Säure enthält, lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man die Säure in einer mit Vorlage versehenen Retorte eine Zeit lang erhitzt; es werden dann braungelbe Dämpfe im Apparate sichtbar und das Destillat schmeckt sauer und entfärbt die Indigolösung. Die braungelben Dämpfe entstehen durch Reaction der Salpetersäure auf die noch vorhandene phosphorige Säure. Enthält die Phosphorsäure hingegen keine phosphorige Säure mehr, aber doch noch Salpetersäure, so entweicht diese in weissen Dämpfen, erweist sich aber sicher im Destillate. Phosphorige Säure, entweder daher rührend, dass zu wenig Salpetersäure zur Oxydation des Phosphors angewandt, oder dass nicht bis zum Syrup erhitzt, oder eine durch Zerfliessen des Phosphors an der Luft gewonnene Säure in Gebrauch gezogen ward, entdeckt man beim Abrauchen durch den sich verbreitenden knoblauchartigen Geruch, und durch das phosphorische Funkensprühen, sobald der Rückstand dick wird. Die Lichterscheinung kommt von der unter Vermittlung des Wassers erfolgenden Zerlegung

der phosphorigen Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas, welches letztere sich von selbst entzündet.

4 M.-G. P_2O_3 und 3 M.-G. HO bilden:

3 M.-G. P_2O_5 und 1 M.-G. P_2H_3 .

Eine andere leichte Methode, die phosphorige Säure zu entdecken, besteht darin, dass man zu der Phosphorsäure eine Messerspitze voll rothes Quecksilberoxyd setzt und damit schüttelt. Die rothe Farbe des Oxyds geht bald ins Weisse und dann allmählig ins Graue über. Es bildet sich nemlich zunächst (weisses) phosphorsaures Quecksilberoxyd, bei Gegenwart von phosphoriger Säure wird dasselbe aber wieder zerlegt, indem das Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff an die phosphorige Säure abgibt, und sich metallisch (als graues Pulver) abscheidet.

Reinigung. Das jetzt so häufige Vorkommen des Arsens im Phosphor macht es zur unerlässlichen Pflicht, die Phosphorsäure, bevor sie in Gebrauch gezogen wird, auf jenes Gift zu prüfen und erforderlichen Falles davon zu befreien. Die Reinigung geschieht, wie die Prüfung, am besten mit Schwefelwasserstoffgas. Hat sich nach Sättigung der Säure mit diesem Gase und mehrtägigem Stehen ein gelber Absatz gebildet, so wird filtrirt; hiebei ist aber noch nicht immer alles Arsen beseitigt, die Säure muss neuerdings mit Schwefelwasserstoff gesättigt und hingestellt werden, und ist erst dann als rein zu betrachten, wenn nach der letzten Behandlung u. s. w. kein Schwefelarsen mehr ausgeschieden wird. Um dieses Ziel zu erreichen, war ich mitunter genöthigt, die Phosphorsäure viermal mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Der endlich überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch Verdunsten der Säure bis auf die Hälfte entfernt, diese wieder bis zum vorigen spec. Gewichte mit Wasser verdünnt und filtrirt.

Unter dem Namen „Acidum phosphoricum depuratum“ ist in einige Pharmakopöen eine Säure aufgenommen, welche durch Behandeln des durch Zerlegung der Knochen erhaltenen sauren phosphorsauren Kalks mittelst Alkohol, welcher die freie Phosphorsäure auflöst und basisch phosphorsauren Kalk zurücklässt, Filtriren, Entfernung des Alkohols durch Destillation des Filtrats, und Verdünnen der rückständigen Säure auf ein gewisses spec. Gewicht bereitet werden soll. Vollständig gereinigt wird aber auf diesem Wege das Präparat nicht, es enthält, anderer Verunreinigungen nicht zu gedenken, stets noch Kalk, und dürfte bei dem jetzigen billigen Preise des Phosphors und der Salpetersäure gänzlich in Vergessenheit kommen.

Acidum phosphoricum anhydricum.*(Wasserfreie Phosphorsäure).*Formel: P_2O_5 .

Bereitung. In die Mitte eines wenigstens 12 Zoll im Durchmesser haltenden porcellanenen Tellers stelle man eine kleine etwas tiefe porcellanene Schale, lege in diese ein nicht über 2 Drachmen wiegendes und zuvor zwischen Druckpapier getrocknetes Stück Phosphor, zünde es mittelst eines brennenden Spans an, und stürze sogleich eine Glasglocke darüber, welche gegen 10 Zoll Durchmesser hat. Der Raum in der Glasglocke füllt sich sogleich mit dichtem weissen Nebel an, durch welchen der brennende Phosphor hindurch leuchtet. Wenn kein Leuchten mehr bemerkt wird, lüftet man die Glocke ein wenig, um der äussern Luft Zutritt zu verschaffen, schliesst sie aber sogleich wieder, und setzt diess abwechselnde Lüften und Schliessen so lange fort, bis aller Phosphor verbrannt ist. Hierauf kehrt man die im Innern der Glocke und auf dem Boden des Tellers befindliche lockere schneeartige Masse mit dem Barte einer Feder schnell zusammen in ein trocknes Glas, welches sogleich luftdicht verschlossen wird. Alles, was nicht ganz locker, sondern schon zähe und teigig geworden ist, bleibt auf dem Teller zurück. Müssen mehrere Verbrennungen vorgenommen werden, so spült man nach einer jeden das in den Gefässen hängen Gebliebene mit Wasser heraus und trocknet dieselben sorgfältig ab. Die erhaltene wasserfreie Phosphorsäure wiegt gewöhnlich ebensoviel, als Phosphor in Arbeit genommen wurde.

Vorgang. Die Verbrennung des Phosphors an der Luft beruht auf einer Oxydation durch den Sauerstoff derselben; es bildet sich grösstentheils Phosphorsäure, welche in dicken weissen Dämpfen auftritt, die beim Abkühlen, gleich den Schneeflocken, niederfallen. Wegen des nicht ganz vollständigen Zutritts von Sauerstoff entsteht auch eine niedrige Oxydationsstufe, das Phosphoroxyd, welches die innere Wand des Schälchens roth auskleidet. Die lockere flockige Masse ist äusserst begierig nach Wasser, daher diejenigen Theile, welche dem Rande des Tellers am nächsten liegen, schon gleich nach Beendigung der Operation nicht mehr wasserfreie Säure, sondern Phosphorsäure-Hydrat sind, sich durch ihre zähe knetbare Beschaffenheit als solches zu erkennen geben und zurückgelassen werden müssen. Wegen

dieses doppelten Verlustes an wasserfreier Säure, nemlich durch Bildung von Phosphoroxyd und Phosphorsäure-Hydrat, beträgt die Ausbeute von 4 Theilen Phosphor, statt 9, nur 4 Theile.

Was in der Glocke, dem Schälchen und auf dem Teller hängen geblieben ist, wird mit ein wenig Wasser abgespült und auf reine Phosphorsäure benutzt. Zu diesem Zwecke setze man dem sauren Spülwasser sechsmal mehr reine Salpetersäure hinzu, als das Gewicht des verbrannten Phosphors betrug, und verfähre übrigens wie bei der Bereitung der Phosphorsäure aus dem Phosphor.

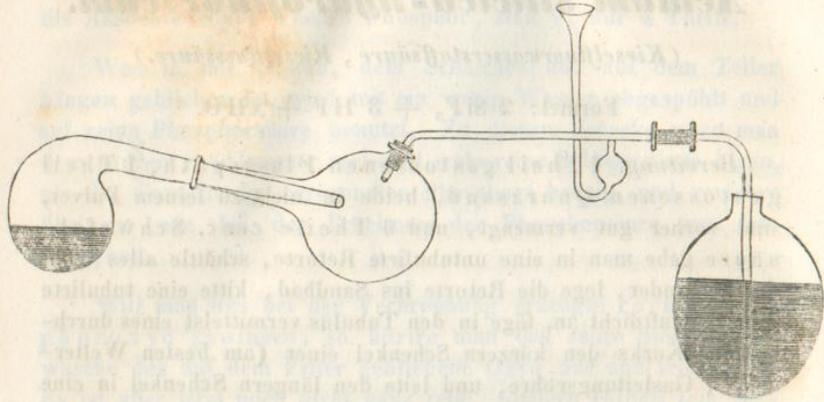
Will man das bei der Verbrennung erzeugte rothe Phosphoroxyd gewinnen, so filtrire man das saure Spülwasser, wasche das auf dem Filter gebliebene Oxid aus und trockne es. Es ist aber jetzt noch nicht ganz rein, sondern enthält fein zertheilten Phosphor eingemengt. Um letztern zu entfernen, breitet man das Oxid in einem flachen Schälchen aus und stellt dieses an einen feuchten Ort, z. B. in den Keller. Der Phosphor zieht nach und nach Sauerstoff an, bildet Phosphorsäure und phosphorige Säure, welche ihrerseits wieder Wasser binden und den Inhalt der Schaale in eine breiige Masse verwandeln. Das Phosphoroxyd, welches bei diesem Oxydationsprocesse nicht verändert wird, befreiet man endlich von den anhängenden Säuren durch Auswaschen.

Prüfung. Die wasserfreie Phosphorsäure bildet schneeweisse lockere, flüchtige Flocken, welche äusserst hygroskopisch sind, durch Aufnahme von Wasser ihre Flüchtigkeit verlieren und sich in eine zähe Masse verwandeln. Eine gelbliche Färbung deutet auf eingemengtes Phosphoroxyd. Aus arsenhaltigem Phosphor bereitet, enthält sie natürlich auch arsenige Säure, welche auf die im vorigen Artikel angegebene Weise zu entdecken ist.

Acidum silicico-hydrofluoricum.*(Kieselfluorwasserstoffsäure, Kieselflussssäure.)*Formel: $2 \text{SiF}_3 + 3 \text{HF} + x \text{HO}$.

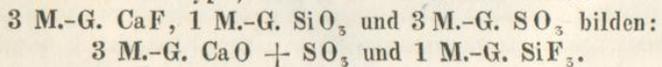
Bereitung. 1 Theil gestossenen Flussspath, 1 Theil gestossenen Quarzsand, beide in nicht zu feinem Pulver, und vorher gut vermengt, und 6 Theile conc. Schwefelsäure gebe man in eine untubulirte Retorte, schüttele alles wohl durcheinander, lege die Retorte ins Sandbad, kütte eine tubulirte Vorlage luftdicht an, füge in den Tubulus mittelst eines durchbohrten Korks den kürzern Schenkel einer (am besten Welter-schen) Gasleitungsröhre, und leite den längern Schenkel in eine unten spitz oder gewölbt zugehende Glasflasche, auf deren Boden sich eine etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht Quecksilber und darüber 4 Theile destillirtes Wasser befinden. Die Glasröhre muss in das Quecksilber, nicht in das Wasser ausmünden, überhaupt ihre innere Fläche mit dem Wasser nicht in Berührung kommen. Man würde diess am besten dadurch erreichen, dass man erst das Quecksilber in die Flasche giesst, dann die Glasröhre hineintaucht, diese, damit sie sich nicht von selbst wieder über das Quecksilber erheben kann, in dem Halse der Flasche durch einen hölzernen Keil befestigt, und nun erst das Wasser nachgiesst. Hiergegen ist aber einzuwenden, dass beim Eingiessen des Wassers auf das Quecksilber, letzteres in der Röhre weit hinaufsteigt, das Gas also zuerst einen sehr grossen Druck zu überwinden hat, um in das Wasser zu gelangen, was leicht die Sprengung des Apparates schon im Anfange des Feuerns zur Folge hätte. Man bringe daher die Glasröhre in die das Wasser und Quecksilber bereits enthaltende Flasche so tief ein, dass ihre Mündung etwa $\frac{1}{3}$ Zoll unter das Niveau des Quecksilbers reicht, und befestige sie nun erst durch den Keil. Das auf diese Weise in die Glasröhre (über das Quecksilber) gelangte Wasser wird schon von den ersten Gasblasen durch das Quecksilber hindurch dem übrigen Wasser wieder zugeführt; das immer stärker entwickelte Gas besitzt aber bereits eine solche Spannung, dass die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre weniger beträgt als ausserhalb derselben, mithin dem Durchgange des Gases

wenig Hinderniss entgegensetzt. Der fertig eingerichtete Apparat bietet folgende Ansicht dar.



Man giebt gelindes, nach und nach zu verstärkendes Kohlenfeuer, bis die Gasentwicklung beendigt ist. Das vorgeschlagene Wasser trübt sich schon im Anfange der Operation durch Ausscheidung von Kieselerde, und wird zuletzt so dick wie eine Gallerte. Gegen das Ende der Operation springt gewöhnlich die Retorte; es ist gut, so lange zu feuern, bis dieser Moment eingetreten ist, denn die Retorte würde doch in jedem Falle nicht mehr zu gebrauchen seyn, und die dicke gallertartige Beschaffenheit der Masse lässt zuletzt kaum noch den Eintritt von Gasblasen wahrnehmen. Nach dem Erkalten des Apparates wird die Gallerte auf ein dichtes leinenes Seihetuch gegeben, nachdem das meiste Flüssige abgelaufen ist, ausgepresst, mit so viel Wasser ausgewaschen, dass sämtliche Flüssigkeit wiederum 4 Theile beträgt, und diese zuletzt filtrirt.

Vorgang. Der Flussspath ist Fluorcalcium (CaF), der Quarzsand: Kieselsäure (SiO_3), beide, wie sie der Handel liefert, fast immer durch andere Körper, als Eisenoxyd und dgl. verunreinigt, was indessen für den vorliegenden Zweck von keiner Bedeutung ist. Kommt conc. Schwefelsäure mit denselben in Berührung, so findet in der Kälte keine merkliche Einwirkung statt, beim Erhitzen des Gemenges aber bildet das Fluor des Fluorkalciums mit dem Silicium der Kieselsäure ein farbloses Gas, Fluorsilicium = SiF_3 , der Sauerstoff der Kieselsäure tritt an das Calcium, und der neugebildete Kalk vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu Gyps, welcher in der Retorte bleibt.



1458 Theile Fluorcalcium erfordern also 577 Theile Kieselsäure und 1839 Theile Schwefelsäure-Hydrat: mithin schliesst obiges Verhältniss der Ingredienzien von 1, 1 und 4 Theilen einen bedeutenden Ueberschuss an Kieselsäure und Schwefelsäure ein. Kieselsäure wird darum mehr genommen, damit das Auftreten freier Fluorwasserstoffsäure, durch Reaction der Schwefelsäure auf den Flussspath allein —

1 M.-G. CaF und 1 M.-G. SO₃ + HO bilden nemlich:

1 M.-G. CaO + SO₃ und 1 M.-G. HF —

möglichst verhütet wird, und einen bedeutenden Ueberschuss an Quarzsand kann man sich, wegen seines geringen Werthes, leicht gefallen lassen. Das grosse Quantum Schwefelsäure hat bloss zum Zweck, durch Herstellung eines gewissen Flüssigkeits-Grades, die gegenseitige Berührung und Aufeinanderwirkung der Stoffe zu befördern. Eben diese Absicht kann aber durch Verdünnen der Schwefelsäure mit Wasser nicht erreicht werden, denn verdünnte Schwefelsäure ruft den in Rede stehenden Process nicht hervor, und wenn sie es auch vermöchte, so würde sich das gebildete Fluorsilicium durch das anwesende Wasser sogleich (wie ich weiter unten erklären will) zerlegen; die dadurch entstandene Kieselflussssäure könnte aber nicht als solche abdestillirt werden, denn sie besitzt die Eigenschaft, durch Abdampfen unter Vermittlung von Wasser gänzlich in Kieselerde und Fluorwasserstoffsäure (welche das Glas angreift, siehe Fluorwasserstoffsäure) zu zerfallen:

1 M.-G. 2 SiF₃ + 3 HF und 6 M.-G. HO bilden

2 M.-G. SiO₃ und 9 M.-G. HF.

Wegen des Wassergehalts der concentrirten Schwefelsäure kann aber die Zersetzung einer geringen Menge Fluorsilicium, mithin die Bildung von etwas Kieselflussssäure, in der Retorte selbst nicht vermieden werden, und Retorte, Kolben und Glasröhre erscheinen daher, durch Einwirkung der aus der Zerlegung jenes Antheils Kieselflussssäure gebildeten Fluorwasserstoffsäure, inwendig matt und angegriffen. — Sobald das Fluorsiliciumgas in das vorgeschlagene Wasser tritt, zerfällt es, durch Zerlegung des letztern, in Kieselflussssäure und Kieselerde. Um diesen Process in ganzen Zahlen auszudrücken, denken wir uns 3 M.-G. Fluorsilicium und 3 M.-G. Wasser.

3 M.-G. SiF₃ und 3 M. G. HO bilden

1 M.-G. 2 SiF₃ + 3 HF und 1 M.-G. SiO₃.

Die Kieselerde scheidet sich als gallertartiges Hydrat aus und die Kieselflussssäure bleibt in dem übrigen Wasser aufgelöst.

Damit diese Ausscheidung von Kieselerde nicht schon in der Gasleitungsröhre erfolgt, wodurch die letztere verstopft würde, lässt man das Gas aus der Röhre nicht unmittelbar ins Wasser, sondern erst durch Quecksilber streichen. Die Weltersche Röhre (s. Salzsäure) wird durch in den Trichter gegossenes Quecksilber gesperrt.

Das Quecksilber wird von der Kieselerde durch Schlemmen so gut als möglich getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; die Kieselerde ebenfalls vollständig ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen von anhängenden Theilchen Quecksilbers befreiet. Sie bildet dann ein schneeweißes, höchst lockeres Pulver.

Prüfung. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von angenehm saurem Geschmack und einem spec. Gewicht = 1,062. Von Barytsalzen wird sie sogleich getrübt; es bildet sich nemlich unlösliches Kieselfluorbaryum und die Säure des Barytsalzes wird frei, z. B.:

1 M.-G. $2 \text{SiF}_3 + 3 \text{HF}$ und 3 M.-G. $\text{BaO} + \text{NO}_5$ bilden:

1 M.-G. $3 \text{BaF} + 2 \text{SiF}_3$, 3 M.-G. HO und 3 M.-G. NO_5 .

Eine etwaige Verunreinigung durch Schwefelsäure kann daher nicht durch einen mittelst Baryt entstehenden Niederschlag nachgewiesen werden, sondern man muss sich zu diesem Zweck eines Strontiansalzes bedienen. Sie greift das Glas nicht an; wird sie aber darin erhitzt, so zerlegt sie sich, wie schon angegeben wurde, in Kieselerde und Fluorwasserstoffsäure, welche letztere dann ihre zerstörenden Wirkungen ausübt.

Acidum stibicum.

(Spiessglanzsäure, Antimonsäure; *Antimonium diaphoreticum ablutum* einiger Pharmacopöen).

Formel: $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{HO}$.

Bereitung. 4 Theile gepulvertes Spiessglanzmetall und 10 Theile salpetersaures Kali werden innig miteinander gemengt, $\frac{1}{4}$ Theil Kohlenpulver hinzugefügt und diess Gemenge löffelweise in einen rothglühenden hessischen Tiegel eingetragen. Nach beendigter Verpuffung giebt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang starke Glühhitze, lässt dann den Tiegel erkalten, pulvert die darin befindliche Masse, so weit sie abzulösen ist,

kocht sie sammt dem Tiegel (in welchem noch immer ein grosser Theil hängen geblieben) in einem porcellanenen oder bleiernen Gefässe mit Wasser, setzt so lange unter beständigem Umrühren verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis eine entschieden saure Reaction eingetreten ist (wozu 12 Theile verdünnte Säure hinreichen werden), bringt die trübe Flüssigkeit, nach Entfernung des Tiegels, in einen geräumigen irdenen Hafen, und lässt darin absetzen. Nach 24stündiger Ruhe wird die über dem Niederschlage stehende Salzlauge abgessogen, durch frisches Wasser ersetzt, und diess Auswaschen so lange wiederholt, als das Wasser noch eine saure Reaction und einen Geschmack annimmt. Zuletzt sammelt man den Niederschlag auf einem mit Druckpapier überlegten Seihtuche und trocknet ihn in gelinder Wärme aus. Sein Gewicht wird 6 Theile und darüber betragen.

Vorgang. Der Salpeter besitzt vermöge des in seiner Säure enthaltenen grossen Antheils Sauerstoff, welchen er in der Glühhitze partiell fahren lässt, die Eigenschaft, Körper, auf die er bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung ist, im glühenden Flusse zu oxydiren. Die Salpetersäure tritt dabei so viel Sauerstoff an den zu oxydirenden Stoff, das Antimon, ab, dass letzteres zu Antimonsäure = Sb_2O_5 , sie selbst aber zu salpetriger Säure wird. Die gebildete Antimonsäure zersetzt ihrerseits einen Theil des neuentstandenen salpetrigsauren Kalis, indem sie sich mit dessen Kali vereinigt und die salpetrige Säure austreibt. Die geschmolzene Masse besteht demnach wesentlich aus antimonsaurem und salpetrigsaurem Kali, wozu noch, da stets ein Ueberschuss von Salpeter genommen wird, eine veränderliche Menge salpetersaures Kali kommt. Auf folgende Weise lässt sich der Process leicht übersehen.

4 M.-G. Sb und 5 M.-G. $KO + NO_3$ bilden:

2 M.-G. Sb_2O_5 und 5 M.-G. $KO + NO_3$, und endlich:

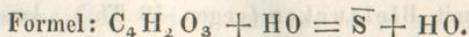
2 M.-G. $KO + Sb_2O_5$, 3 M.-G. $KO + NO_3$ und 2 M.-G. NO_3 .

Auf 3224 Theile Antimonmetall sind daher 6335 Theile oder das Doppelte salpetersaures Kali nöthig; der Ueberschuss an Salpeter in dem Verhältniss von 4: 10 Theilen darf nicht umgangen werden, denn einestheils verschafft er die Gewissheit, dass alles Antimon vollständig oxydirt ist, und andernteils dient er dazu, um die beigemengte Kohle mit zu verbrennen. Der Zweck des Zusatzes der Kohle ist kein anderer, als die Oxydation des Antimons zu befördern. Indem sie nemlich selbst verbrannt wird (verpufft), erzeugt sie momentan eine bedeutende Hitze, und zwingt dadurch gleichsam das Antimon, den ihm von

der Salpetersäure dargebotenen Sauerstoff begierig aufzunehmen. Ohne diesen Zusatz von Kohle geht die Verpuffung des Antimonmetalls mit Salpeter nur langsam von Statten. Das Gemenge darf ja nicht auf einmal in den Tiegel geschüttet werden, denn die Verpuffung tritt dann so plötzlich und allgemein ein, dass der grösste Theil aus dem Tiegel geworfen wird. Das Glühen nach der Verpuffung geschieht, um etwa noch nicht vollständig oxydirte Theile der Masse vollständig zu oxydiren. Durch die Behandlung der Masse mit verdünnter Schwefelsäure wird das antimonisaurer Kali zerlegt, das Kali tritt an die Schwefelsäure und die Antimonsäure fällt als Hydrat (mit 1 Mischungsgewicht Wasser verbunden) heraus. Gleichzeitig zerfällt auch, durch die Wirkung der Schwefelsäure, ein Theil des salpetrigen Kalis in seine Bestandtheile, die frei gewordene salpetrige Säure zieht aber augenblicklich noch Sauerstoff aus der Luft an, und verwandelt sich in Untersalpetersäure (NO_2), welche in braungelben Dämpfen entweicht. Wegen dieser nicht leicht zu hindernden Zersetzung eines grossen Antheils salpetrigen Kalis bedarf man auch mehr Schwefelsäure, als zur Trennung der Antimonsäure von ihrer Basis nöthig wäre.

Die Salzlauge, welche schwefelsaures Kali nebst ein wenig salpetersaurem und salpetrigen Kali enthält, wird durch Verdunsten und Krystallisiren auf schwefelsaures Kali benutzt.

Prüfung. Die reine Antimonsäure ist gelb; in dem Zustande, wie sie hier erhalten wird, als Hydrat, ist sie ein schneeweisses Pulver. Beim Erhitzen verliert sie erst das Wasser und wird gelb, dann 1 M.-G. Sauerstoff und stellt nun die antimonige Säure Sb_2O_4 dar, welche, wie das Hydrat der Antimonsäure, weiss aussieht. Die Antimonsäure hat weder Geruch noch Geschmack, löst sich nicht im Wasser, und nur schwierig in Salzsäure. Ihre gewöhnliche Verunreinigung besteht in Eisenoxyd, welches von eisenhaltigem Spiessglanzmetall herrührt, und dem Präparate durch verdünnte Säuren nicht entzogen werden kann. Besitzt die Antimonsäure schon als Hydrat eine gelbliche Farbe, so ist der Gehalt an Eisen bedeutend; ist nur wenig Eisen vorhanden, so kann sie als Hydrat zwar weiss seyn, bleibt aber dann nach anhaltendem Glühen beim Erkalten gelblich.

Acidum succinicum.*(Sal succini, Bernsteinsäure, Bernsteinsalz.)*

Bereitung a) der rohen, officinellen. In eine gläserne untubulirte Retorte schütte man so viel gepulverten Bernstein, dass dieselbe kaum bis zur Hälfte davon angefüllt wird, lege die Retorte ins Sandbad, umgebe sie so hoch als möglich mit Sand, füge eine geräumige Vorlage, jedoch nicht luftdicht, an, gebe mässiges Feuer und unterhalte dasselbe so lange, bis der nach und nach vollständig geschmolzene Bernstein nicht mehr aufschäumt, sondern ruhig, ohne weisse Dämpfe auszustossen, fliesst. Die Vorlage muss durch einen Strahl kalten Wassers fortwährend abgekühlt werden. Nach dem Erkalten des Apparates wird die Retorte zerschlagen, die im Halse derselben hängende krystallinische Masse abgelöst, mit destillirtem Wasser in die Vorlage gespült, und der sämmtliche Inhalt der Vorlage in ein hohes schmales Cylinderglas gebracht. Nach 1 bis 2tägiger Ruhe, oder, wenn sich die öligen Theile auf der Oberfläche angesammelt haben, nimmt man dieselben mit einem baumwollenen Dochte ab, erhitzt die darunter befindliche wässrige Schicht, nebst den etwa am Boden befindlichen krystallinischen Theilen, in einer porcellanenen Schaale, filtrirt, wenn sich alles aufgelöst hat, und lässt krystallisiren. Die über den ausgeschiedenen Krystallen stehende Mutterlauge wird noch so oft abgeraucht, als etwas daraus anschießt. Sämmtliche Krystalle trocknet man in gelinder Wärme auf mehrfach zusammengelegtem Druckpapier.

Will man den Rückstand in der Retorte nicht benutzen, so kann man die Ausbeute an Bernsteinsäure um das Doppelte vermehren, wenn man den gepulverten Bernstein, bevor er in die Retorte kommt, mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichts concentrirter, mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure in einer irdenen oder eisernen Schaale so lange erhitzt, bis er dunkelbraun geworden ist, und übrigens, wie vorhin angegeben, verfährt.

b) *Der chemischreinen.* 6 Theile rohe Bernsteinsäure reibe man in einer porcellanenen Schaale mit 36 Theilen Wasser an, setze so lange krystallisirtes kohlen-saures Natron hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht (wozu 15 — 16 Theile erforderlich sind), filtrire die Auflösung von dem

ausgeschiedenen Oele ab, setze dem Filtrate etwa 3 Theile frischgeglühte, gröblich gestossene Holzkohle hinzu, digerire damit 24 Stunden in einem Glaskolben bei gelinder Wärme, filtrire die Kohle wieder ab, präcipitire die klare Flüssigkeit vollständig mit Bleizucker (gegen 19 Th.), lasse absetzen, ziehe die überstehende Flüssigkeit (welche auf essigsaures Natron zu benutzen ist) ab, wasche den weissen Niederschlag vollständig mit Wasser aus und trockne ihn. Sein Gewicht wird fast 16 Theile betragen. Er wird fein zerrieben, mit $\frac{5}{10}$ seines Gewichts (d. h. 16 Th. Niederschlag mit $4\frac{1}{2}$ Th.) concentrirter, zuvor mit ihrer zwanzigfachen Menge Wassers verdünnter Schwefelsäure in einem porcellanenen Hafen oder bleiernen Kessel unter fleissigem Umrühren 2 Tage lang warm digerirt, darauf das Flüssige abfiltrirt, der Rückstand noch einige Male mit Wasser ausgewaschen und sämtliche Flüssigkeiten in einer porcellanenen Schaafe zur Krystallisation abgeraucht. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Lauge liefert durch weiteres Verdunsten noch mehr Säure. Zuletzt bleibt eine Mutterlauge, die fast nichts als Schwefelsäure enthält und weggegossen wird. Sämmtliche Krystalle müssen durch 1—2maliges Umkrystallisiren von der anhängenden Schwefelsäure befreit werden. Die Ausbeute beträgt $4\frac{1}{2}$ Theile.

Noch kürzer und bequemer ist folgende Methode. 6 Theile rohe Säure versetze man in einer porcellanenen Schaafe mit 3 Theilen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 9 Theilen Wasser, erhitze das Ganze im Sandbade unter beständigem Umrühren mit einem gläsernen oder porcellanenen Stabe bis zur Trockne, bringe den Rückstand in einen Glaskolben, füge 72 Theile Wasser und 3 Theile mit Salzsäure gereinigte und frischgeglühte Knochenkohle hinzu, digerire mehrere Stunden im Sandbade, filtrire noch heiss, wasche die Kohle mit heissem Wasser aus, und verdunste die Filtrate zur Krystallisation. Die Säure wird auf diesem Wege sogleich rein erhalten und beträgt ebenfalls $4\frac{1}{2}$ Th. von 6 Theilen roher.

Vorgang. a) Die Bernsteinsäure befindet sich in dem Bernstein theils frei, theils an Kalk gebunden, oder, was dasselbe ist, als saurer bernsteinsaurer Kalk. Bei der trocknen Destillation des Bernsteins wird die Säure zum Theil sublimirt; der an Kalk fester gebundene Antheil aber zerlegt sich nebst einer Portion Harz durch die Einwirkung der Hitze in verschiedene flüchtige Produkte, als: Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, von denen die gasförmigen aus dem Apparate

(der deshalb nicht luftdicht verschlossen seyn darf) entweichen, die flüssigen aber mit der Bernsteinsäure in die Vorlage übergehen. Ein genaues Bild dieser Zersetzung lässt sich kaum geben, weil der Grad und die Dauer der Hitze dabei von dem grössten Einfluss sind, und es kann nur im Allgemeinen bemerkt werden, dass sich die Elemente (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) der organischen Körper anders gruppiren. Der Rückstand in der Retorte ist das sogenannte Colophonium succini, welches zu Firnissen gebraucht wird.

Bei Anwendung der Schwefelsäure tritt diese an den Kalk, wodurch die Bernsteinsäure frei wird und ziemlich vollständig ohne Zersetzung entweichen kann. Was aber hier auf der einen Seite, durch eine vermehrte Ausbeute an Säure, gewonnen wird, geht auf der andern verloren, denn ein Theil Schwefelsäure (die im Ueberschuss angewandt werden muss) wirkt zersetzend auf das Harz, indem sie, um sich mit Wasser zu verbinden, denselben Wasserstoff und Sauerstoff entzieht und Kohlenstoff ausscheidet.

b) Beim Sättigen der rohen Bernsteinsäure mit Soda entweicht die Kohlensäure der letztern, es bildet sich leicht lösliches bernsteinsaures Natron, und das brenzliche Oel scheidet sich grösstentheils aus. Um die letzten Spuren Oeles zu entfernen, wird die Auflösung mit frischgeglühter Kohle geschüttelt, wodurch sie sogleich allen Geruch verliert und ziemlich farblos erscheint. Würde man, statt frischgeglühter, gewöhnliche Kohle anwenden, so wäre ihre Wirkung fast Null, denn ihre Poren könnten nichts mehr aufnehmen, weil sie schon mit Luft und Wasser angefüllt sind; das Glühen hat zum Zweck, dieselbe auszutreiben und die Poren zur Aufnahme des Farbe- und Riechstoffs wieder fähig zu machen. — Um die Säure vom Natron zu befreien, muss sie erst an Bleioxyd gebunden werden; bei Anwendung von essigsaurem Blei bildet sich neben dem Niederschlage von bernsteinsaurem Blei auch essigsaures Natron.

1 M.-G. $\text{Na}\bar{\text{S}}$ und 1 M.-G. $\text{Pb}\bar{\text{A}}$ bilden:

1 M.-G. $\text{Na}\bar{\text{A}}$ und 1 M.-G. $\text{Pb}\bar{\text{S}}$.

1 M.-G. = 2022 bernsteinsaures Bleioxyd bedarf 1 M.-G. = 613 Schwefelsäure-Hydrat, oder 10 Th. — 3 Theile, zur vollständigen Zerlegung.

Wird rohe Bernsteinsäure mit Salpetersäure erhitzt, so zersetzt sich das brenzliche Oel durch die Einwirkung einer Portion Sauerstoff der Salpetersäure, Untersalpetersäure entweicht und

7
Jo

im Rückstande bleibt geruchlose Bernsteinsäure, die aber noch etwas gelblich gefärbt ist. Um sie weiss zu erhalten, genügt eine einmalige Digestion ihrer Auflösung mit frischgeglühter Thierkohle; letztere muss aber vorher durch Salzsäure von allem Kalk gereinigt worden seyn, damit das Präparat nicht kalkhaltig wird. Aus demselben Grunde darf auch hier keine Holzkohle genommen werden, denn die *freie* Bernsteinsäure würde Kali und Kalk daraus ausziehen, was von der Auflösung des bernsteinsäuren Natriums nicht zu befürchten ist.

Prüfung. Die rohe (zum medicinischen Gebrauche taugliche) Bernsteinsäure bildet gelbliche, nach Bernsteinöl riechende und schmeckende blättrige und nadelförmige Krystalle, die gereinigte erscheint in weissen, geruchlosen und schwach sauer schmeckenden Prismen. Sie löst sich in 25 (nicht in 5) Theilen kalten und 2 Theilen heissen Wassers, in 3 Theilen kalten und $1\frac{1}{2}$ Th. heissen Alkohols von 80 pCt. auf; die Auflösungen reagiren sauer. In der Hitze schmilzt sie und verflüchtigt sich in weissen, Husten erregenden Dämpfen vollständig und unzersetzt; die rohe hinterlässt dabei eine Spur Kohle, welche von dem brenzlichen Oele herrührt. Bleibt ein beträchtlicherer Rückstand, so deutet diess auf fremde Beimischungen, welche absichtlich zugesetzt waren, und der verschiedensten Art seyn können, z. B. Weinsteinsäure, Citronensäure, Boraxsäure, schwefelsaures Kali, Rohrzucker, Weinstein u. s. w. Manche Beimengungen verflüchtigen sich aber auch mit der Bernsteinsäure, z. B. Kleesäure, Salmiak. Die Kleesäure erkennt man an dem weissen Niederschlage von kleesaurem Kalk, welchen salzsaurer Kalk in der Auflösung der Bernsteinsäure erzeugt. Entwickelt die Bernsteinsäure beim Zusammenreiben mit Aetzkalilauge Ammoniak, und giebt ihre Auflösung mit salpetersaurem Silber einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber, so ist Salmiak vorhanden. Anhängende Schwefelsäure und Salpetersäure, welche sich ebenfalls beim Erhitzen der Bernsteinsäure mit verflüchtigen, entdeckt man in der wässrigen Lösung, erstere durch ein Barytsalz an dem weissen unlöslichen Niederschlage von schwefelsaurem Baryt, letztere durch Indigosolution an der Zerstörung der blauen Farbe. — Bildet der Rückstand von der Sublimation der Bernsteinsäure eine voluminöse Kohle, die zerrieben und mit einer Säure übergossen nicht braust, so kann die Verfälschung mit Citronensäure, Weinsteinsäure oder Rohrzucker geschehen seyn. Erfolgt beim Uebersättigen einer Portion Bernsteinsäure mit Kalkwasser ein Niederschlag, der sich

in Salmiaklösung wieder auflöst, so zeigt diess die Weinstein-
säure an; es bildet sich nemlich weinsteinsaurer Kalk, der von
Salmiak leicht aufgenommen wird. Bringt Kalkwasser in der
Kälte keine Trübung hervor, aber dann, wenn die Probe erhitzt
wird, so ist Citronensäure vorhanden; der citronensaure
Kalk hat nemlich die Eigenschaft, in der Kälte auflöslicher zu
seyn als in der Wärme. Erleidet die Säure durch Kalkwasser
gar keine Veränderung, und ertheilt sie dem damit geschüttelten
Wasser einen süssen Geschmack, so ist Zucker zugegen. Braust
der kohlige Rückstand mit einer Säure, so war die Verfäls-
chung mit Weinstein geschehen; aus dem Weinstein hatte
sich nemlich durch das Glühen kohlen-saures Kali gebildet. Ist
der Rückstand weiss, löst er sich in Weingeist, und brennt die-
ser mit grüner Flamme, so besteht er in Boraxsäure. Löst er
sich nicht in Weingeist, sondern nur in Wasser, und erzeugt in
dieser Lösung ein Barytsalz einen starken weissen, in Säuren
unlöslichen Niederschlag, so ist er schwefelsaures Kali.

Acidum sulphuricum purum.

(*Acid. sulph. rectificatum. Reine rectificirte Schwefelsäure.*)

Formel: $2 \text{SO}_3 + 3 \text{HO}$.

Bereitung. Eine beliebige, jedoch 9 Pfunde nicht überstei-
gende, Menge nicht rauchender, concentrirter (sogenannter eng-
lischer) Schwefelsäure, (welche nur fabrikmässig dargestellt wird),
giesse man in eine mit weitem und kurzem Halse versehene, nicht
tubulirte Retorte in derjenigen Quantität, dass noch wenigstens
 $\frac{2}{3}$ des Retortenbauches leer bleiben, werfe einen dicken 6—8mal
spiralig gewundenen Platindraht in die Säure, lege die Retorte
in eine gusseiserne Kapelle auf eine dünne Lage Sand, umschütte
sie so hoch als möglich mit Sand (die Retorte muss den Raum
der Kapelle so ausfüllen, dass auch an den Seiten die Sandschicht
möglichst dünn wird), stürze eine Kuppel von Eisenblech dar-
über, füge einen recht grossen Ballon ohne alle Lutirung
an, und stecke zwischen den Hals der Retorte und den des
Ballons einen dicken Platindraht, damit nicht unmittelbar Glas
auf Glas liegt. Den so vorgerichteten Apparat erhitze man an-
fangs gelinde, nach und nach aber so stark, dass der Boden

der Kapelle glüht, während die Vorlage durch einen starken Strahl kalten Wassers beständig kalt gehalten wird. Sobald die Säure ins Kochen gekommen und etwa der sechste Theil davon übergegangen ist, wechsele man die Vorlage mit einer andern, die nun zur Aufnahme der reinen Säure dient. Die Destillation wird beendigt, wenn ohngefähr $\frac{2}{3}$ der Säure übergegangen sind. Waren alle angegebenen Bedingungen genau erfüllt, so kann man, von dem Beginn des Kochens der Säure an gerechnet, in 6 Stunden 6 Pfunde überziehen.

Vorgang. Die käufliche Schwefelsäure ist stets von mehreren Verunreinigungen begleitet, die zwar ihrer Anwendung in den meisten Fällen nicht hinderlich sind, aber doch für gewisse Zwecke beseitigt werden müssen. Hiezu dient die Destillation. Zieht man nicht mehr als $\frac{2}{3}$ ab, so bleiben fast alle fremdartige Körper im Rückstande, mit Ausnahme der etwa schon vorhandenen oder (durch Oxydation kohligter von organischen Substanzen herrührender Theile auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure) in der Hitze erst gebildet werdenden schwefligen Säure, welche noch früher entweicht als die Säure zu kochen anfängt, daher schon, sobald diess eintritt, die Vorlage gewechselt werden könnte. Mit dem Wechseln wartet man aber besser bis zu dem bezeichneten Zeitpunkte (wenn $\frac{1}{2}$ übergegangen), damit auch die reine Säure nicht von den Anfangs übergehenden wässrigern Antheilen verdünnt wird. Der in die Säure geworfene Platindraht dient, indem er die Hitze von dem Boden der Retorte schnell nach der Oberfläche der Säure leitet, zur Erzielung eines gleichmässigen Kochens; ohne diese Vorsicht würde das Kochen mehr stossweise geschehen, wodurch leicht etwas überspritzt und jedesmal plötzlich so viele Dämpfe entstehen, dass das Glas oft nicht Widerstand genug leisten kann und zerspringt. Zwischen den Hals der Retorte und Vorlage wird ein Platindraht gesteckt, um den nicht sogleich in der Vorlage verdichteten Dämpfen freien Austritt zu verschaffen, und zu verhindern, dass durch unmittelbares Aufliegen des kältern Halses der Vorlage auf dem heissen Halse der Retorte ein Zerspringen des letztern herbeigeführt werde. Dennoch tritt dieser Uebelstand zuweilen ein, und nichts Seltenes ist es, dass während der Destillation von der Mündung des Retortenhalses ein Stück Glas nach dem andern abspringt und in die Vorlage fällt, was übrigens in der Regel nicht so weit geht, dass die Arbeit desshalb unterbrochen werden muss.

Die in der Retorte rückständige Säure wird man fast immer durch einen weissen flockigen Niederschlag, welcher kein schwe-

felsaures Blei, sondern neutrales schwefelsaures Eisenoxyd ist, getrübt finden; sie wird da verwendet, wo ihre Verunreinigungen keinen Nachtheil bringen, z. B. zur Bereitung der Salpetersäure u. s. w. — Es ist nicht rathsam, die Retorte, wenn sie auch nach der ersten Destillation keine sichtbare Verletzung zeigt, zu demselben Zwecke zum zweiten Male zu gebrauchen, denn eine gewisse Mürbheit hat das Glas doch erlangt und daher ist ein Springen desselben beim zweiten Male fast unausbleiblich.

Prüfung. Die durch Destillation gereinigte Schwefelsäure ist eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit von ölarziger Consistenz und höchst saurem, ätzendem Geschmack. Ihr spec. Gew. ist, wenn die Vorlage gar nicht oder gleich beim Beginne des Kochens gewechselt wurde, immer etwas niedriger als das der in Arbeit genommenen Säure, und beträgt nicht über 1,800, weil im Anfange eine schwächere Säure übergeht und später erst die stärkere nachfolgt. Soll das reine Destillat dieselbe Dichtigkeit haben wie die käufliche conc. Säure (1,844), so darf das Wechseln der Vorlage nicht eher vorgenommen werden, bis etwa der sechste Theil der Säure übergegangen ist. Bei einem spec. Gewicht von 1,844 besteht sie aber *nicht aus gleichen Mischungsgewichten Säure und Wasser, wie man allgemein annimmt, sondern aus 2 M.-G. Säure und 3 M.-G. Wasser*, und bedarf einer Kälte von -34° C., um zu krystallisiren. War hingegen die Vorlage gar nicht oder gleich beim Beginn des Kochens gewechselt worden, so krystallisirt das Destillat schon ein paar Grade über Null zum grössten Theile. In diesem so leicht krystallisirbaren Zustande enthält die Schwefelsäure 2 M.-G. Wasser. Lässt man endlich vor dem Wechseln der Vorlage erst $\frac{1}{3} - \frac{1}{4}$ vom Inhalte der Retorte übergehen, so zeigt die nun folgende Säure gleichmässig ein spec. Gewicht von 1,852 und ist das einfache Hydrat = $\text{SO}_3 + \text{HO}$.

Die in der Schwefelsäure am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen sind folgende: Organische Stoffe, die gewöhnlich von hineingefallenem Staub herrühren; ihre Gegenwart erkennt man an der bräunlichen Farbe der Säure. Die Ursache der braunen Färbung, die bei grössern Mengen organischer Substanz bis ins Schwarze übergehen kann, ist die Abscheidung des Kohlenstoffs aus dem organischen Körper, dessen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss von Wasser von der nach Wasser begierigen Säure angezogen werden. Enthält der organische Körper nicht Sauerstoff genug, um allen Wasserstoff in Wasser zu verwandeln, so wird eine Portion Schwefelsäure in Sauerstoff und

schweflige Säure zerlegt. In der Regel tritt aber die schweflige Säure erst während der Rectification (s. oben) auf; man erkennt sie an ihrem eigenthümlichen Geruche nach brennendem Schwefel, und noch genauer an der milchigen Trübung von Schwefel, welche Schwefelwasserstoff augenblicklich in der verdünnten Säure erzeugt und die durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak nicht wieder verschwindet (s. Essigsäure). Arsenige Säure, welche durch Anwendung arsenhaltigen Schwefels in die Schwefelsäure gelangt und gegenwärtig eine der gewöhnlichsten Verunreinigungen ist, giebt sich durch den mittelst Schwefelwasserstoff entstehenden, citrongelben, in kohlensaurem Ammoniak leicht löslichen Niederschlag von Schwefelarsen kund. Die Reaction erfolgt aber fast immer erst, nachdem das Gas schon einige Zeit durch die (verdünnte) Säure gestrichen ist, daher die Probe, wenn nicht sogleich Trübung eintritt, 12—24 Stunden bei Seite gestellt werden muss. Die leisesten Spuren von Arsen entdeckt man durch Behandlung der verdünnten Säure mit Zink im Marsh'schen Apparate (s. Salzsäure). — Setzt die Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser oder noch besser mit Alkohol ein rothes Pulver ab, so ist diess Selen, welches sich gleichfalls zuweilen im Schwefel befindet, und aus diesem in die Schwefelsäure gelangt. — Erzeugt Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag oder eine braune Färbung, so deutet diess auf Bleioxyd, herrührend von den zur Darstellung der Schwefelsäure dienenden bleiernen Apparaten. Der Niederschlag erfolgt sicherer, wenn die Säure zuvor mit Ammoniak beinahe gesättigt wurde. Zinnoxid, dessen Quelle in den mit Zinn verlötheten Bleikammern zu suchen ist, erkennt man, wenn der mit Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag mit Schwefelammonium geschüttelt, letzteres wieder abfiltrirt, zur Trockne abgeraucht und der Rückstand geglüht wird, wo dann ein weisses Pulver hinterbleibt. Das Schwefelammonium löst nemlich das Schwefelzinn, mit Zurücklassung des Schwefelbleies, auf; beim Abrauchen entweicht das Auflösungsmittel, und durch Glühen an der Luft wird das rückständige Schwefelzinn in entweichende schweflige Säure und feuerbeständiges Zinnoxid verwandelt. — Eisenoxyd, von eisenhaltigen Materialien herrührend, giebt Kaliumeisencyanür in der mit Ammoniak beinahe gesättigten Säure durch einen blauen Niederschlag von Berlinerblau (s. Essigsäure) zu erkennen; auch erzeugt dann überschüssiges Ammoniak allein bräunliche Flecken von Eisenoxydhydrat. — Entsteht durch Uebersättigen mit Ammoniak ein nur wenig gefärbter Niederschlag, so kann Thonerde

zugegen seyn; um hierüber Gewissheit zu erlangen, schüttele man den Niederschlag mit Kalilauge, welche die Thonerde auflöst und das Eisenoxyd zurücklässt, filtrire, und setze zu dem Filtrat Salmiak, wodurch nach kurzer Zeit eine weisse Trübung erfolgen wird. Das Kali zersetzt nemlich den Salmiak, bildet Chlorkalium, Ammoniak entweicht und die ihres Auflösungsmittels beraubte Thonerde scheidet sich aus. Entsteht in der Schwefelsäure, nach der Behandlung mit überschüssigem Ammoniak, durch oxalsaures Ammoniak eine weisse Trübung, so deutet diess auf Kalk. — Um überhaupt zu erfahren, ob die Schwefelsäure fremdartige feuerbeständige Körper enthält, verflüchtige man etwa 1 Loth derselben in einem Platintiegel. — Endlich findet sich zuweilen in der Schwefelsäure eine Verbindung derselben mit Stickstoffoxyd, die sich schon in der Bleikammer gebildet hat und bei der Concentrirung der Säure zurückgeblieben ist. Um diese Verunreinigung zu entdecken, lege man einen Krystall Eisenvitriol in die Säure; man sieht dann nach einiger Zeit um denselben eine braune Färbung entstehen. Diese Färbung kommt von der Zersetzung der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Stickstoffoxyd, und der Absorption des letztern durch das Eisensalz. Bleibt die Probe noch länger stehen, oder erhitzt man sie, so verschwindet die Färbung grösstentheils wieder, weil nun das Eisenoxydulsalz zu Oxydsalz wird, und das Stickoxydgas entweicht.

Anmerkung. Eine Mischung von 1 Theil conc. Säure und 5 Theilen Wasser ist die verdünnte Schwefelsäure (*Acidum sulphuricum dilutum*), deren spec. Gewicht = 1,125 beträgt.

Acidum sulphurosum.

(*Spiritus sulphuris, schweflige Säure, Schwefelgeist.*)

Formel: $\text{SO}_2 + x\text{HO}$.

Bereitung. Man bediene sich hiezu desselben Apparates, welcher bei „*Acidum hydrothionicum*“ abgebildet ist. In den Kolben a gebe man 1 Theil frisch geblühte gröblich gestossene Holzkohlen und 8 Theile conc. Schwefelsäure, in die Flasche b etwas Waschwasser und in die Flasche c 36 Theile destillirtes Wasser. Den Kolben erhitzt man

am besten im Sandbade, unterhält das Feuer so lange, als noch Gasentwicklung statt findet, lüftet nach Beendigung derselben sogleich die Korkstöpsel und bewahrt den Inhalt der Flasche c, dessen Gewicht nun 40 Theile betragen wird, in einem mit Glasstöpsel zu verschliessenden Glase auf.

Vorgang. Kohle und conc. Schwefelsäure wirken in der Kälte fast gar nicht aufeinander ein; wird aber das Gemenge erhitzt, so entzieht die Kohle der Säure 1 Mischungsgewicht Sauerstoff und bildet Kohlenoxydgas, welches nebst der entstandenen schwefligen Säure entweicht.

1 M.-G. C u. 1 M.-G. SO_3 bilden: 1 M.-G. CO u. 1 M.-G. SO_2 .

76 Theile reiner Kohlenstoff bedürfen also 613 Theile Schwefelsäure-Hydrat ($\text{SO}_3 + \text{HO}$) oder 1 Th. 8 Theile. Die Holzkohle, welche angewendet wird, ist zwar kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält, ausser einigen Procenten mineralischer Stoffe, stets etwas Wasserstoff; dafür ist aber zu bedenken, dass die käufliche Schwefelsäure mehr als 1 M.-G. Wasser hat, so dass von 1 Theil Kohle auf 8 Theile dieser Säure immer noch ein Ueberschuss bleibt. Ein wenig Schwefelsäure geht auch, was sich nicht vermeiden lässt, unzerlegt über und sammelt sich in dem Waschwasser der Flasche b. Von dem mit dem schweflig-sauren Gase auftretenden Kohlenoxydgas bleibt nur ein sehr geringer Antheil bei der schwefligen Säure in der Flasche c, denn es löst sich sehr schwer in Wasser und entweicht daher fast gänzlich in die Luft.

Prüfung. Die in Wasser gelöste schweflige Säure ist eine farblose Flüssigkeit von demselben erstickenden Geruch und Geschmack, welchen der Dunst des brennenden Schwefels verursacht. Eingetauchtes Lackmuspapier wird davon gebleicht; taucht man das gebleichte Papier sogleich in Ammoniakflüssigkeit, so erscheint die blaue Farbe wieder, nicht aber, wenn das Papier längere Zeit in der schwefligen Säure verweilt hatte, denn in diesem Falle ist das Pigment zerstört. Das spec. Gewicht der nach der gegebenen Vorschrift bereiteten Säure beträgt 1,030; sie enthält in diesem Zustande $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts wasserfreie Säure. Ihre gewöhnlichste Verunreinigung, die sich nach längerem Aufbewahren durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft bildet, aber ihren meisten Anwendungen nicht schadet, ist Schwefelsäure; man entdeckt sie durch ein Barytsalz an dem in Säuren unlöslichen weissen Niederschlage.

Acidum superchloricum.*(Ueberchlorsäure, Oxydirte Chlorsäure.)*Formel: $\text{ClO}_7 + x\text{HO}$.

Bereitung. In eine gläserne Retorte, welche von den darin zu behandelnden Materialien nur zu $\frac{1}{3}$ angefüllt werden darf, gebe man 5 Theile überchlorsaures Kali (s. Kali superchloricum), 10 Theile conc. (engl.) Schwefelsäure und 2 Th. Wasser, lege die Retorte ins Sandbad, füge eine Vorlage, jedoch ohne Lutum, an, und erwärme gelinde durch untergelegte Kohlen, während der Recipient kühl gehalten wird. Bei der ersten Einwirkung der Hitze wird das Gemenge in eine klare Flüssigkeit verwandelt, dann entsteht, unter Entwicklung weisser Dämpfe, eine dickliche Salzmasse, die fortwährend schäumt und einen Geruch nach Chlor verbreitet; endlich kommt diese wieder zum ruhigen und klaren Fluss, und wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, lässt man den Apparat erkalten. Hierauf stelle man die Vorlage, deren Inhalt nahe an $3\frac{1}{2}$ Theile betragen wird, ins Sandbad, erwärme kurze Zeit bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist, schlage die darin gebliebene kleine Menge Salzsäure durch schwefelsaures Silberoxyd, von dem man auf $3\frac{1}{2}$ Unzen Destillat etwa 10 Gran bedarf, die mit übergegangene Schwefelsäure durch kohlen-sauren Baryt (gegen 3 Drachmen werden auf $3\frac{1}{2}$ Unzen Destillat ausreichen) nieder, filtrire die Niederschläge ab und wasche sie aus. Die saure Flüssigkeit nebst den Waschwässern giesse man in die vorher gereinigte Retorte, erhitze so lange gelinde (ohne dass die Flüssigkeit ins Kochen kommt) im Sandbade, bis die übergehenden Dämpfe anfangen, das Lackmuspapier zu röthen, lege dann eine Vorlage an und destillire bis beinahe zur Trockne. Wenn der grössere Theil der Säure übergegangen ist, nimmt die noch rückständige Flüssigkeit eine gelbliche Farbe an, und man bemerkt in der Nähe der Retorte abermals den Geruch nach Chlor. Das Destillat befreie man durch gelindes Erwärmen von dem anhängenden Chlor und bewahre es in einem mit Glasstöpsel versehenen Glase auf. Sein Gewicht wird nahe an $2\frac{1}{2}$ Theile betragen.

Vorgang. Wird überchlorsaures Kali mit überschüssiger Schwefelsäure erwärmt, so trennt sich die Ueberchlorsäure von dem Kali und verflüchtigt sich, und saures schwefelsaures Kali bleibt zurück.

1 M.-G. KO + ClO₇ und 2 M.-G. SO₃ + HO bilden:
 1 M.-G. KO + SO₃, HO + SO₃ und 1 M.-G. ClO₇ + HO.

1732 Theile überchlorsaures Kali würden also nur 1226 Th. Schwefelsäure-Hydrat bedürfen; allein, um alles Salz zu zerlegen, hat man einen *bedeutenden* Ueberschuss von Säure nöthig. Dabei tritt aber der nicht zu beseitigende Uebelstand ein, dass die grössere Menge (nach meinen Erfahrungen vier Fünftel) der in Freiheit gesetzten Ueberchlorsäure (offenbar wegen der hohen Temperatur, welche die Masse angenommen) in Chlor und Sauerstoff zerfällt, die grösstentheils aus dem Apparate entweichen und deshalb das Lutiren unzulässig machen. Ein kleiner Theil Chlor bleibt, nebst frei mit übergegangener Schwefelsäure, in dem Destillate; ersteres wird durch das Silbersalz, letztere durch kohlen-sauren Baryt niedergeschlagen. Es versteht sich, dass diese Fällungsmittel in nicht zu grossem Ueberschusse zugesetzt werden müssen. Die Niederschläge müssen durch Filtriren von der Ueberchlorsäure getrennt werden, denn versucht man, diess durch Destillation zu bewirken, so entsteht ein so heftiges Spritzen, dass das Destillat ganz milchig erscheint. Das Destilliren der von den Niederschlägen getrennten Säure hat theils den Zweck, das überschüssig zugesetzte Silber und den Baryt zu entfernen, welche dabei zurückbleiben, theils die durch die Waschwasser verdünnte Säure wieder zu concentriren. Zuerst geht nemlich reines Wasser über, und erst, wenn die Säure eine Dichtigkeit von 1,224 hat, verflüchtigt auch sie sich, aber nicht gleichförmig, sondern im Anfange kommt eine schwächere Säure, die rückständige Flüssigkeit concentrirt sich immer mehr, so dass sie gegen das Ende als einfaches Hydrat erscheint, welches sich in dem kältern Theile des Retortenhalses als eine dünne krystallinische Rinde anlegt. Diese Rinde verschwindet aber sehr bald von selbst wieder durch Anziehung von Wasser. Zugleich mit der grössern Concentrirung des Rückstandes erhöht sich die Temperatur desselben, und veranlasst neuerdings ein Zerfallen eines kleinen Theils Ueberchlorsäure in Chlor und Sauerstoff, daher auch dieses rectificirte Destillat nicht ganz frei von Chlor ist. Wenn man es indessen gelinde erwärmt hat, so zeigt salpetersaures Silber kaum eine Spur von Salzsäure darin an. Um die Ueberchlorsäure absolut frei von Salzsäure zu bekommen, ist es am besten, bei der Rectification die Vorlage zu wechseln, wenn etwa $\frac{2}{3}$ der Säure übergegangen sind.

Prüfung. Die nach der gegebenen Vorschrift bereitete Säure ist eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit von starkem, aber

angenehm saurem, hintennach süßlichem Geschmack. Sie röthet stark das Lackmuspapier, ohne es zu bleichen. Ihr spec. Gew. beträgt 1,224, und ihr Procentgehalt an wasserfreier Säure in diesem Concentrations-Zustande = 28. (Bei 1,120 spec. Gew. hat sie 19, und bei 1,180 spec. Gew. 24 pCt). Salpetersaures Silber sowie salpetersaurer Baryt dürfen keine Trübungen darin hervorbringen. In der Hitze muss sie sich vollständig verflüchtigen.

Acidum tannicum.

(*Tanninum, Gerbesäure, Gerbestoff.*)

Formel: $C_{13}H_5O_{12}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge feingepulverter Galläpfel wird in eine mit weiter Mündung versehene Flasche geschüttet, so viel Schwefeläther von 0,750 spec. Gew. darauf gegossen, dass, nachdem das Pulver getränkt ist, was man durch Umrühren mit einem hölzernen Stabe befördert, derselbe noch 1 Finger hoch darüber steht (wozu man $\frac{2}{3}$ vom Gewichte der Galläpfel nöthig hat), die Flasche mit Blase gut verschlossen und 2 Tage lang, unter öfterm Umschütteln des Inhalts, bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Hierauf wird der Brei auf ein dichtes, doch nicht zu feines, leinenes Seihetuch, welches über einer recht weiten Porcellanschaale ausgespannt ist, gegeben; es läuft sogleich ein klarer grünlich gelber Syrup ab, welcher eine concentrirte Auflösung der Gerbesäure ist. Zur vollständigeren Trennung derselben von dem Pulver muss das Tuch zusammengebunden und in einer hölzernen Presse so stark als möglich ausgedrückt werden. Das rückständige Pulver wird noch zweimal ebenso, jedesmal mit derselben Menge Schwefeläther behandelt, die Porcellanschaale, worin alle 3 Auszüge sich befinden, in ganz gelinde Wärme gestellt und ihr Inhalt unter Umrühren mit einem hölzernen oder porcellanenen Spatel vollkommen ausgetrocknet. Bei dem zweiten und dritten Ausziehen thut man wohl, das einmal gebrauchte Seihetuch zusammengefaltet mit in die Flasche zu legen, damit es seine Biegsamkeit behält.— Die Galläpfel sind, wenn auch anscheinend gut, doch in ihrem Gehalte an Gerbesäure sehr verschieden, wie ich gefunden habe, daher die Ausbeute nicht immer gleich ausfällt. Von 24 Theilen

Galläpfeln wechselte dieselbe in meinen Versuchen zwischen 6 und 12 Theilen.

Vorgang. Die Gerbesäure befindet sich in den Galläpfeln im freien Zustande; die vorstehend beschriebene Darstellungsmethode ist also ein blosses Ausziehen der Säure und Befreien derselben von dem Auflösungsmittel durch Verdunstung. Der Aether wird deshalb, statt des Wassers oder Weingeistes, genommen, weil er nur die reine Gerbesäure aufnimmt und die extraktiven Bestandtheile der Galläpfel nicht angreift. Der gewöhnliche officinelle (noch etwas Wasser und Weingeist enthaltende) Aether eignet sich dazu am besten, denn je reiner er ist, desto minder ist seine auflösende Kraft auf die Gerbesäure. Den angewandten Aether muss man schon verloren geben, denn die Wiedergewinnung desselben (durch Abdestilliren) würde nur schwierig zu bewerkstelligen seyn und dem Präparate leicht nachtheilig werden. Aus diesem Grunde halte ich auch ein viertes Ausziehen nicht für zweckmässig, weil der hiezu verbrauchte Aether ebenso viel kosten würde, als die geringe Menge der dabei gewonnenen Säure. Die dreimal extrahirten Galläpfel lassen sich aber noch zur Bereitung der Schreibtinte benutzen.

Prüfung. Die reine Gerbesäure bildet eingetrocknet eine harzartige, unkrystallinische Masse, welche zerrieben als ein bloss grünlichgelbes geruchloses, luftbeständiges Pulver erscheint. Sie besitzt einen höchst adstringirenden Geschmack und röthet stark das Lackmuspapier. Wasser löst sie sehr leicht auf, auch wässriger Weingeist und Aether, aber absoluter Weingeist und Aether nehmen weniger davon auf. Als flüssiges Reagens darf sie nur in geistiger, nicht in wässriger Lösung, vorrätzig gehalten werden, denn im letztern Falle zersetzt sie sich nach und nach (s. Gallussäure).

Acidum tanningenicum.

(Tanningensäure, Catechusäure, Catechin.)

Formel: $C_{15}H_5O_5 + HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge Catechu wird fein gestossen, mit dem vierfachen Gewichte kalten Wassers übergossen, 8 Tage lang damit unter fleissigem Schütteln in Berührung

gelassen, dann das Ganze in einen Trichter gegeben, dessen Ausflussröhre mit etwas Baumwolle verstopft ist, und der Rückstand so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Abgelaufene keinen Geschmack und keine Farbe mehr besitzt. Das so gereinigte Catechu wird getrocknet, zerrieben, in einer Retorte mit der achtfachen Menge Wassers gekocht, wodurch es sich auflöst, zu der kochenden Lösung so lange Bleiessig gesetzt, bis eine abfiltrirte Probe die Farbe des alten Rheinweins hat (man gebraucht beinahe so viel Bleiessig von 1,36 spec. Gew. als das gewaschene Catechu wiegt) und durch mehrere bereitstehende Filtra so heiss als möglich filtrirt. Die Rückstände auf den Filtern werden noch mit etwas kochendem Wasser abgewaschen, sämmtliche Filtrate in einem Cylinder zusammengegossen, dieser mit Blase verbunden und zum Erkalten hingestellt. Nach 24 Stunden findet man alles in einen weissen körnigen Brei verwandelt. Man bringt denselben auf ein leinenes Seihetuch, wäscht die Masse so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr bleihaltig ist (mit Schwefelwasserstoff keine schwarze Färbung mehr zeigt), drückt sie stark aus, bringt sie in eine thierische Blase, verbindet diese luftdicht und hängt sie zum Austrocknen des Inhalts an einem mässig warmen Ort. Die trockne Säure wird in ein Glas gethan und dieses sorgfältig verschlossen. Ihr Gewicht beträgt $\frac{1}{5}$ von dem des gewaschenen Catechu.

Vorgang. Das Catechu besteht der Hauptsache nach aus 2 Säuren, aus der den thierischen Leim fällenden, aber die Eisenoxydsalze nicht verändernden *Catechugerbsäure*, und der den Leim nicht fällenden, aber die Eisenoxydsalze dunkelgrün färbenden Catechusäure. Beide werden durch kaltes Wasser getrennt, in welchem sich die erstere leicht, die letztere aber fast gar nicht auflöst. Aus diesem Grunde wird das Catechu gewaschen. Die Catechusäure wird aber von kochendem Wasser in grösster Menge aufgenommen, daher sich das gewaschene Catechu beim Kochen mit Wasser bis auf einige Unreinigkeiten vollständig löst. Um die mitaufgelösten färbenden und extraktiven Körper zu entfernen, wird der Bleiessig zugesetzt, dessen Bleioxyd mit jenen unlösliche Verbindungen bildet, die man durch Filtriren trennt. Der durch Abkühlen ausgeschiedenen Säure bleibt noch eine geringe Menge essigsäures Bleioxyd anhängen, welche jedoch durch mehrmaliges Auswaschen mit kaltem Wasser vollständig entfernt werden kann, und ein nochmaliges Auflösen in heissem Wasser und Krystallisiren unnöthig macht. Die Säure besitzt nemlich

eine ausserordentliche Neigung, sich an der Luft zu zersetzen und safranartig zu färben, weshalb man mit ihrer Darstellung so rasch als möglich seyn muss; daher darf sie auch nicht an der Luft, sondern muss entweder unter der Luftpumpe oder in einer Blase getrocknet werden. Die thierische Blase gestattet dem in der noch feuchten Säure befindlichen Wasser freien Durchgang durch ihre Poren, ohne dass von Aussen die Luft hineindringen kann, und sobald alle Feuchtigkeit verdunstet ist, schliessen sich die Poren.

Prüfung. Die Tanningensäure schießt in weissen körnigen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen an, die getrocknet ein weisses, leichtes, geruchloses und süsslich schmeckendes Pulver darstellen. War bei ihrer Bereitung, namentlich beim Trocknen, die Luft nicht sorgfältig ausgeschlossen, so geht ihre Farbe ins Safranartige und Braune über. Diese Farbenveränderung beruht auf der Zersetzung der Säure; ob hierbei die Bildung 2 neuer Säuren, der *Japonsäure* = $C_{12}H_4O_4$ und *Rubinsäure* = $C_{13}H_6O_6$, welche zusammengenommen = 2 M.-G. wasserfreier Tanningensäure sind, stattfindet, bedarf noch einer näheren Untersuchung.

Die reine Säure löst sich in 3—4 Theilen kochendem Wasser, aber erst in 16000 Theilen kaltem, leicht in heissem und kaltem Alkohol, in 7 Theilen kochendem und in 120 Theilen kaltem Aether vollständig auf; die Auflösungen röthen Lackmus. Eisenoxylösungen werden davon dunkelgrün gefärbt, Leimauflösung erleidet aber keine Trübung, wie schon oben angeführt wurde. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird ihr aber, unter Abscheidung einer braungefärbten Substanz, die Eigenschaft ertheilt, den Leim zu fällen, und wegen dieses Verhaltens erhielt sie den Namen Tanningensäure (von tanninum: Gerbestoff und *γυνομαι*: werden). Ein Uebermaass von Salpetersäure zerstört sie indessen gänzlich.

Acidum tantalicum.

(*Acidum columbicum, Tantalsäure, Columbsäure.*)

Formel: Ta_2O_5 .

Bereitung. Eine beliebige Menge feingepulverten und geschlemmten Tantalits (ich bediente mich des zu Bodenmais in Bayern vorkommenden) wird mit seinem sechsfachen Ge-

wichte getrockneten zweifach schwefelsauren Natrons (oder Kalis) innig gemengt und in einem Platintiegel so lange erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst und nichts Schwärzliches mehr wahrnehmen lässt. Die Hitze muss im Anfange sehr gelinde seyn, weil das Gemenge heftig schäumt, und darf erst dann, wenn kein Steigen mehr stattfindet, bis zum Glühen des Tiegels verstärkt werden. Der geschmolzene Kuchen wird mit viel Wasser ausgekocht, der Rückstand ausgewaschen, mit etwa seinem doppelten Gewichte Königswasser warm digerirt, so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, hierauf mit dem doppelten Gewicht des angewandten Tantalits Schwefelammonium in einer verschlossenen Flasche mehrere Tage lang geschüttelt, filtrirt, gewaschen, der Inhalt des Filters wiederum mit Salzsäure gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Das letzte Auswaschen dauert ziemlich lange, darf aber nicht eher beendigt werden, bis jede Spur freier Salz- und Schwefelsäure entfernt ist. Das so gereinigte Präparat wird getrocknet, und schliesslich in einem Tiegel von Platin oder Porcellan so lange geglüht, als noch schweflige Säure (die leicht durch den Geruch erkannt werden kann) entweicht. Die so gewonnene Tantalsäure beträgt etwas mehr als die Hälfte des in Arbeit genommenen Tantalits.

Vorgang. Der Tantalit von Bodenmais besteht nach der Analyse von Vogel aus 75 Theilen Tantalsäure, 17 Th. Eisenoxydul, 5 Th. Manganoxydul und 1 Th. Zinnoxid. Beim Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Natron oder Kali entzieht das zweite Mischungsgewicht Schwefelsäure des letztern dem Mineral sein Eisen, Mangan und Zinn. Die geschmolzene Masse enthält also: neutrales und (wegen überschüssig zugesetzten doppelt-schwefelsauren Alkalis, was zur Beförderung der Zersetzung nothwendig ist) zweifachschwefelsaures Alkali, schwefelsaures Eisenoxydul (zum Theil durch den Luftzutritt in Oxydsalz übergegangen), schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Zinnoxid und freie Tantalsäure. Von diesen lösen sich durch Behandlung mit Wasser auf: das schwefelsaure Alkali, das schwefelsaure Manganoxydul und von dem schwefelsauren Eisen und Zinn der grösste Theil, während ein kleiner Theil der beiden letztern Salze, in einen unlöslichen basischern Zustand versetzt, mit der Tantalsäure zurückbleibt. Die darauf folgende Digestion mit Königswasser (s. Acidum molybdaenicum) entzieht dem Rückstande noch Eisen- und Zinnoxid, aber nicht vollständig; um daher den letzten Rest dieser Metalle zu trennen, wird das

Schwefelammonium angewandt, welches dieselben in höchste Schwefelmetalle verwandelt, von denen sich das Schwefelzinn in dem (überschüssigen) Reagens auflöst, das Schwefeleisen aber zurückbleibt und der Tantalsäure eine graue bis schwarze Farbe ertheilt. Salzsäure zerlegt dieses Schwefeleisen unter Bildung von leicht löslichem Eisenchlorür, Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Zurücklassung von Schwefel.

1 M.-G. FeS_2 und 1 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. FeCl , 1 M.-G. HS und 1 M.-G. S .

Um endlich die Tantalsäure von dem beigemengten Schwefel zu befreien, wird sie zum Glühen erhitzt.

Prüfung. Die Tantalsäure ist ein weisses, schweres, geruch- und geschmackloses, unschmelzbares Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Kalilauge. Im nicht gegliihten (Hydrat-) Zustande röthet sie feuchtes Lackmuspapier. — Ihre gewöhnlichsten Verunreinigungen sind Eisenoxyd und Kieselsäure. Ein Gehalt von Eisenoxyd ertheilt ihr eine gelbe Farbe, und ist er nur sehr gering, so färbt sie sich doch beim Uebergiessen mit Schwefelammonium grau. Kieselsäure erweist sich dadurch, dass die Tantalsäure in Phosphorsalz (phosphorsaurem Ammoniak-Natron) eingeschmolzen, nicht vollständig aufgelöst wird, sondern ein trübes Glas giebt.

Acidum tartaricum.

(*Sal essentialis Tartari, Weinstein säure.*)

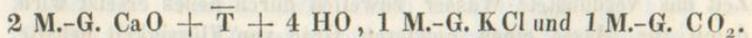
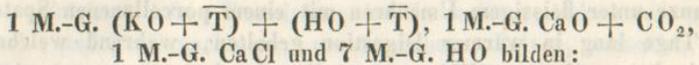
Formel: $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5 + \text{HO} = \overline{\text{T}} + \text{HO}$.

Bereitung. 12 Theile gereinigter Weinstein werden in einem bleiernen Kessel mit 60 Theilen Wasser übergossen, das Ganze unter fleissigem Umrühren (um das Anlegen des Salzes zu verhindern, wodurch das Metall leicht schmelzen würde) zum Sieden erhitzt, und nach und nach löffelweise so lange feingestossene Kreide eingetragen, als noch ein Aufbrausen stattfindet. 4 Theile Kreide werden hiezu hinreichen. Hierauf giesst man zu der trüben Lauge, ohne sie weiter zu erwärmen, eine schon bereitstehende Auflösung von 4 Theilen gegliihtem salzsaueren Kalk in 12 Theilen Wasser, leert den gesammten Inhalt des Kessels in einen irdenen Hafen oder, bei grössern Mengen, in

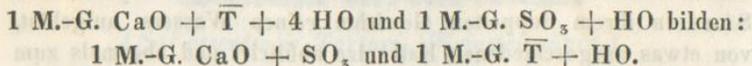
ein hölzernes Fass und lässt 2 Tage lang ruhig stehen. Die überstehende klare Lauge wird abgezapft, der pulverige Rückstand mit so viel Wasser übergossen, als die abgezapfte Lauge betrug, nach eintägiger Ruhe das Wasser abgelassen, dieselbe Operation so oft wiederholt, bis das Wasser ganz geschmacklos abläuft, der Rückstand auf einen leinenen Spitzbeutel gegeben, ausgepresst und getrocknet. Sein Gewicht beträgt gegen 16 Theile.— 16 Theile dieses wohl ausgetrockneten Rückstandes (weinsteinsaurer Kalk) werden in demselben bleiernen Kessel mit einem Gemisch von 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 54 Theilen Wasser übergossen, und das Ganze unter fleissigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel 2 Tage lang in warmer Digestion gehalten, während welcher Zeit das verdunstete Wasser zuweilen durch neues ersetzt wird, damit die Masse einen gewissen Grad von Flüssigkeit behalte. Man giebt nun die breiige Masse auf einen leinenen Spitzbeutel, presst aus, vertheilt den Rückstand wieder in frischem Wasser, colirt und wiederholt diess so oft, als das Ablaufende noch sauer schmeckt. Sämmtliche Flüssigkeiten werden in dem vorher gereinigten Kessel bis auf etwa 24 Theile verdampft, wenn es nöthig ist, colirt, in eine porcellanene Schaal geegossen, im Sandbade bei gelinder Wärme so weit abgeraucht, dass eine herausgenommene und kalt gestellte Probe grösstentheils erstarrt, und dann einige Tage lang in derselben Schaal an einem kühlen Orte gelassen. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wird von der Mutterlauge getrennt, letztere noch einmal abgeraucht, in Folge dessen noch etwas anschiessen wird, sämmtliche krystallisirte Säure in ihrem doppelten Gewichte reinen Wassers aufgelöst, von etwas ausgeschiedenem Kalksalze abfiltrirt und abermals zum Krystallisationspunkte verdunstet. Sollte die Lauge durch irgend einen Umstand (hineingefallene organische Körper etc.) sehr braun gefärbt seyn, so tröpfe man in dieselbe während des Verdunstens so lange reine Salpetersäure, bis sie nur noch blassgelb ist. Die zum zweiten Male erhaltenen Krystalle müssen, um sie von anhängender Schwefelsäure und Kalk möglichst zu befreien, noch ein- oder zweimal umkrystallisirt werden. Das Gewicht der so gereinigten Säure beträgt 8—9 Theile.

Vorgang. Der gereinigte Weinstein besteht (abgesehen von einem geringen Gehalte an Kalk) aus 1 M.-G. Kali, 2 M.-G. Weinsteinsäure und 1 M.-G. Wasser = $\text{KO} + \bar{\text{T}}$, $\text{HO} + \bar{\text{T}}$; die Kreide ist der Hauptsache nach kohlenaurer Kalk = $\text{CaO} + \text{CO}_2$. Kommen beide unter Vermittlung des Wassers und

einer angemessenen Temperatur in Berührung, so tritt das zweite Mischungsgewicht Weinsteinensäure des Weinstein an den Kalk des kohlen-sauren Kalks, und dessen Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen. Die Verbindung der Weinsteinensäure mit dem Kalke fällt als fast unlöslich zu Boden, während das entstandene neutrale weinsteinsäure Kali aufgelöst bleibt. Um aus letzterm ebenfalls die Säure zu gewinnen, muss ein Kalksalz mit stärkerem elektronegativem Faktor, als die Kohlensäure ist, angewandt werden, und hiezu dient das Chlorcalcium, welches mit dem weinsteinsäuren Kali die Bestandtheile austauschend, weinsteinsäuren Kalk und leichtlösliches Chlorkalium bildet.



2358 Theile Weinstein erfordern also der Rechnung zufolge 628 Theile kohlen-sauren Kalk und 696 Theile Chlorcalcium und liefern 3256 Theile weinsteinsäuren Kalk. Diese Gewichtsverhältnisse lassen sich aber, wegen nicht völliger Reinheit der Materialien, nie so genau einhalten; vom kohlen-sauren und salz-sauren Kalke gebraucht man auch darum stets etwas mehr, weil sie im Ueberschuss angewandt werden müssen, und am weinsteinsäuren Kalke erleidet man einigen Verlust, weil er in Wasser, und besonders solchem, welches ein Salz (wie hier das Chlorkalium) enthält, nicht ganz unlöslich ist. — Die Zerlegung des weinsteinsäuren Kalks durch Schwefelsäure beruht auf der grössern Verwandtschaft der letztern zum Kalke:



1628 Theile weinsteinsäurer Kalk bedürfen also 613 Theile Schwefelsäure-Hydrat, oder 16 Theile: 6 Theile. Das Reinigen der Lauge, wenn sie sehr gefärbt seyn sollte, durch Salpetersäure beruht darauf, dass letztere Sauerstoff an die färbenden (kohligen) Theile abgiebt, wodurch Kohlensäure und Untersalpetersäure entstehen, welche entweichen. Die Salpetersäure muss aber nur sehr vorsichtig und nicht im Ueberschuss angewandt werden, weil sich sonst leicht ein Theil der Weinsteinensäure selbst zerlegt und andere Produkte z. B. Kleesäure bildet, die dem Präparate beigemischt bleiben. Die Ausbeute aus 12 Theilen Weinstein sollte eigentlich über 9 Theile betragen; wegen des nothwendigen mehrmaligen Umkrystallisirens geht aber stets etwas Säure in die Mutterlaugen über und mithin verloren. Der Verlust

ist um so geringer und das Präparat fällt um so schöner und reiner aus, je mehr Weinstein in Arbeit genommen wird.

Das als Nebenprodukt erhaltene Chlorkalium kann durch Krystallisation gereinigt werden, hat aber wenig Werth.

Prüfung. Die Weinsteinensäure krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen und Pyramiden, welche häufig zu grossen Rinden vereinigt sind, ist luftbeständig, besitzt keinen Geruch und einen starksauren, aber nicht ätzenden Geschmack. Sie löst sich in 2 Theilen kaltem und 1 Theil heissem Wasser, auch in Weingeist leicht auf. Zieht sie Feuchtigkeit aus der Luft an, so enthält sie Schwefelsäure oder Kalk (sauren weinsteinsauren Kalk). Schwefelsäure erkennt man in der wässrigen Auflösung durch Chlorbaryum an dem weissen unlöslichen Niederschlage, Kalk durch oxalsaures Ammoniak ebenso. Der Kalkgehalt erweist sich auch durch die beim Schütteln der Säure mit Alkohol bleibende Trübung (von schwefelsaurem oder weinsteinsaurem Kalk). Sollte zur Reinigung der Säure zu viel Salpetersäure angewandt seyn, so wird die Indigosolution entfärbt. Auch enthält dann das Präparat leicht etwas Kleesäure, die sich auf Zusatz von Kalkwasser (in dem Maasse, dass die Flüssigkeit noch sauer bleibt) niederschlägt. Metallische Beimischungen, als Zinn, Kupfer, Blei erkennt man durch Goldsolution, Ammoniak und Schwefelsäure (siehe Acidum aceticum). In Bezug auf das Blei ist zu bemerken, dass durch den Gebrauch bleierner Gefässe nur leise Spuren dieses Metalles in die Weinsteinensäure gelangen, die bei der Reinigung vollständig beseitigt werden. Jedes andere Metall muss indessen bei der Darstellung der Säure sorgfältig vermieden werden.

Acidum titanicum.

(Titansäure.)

Formel: TiO_2 .

Bereitung. Aus dem Titaneisen. 10 Theile feingepulvertes und geschlemmtes Titaneisen vermenge man innig mit 13 Theilen kohlen-saurem Kali und 10 Theilen trockenem kohlen-saurem Natron, glühe das Gemenge in einem platinenen oder irdenen Schmelztiigel 2 Stunden lang so stark, dass es, wenn auch nicht ganz flüssig, doch weich

wird, lasse erkalten, wasche die Masse erst einige Male mit kaltem Wasser aus, um alles freie Alkali zu entfernen, setze ihr dann 20 Theile conc. Schwefelsäure zu, und erhitze in einer porcellanen Schaaale so lange, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Die Lösung wird mit viel Wasser verdünnt (wodurch keine Trübung erfolgt), filtrirt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag vollständig ausgewaschen, und in Breiform mit so viel zerriebener Weinsteinssäure versetzt, bis er sich (mit Unterstützung von Wärme) vollständig wieder aufgelöst hat. Man übersättigt diese Lösung gleichfalls mit Ammoniak (welches diessmal keinen Niederschlag erzeugt), setzt zur Abscheidung eines etwaigen Gehalts an Kalk oxalsaures Ammoniak hinzu, filtrirt, darauf, zur Entfernung des Eisens, Schwefelammonium, filtrirt abermals, raucht das Filtrat zur Trockne ab, und glüht die trockne Masse in einem offenen platinenen oder porcellanen Tiegel so lange, bis alles Flüchtige verjagt und alle durch Zersetzung der Weinsteinssäure gebildete Kohle vollständig verbrannt ist. Der nunmehrige Rückstand ist reine Titansäure und beträgt im Durchschnitt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ vom Gewichte des angewendeten Minerals; einmal erhielt ich aus 10 Theilen Mineral 5 Theile Säure.

Vorgang. Das zur Darstellung verwendete, in schwarzen rundlichen Körnern vorkommende Titaneisen besteht wesentlich aus Titansäure und Eisenoxyduloxyd in verschiedenen Quantitäts-Verhältnissen, und durch Mangan, Kalk etc. verunreinigt. Beim Schmelzen desselben mit einem Gemenge von kohlen-saurem Kali und Natron (welches desshalb angewendet wird, weil es leichter schmilzt als jedes der Carbonate allein) tritt die Titansäure an das Alkali und das Eisenoxyduloxyd verwandelt sich durch den Zutritt der Luft in vollkommenes Oxyd. Durch die Behandlung mit Wasser wird ein Rückstand von saurem titansaurem Alkali nebst Eisenoxyd erhalten und das überschüssige Alkali aufgelöst. Conc. Schwefelsäure löst diesen Rückstand vollständig auf; Ammoniak schlägt aus der Auflösung die Titansäure und das Eisenoxyd wieder nieder. Um nun noch das Eisenoxyd zu entfernen, muss der Niederschlag in einer nicht flüchtigen organischen Säure aufgelöst werden, weil diese die Fällung der Titansäure und des Eisenoxys durch Ammoniak verhindert. Nach der Uebersättigung mit Ammoniak (und Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zur Abscheidung von Kalk) schlägt sich nun auf Zusatz von Schwefelammonium das Eisen als schwarzes Schwefeleisen (nebst den vorhandenen Spuren von Mangan) nieder, während die Titansäure auf-

gelöst bleibt. Die von dem Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird schliesslich, um die Titansäure von den Ammoniaksalzen und der Weinsteinsäure zu befreien, zur Trockne abgeraucht und die trockne Masse bei Zutritt der Luft geglüht. Die vollständige Abscheidung des Eisens ist etwas umständlich und kostspielig, lässt sich aber bis jetzt auf keine andere Weise erzielen.

Prüfung. Die reine Titansäure bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches feuchtes Lakmuspapier röthet. In reinen und kohlensauren Alkalien löst sie sich nicht auf, verbindet sich aber damit im Glühen; Wasser löst aus der geglühten Masse das überschüssige Alkali und lässt saures titansaures Kali ungelöst zurück. Diess löst sich in Salzsäure bei Vermeidung von Wärme auf, wird aber die Lösung erhitzt, so schlägt sich die Titansäure, mit etwas Salzsäure verbunden, grössentheils wieder nieder. Gemeinlich erhält man die Titansäure nicht ganz weiss, sondern mit einem Stich ins Röthliche, was, wenn die Darstellung nach dem gegebenen Verfahren geschah, wohl nicht von anhängendem Eisenoxyde, sondern wahrscheinlicher von Titanoxyd, entstanden durch theilweise Reduction der Titansäure beim Glühen, herrührt. Eine Verunreinigung mit Eisenoxyd erkennt man durch Schütteln mit Schwefelammonium, wodurch die Säure sich grau färben (Schwefeleisen entstehen) würde. Vor andern weissen unlöslichen Pulvern zeichnet sich die Titansäure dadurch aus, dass sie, vor dem Löthrohre in Phosphorsalz eingeschmolzen, der Perle in der innern Flamme eine blaue oder violette Farbe ertheilt.

Acidum uricum.

(Harnsäure, Blasensteinsäure.)

Formel: $C_{10}H_4N_4O_6$ oder $C_5H_2N_2O_3$.

Bereitung. Aus *Taubenexcrementen*. 12 Theile getrocknete und gepulverte Excremente von Tauben werden in einer porcellanen Schale oder einem kupfernen Kessel mit einer Auflösung von 1 Th. Borax in 120 Th. Wasser 1 Stunde lang gekocht und darauf durch Leinwand colirt. Die trübe bräunliche Flüssigkeit wird zum Klären hingestellt, decantirt, filtrirt, und mit Salzsäure übersättigt; der dadurch entstandene gefärbte, flockige Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausge-

waschen, in Kalilauge aufgelöst und die erhaltene dunkelbraune Lösung durch Abdampfen krystallisirt. Die letzte, dunkle Mutterlauge wird weggegossen, das Salz in einem Trichter gesammelt, zur Entfernung der meisten färbenden Theile mit etwas kaltem Wasser gewaschen, wieder in heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt. Ist die so ausgeschiedene Harnsäure noch gelblich, so wird sie abermals in Kalilauge aufgelöst und mit Salzsäure niedergeschlagen. Die Ausbeute beträgt von 12 Theilen Excrementen nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Theil.

Vorgang. Die Harnsäure befindet sich in den Taubenexcrementen im freien Zustande, und wird von einer sehr verdünnten Auflösung des Borax mit Leichtigkeit aufgenommen. Salzsäure fällt aus dieser Auflösung die Harnsäure wieder, indem sie den Borax zerlegt, dessen Natron mit der Salzsäure zu Chlornatrium zusammentritt, und dessen Borsäure im freien Zustande aufgelöst bleibt. Die Bildung von harnsaurem Kali durch Auflösen des Niederschlags in Kalilauge und Krystallisiren hat zum Zweck, die Harnsäure von dem aus den Excrementen mit aufgenommenen Farbstoff zu befreien. Aus der Verbindung mit Kali wird dann die Harnsäure durch die stärkere Salzsäure getrennt.

Prüfung. Die Harnsäure scheidet sich als weisse, flimmerartige Blättchen aus, die getrocknet ein weisses Pulver bilden, ist geruch- und geschmacklos, luftbeständig, röthet schwach das befeuchtete Lakmuspapier, ist in Wasser fast ganz unlöslich (von kochendem erfordert sie über 1000 Theile) und verflüchtigt sich in der Hitze, unter Zersetzung, vollständig. In Salpetersäure löst sie sich beim Erwärmen unter Zersetzung und Bildung mannichfacher Produkte auf; wird diese Auflösung verdunstet, so färbt sich der Rückstand beim Eintrocknen roth, welche Färbung von entstandenem purpursauerm Ammoniak herrührt und für die Erkennung der Harnsäure charakteristisch ist.

Acidum wolframicum.

(Wolframsäure, Tungsteinsäure.)

Formel: WO_5 .

Bereitung. Aus dem Wolfram. 4 Theile feingepulvertes Wolfram, 4 Theile Salpeter und 8 Theile kohlen-saures Kali werden gemengt und in einem platinenen oder

hessischen Schmelztiegel erhitzt. Das Gemenge schmilzt ziemlich leicht und steigt nicht. Das Schmelzen muss so lange fortgesetzt werden, bis das Kochen aufgehört hat, das Ganze die Consistenz eines Mellago besitzt, eine herausgenommene Probe sich mit dunkelgrüner Farbe in Wasser zertheilt, und das nicht Gelöste mit einem Glasstabe gerieben, kein kritzelndes Geräusch mehr erzeugt. Beendigt man die Operation früher, so hat diess einen Verlust an Wolframsäure zur Folge. Um 4 Unzen Wolfram zu zersetzen, ist ein fast achtstündiges Schmelzen nothwendig; man thut daher wohl, nicht mehr auf einmal in einen Tiegel zu nehmen, und, wenn man grössere Quantitäten bereiten will, lieber mehrere dergleichen Tiegel zugleich einzusetzen. Die dunkelgrüne Masse wird nun in einen eisernen Kessel ausgegossen, nach dem Erkalten nebst dem Tiegel, in welchem noch ein Theil zurückgeblieben ist, mit 30 Theilen Wasser und 2 Theilen Alkohol von 80 $\frac{0}{0}$ versetzt und zum Kochen erhitzt. Nachdem die Auflösung farblos geworden ist, wird sie von dem braunen Niederschlage abfiltrirt und dieser ausgewaschen. Sämmtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, mit einer Auflösung von 4 Theilen Chlorcalcium in 12 Theilen Wasser versetzt (wodurch ein starker weisser Niederschlag entsteht), und nun so lange rohe Salzsäure hinzugefügt, bis das Ganze eine starksaure Reaction zeigt. Den dadurch ausgeschiedenen wolframsauren Kalk reinigt man von der überstehenden Salzlauge durch wiederholtes Absetzen und Dekantiren, und kocht ihn nach Zusatz von 8 Theilen Salzsäure so lange, bis das Gemisch, welches nach und nach gelb wird, sich nicht dunkler mehr färbt. Dieser Zeitpunkt tritt nach $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen ein. Der gelbe Niederschlag, die Wolframsäure, wird dann gewaschen und getrocknet.

Vorgang. Das unter dem Namen „Wolfram“ vorkommende Mineral wurde bisher als eine Verbindung von Wolframsäure, Eisenoxydul und Manganoxydul betrachtet. Neuern Untersuchungen zufolge ist diess nicht richtig, sondern das Wolfram befindet sich darin auf einer niedrigeren Oxydationsstufe, entweder als Oxyd oder als wolframsaures Wolframoxyd, und auch in Bezug auf den Eisen- und Mangan Gehalt möchte es wahrscheinlicher seyn, dass diese beiden Metalle nicht als reine Oxydule, sondern als Oxyduloxyde oder reine Oxyde darin existiren. Dem sey nun wie ihm wolle, so ist es bei der Zerlegung des Minerals zum Zweck der Darstellung der Wolframsäure die Aufgabe, alle drei Metalle in höhere Oxydationsstufen überzuführen. Diess erreicht man durch das Schmelzen mit Salpeter, wodurch Wolframsäure,

Mangansäure und Eisensäure (eine gewisse Portion Eisen und Mangan wird indessen nur in Oxyd verwandelt) gebildet werden, welche sich an das Kali des gleichzeitig zugesetzten kohlen-sauren Kalis binden, während aus dem Salpeter durch Verlust von Sauerstoff (der an die Metalle tritt) salpetrigsaures Kali wird. Die geschmolzene Masse besteht also aus: wolframsaurem Kali, mangansau-rem Kali, eisensaurem Kali, Eisenoxyd, Manganoxyd, salpetrigsaurem Kali und (wegen überschüssigen kohlen-sauren Kalis, welches, sowie der Salpeter, zur Beförderung des Processes im Ueberschusse zugesetzt werden muss) kohlen-saurem Kali; ihre dunkelgrüne Farbe verdankt sie dem mangansau-rem Kali. Beim Auskochen mit Wasser bleibt das Eisenoxyd und Manganoxyd nebst andern, in dem Minerale vorkommenden verunreinigen- den Körpern zurück. Um nun auch die mitaufgelöste Mangansäure und Eisensäure aus der Auflösung zu entfernen, müssen dieselben auf Oxyd reducirt werden, was der Zweck des Alkohols ist; letzterer verwandelt sich durch die Aufnahme von Sauerstoff in Kohlen-säure, Essigsäure und Wasser (über deren dabei auftretende Mengenverhältnisse bis jetzt keine genauern Versuche angestellt sind), Eisen- und Manganoxyd schlagen sich nieder, und die Flüssigkeit wird farblos. Die Auflösung von Chlorcalcium zer- setzt das wolframsaure Kali, es bildet sich wolframsaurer Kalk und Chlorkalium, von denen sich ersterer beim Uebersättigen der alkalischen Lauge mit Salzsäure vollständig niederschlägt. Wird aber der ausgewaschene wolframsaure Kalk mit einer grössern Menge Salzsäure gekocht, so zerlegt er sich wieder, es entsteht neuerdings Chrorcalcium und die Wolframsäure scheidet sich rein aus. Die Entfernung der über dem durch Salzsäure ausgeschie- denen Niederschlage (wolframsauren Kalk) stehenden Salzlauge vor dem Kochen mit Salzsäure ist unerlässlich; denn, unterbleibt sie, so wird der Niederschlag selbst durch anhaltendes Kochen nicht gelb, sondern bleibt weiss, weil sich die Wolframsäure wie- derum mit etwas Kali (und Salzsäure) verbindet.

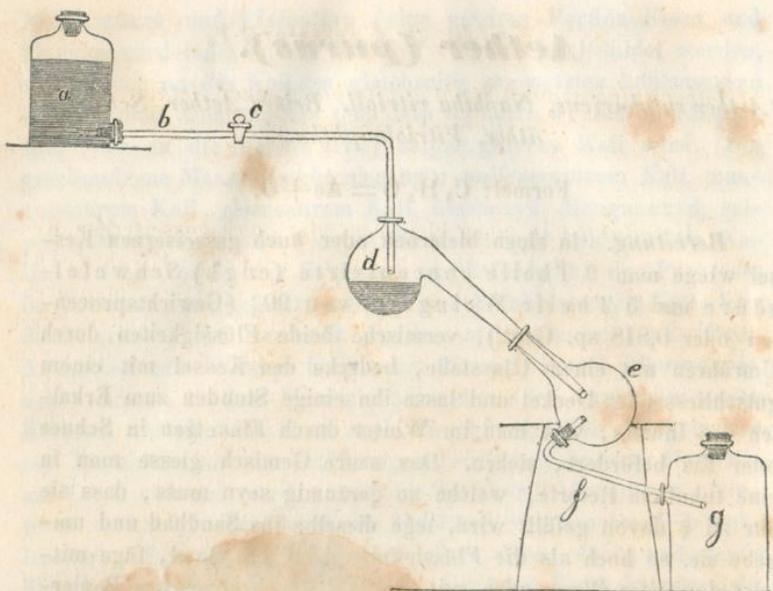
Prüfung. Die Wolframsäure bildet ein schwefelgelbes, ge- ruch- und geschmackloses Pulver, welches sich nicht in Wasser und Säuren, aber leicht in Alkalien auflöst. Besitzt sie einen star- ken Stich ins Grüne oder eine theilweise blaue Farbe (wie sie zuweilen erhalten wird) so ist ihr die intermediäre Oxydations- stufe, das blaue wolframsaure Wolframoxyd ($W O_2 + 4 W O_3$) beigemengt.

Aether (purus).

(*Aether sulphuricus*, *Naphtha vitrioli*. Reiner Aether, Schwefeläther, Vitriolnaphtha.)

Formel: $C_4 H_5 O = Ae + O$.

Bereitung. In einen bleiernen oder auch gusseisernen Kessel wiege man 9 Theile concentrirte (engl.) Schwefelsäure und 5 Theile Weingeist von 90% (Gewichtsprocenten oder 0,818 sp. Gew.), vermische beide Flüssigkeiten durch Umrühren mit einem Glasstabe, bedecke den Kessel mit einem gutschliessenden Deckel und lasse ihn einige Stunden zum Erkalten des Inhalts, was man im Winter durch Einsetzen in Schnee oder Eis befördert, stehen. Das saure Gemisch giesse man in eine tubulirte Retorte, welche so geräumig seyn muss, dass sie nur zu $\frac{2}{3}$ davon gefüllt wird, lege dieselbe ins Sandbad und umgebe sie, so hoch als die Flüssigkeit reicht, mit Sand, füge mittelst doppelter Blase oder mit Mehlkleister bestrichenen Papierstreifen eine gleichfalls tubulirte Vorlage an, deren Tubulus nach unten gerichtet und in welchen eine bleierne Röhre eingekittet ist, die in die seitliche Tubulatur einer grössern Glasflasche reicht. Die Hauptöffnung dieser Flasche wird mit Kork und Blase fest verschlossen, der seitliche Tubulus aber, durch welchen das eine Ende der Bleiröhre geht, nur mit einem Streifen Blase umgeben, in welchen einige Nadelstiche gemacht werden, um beim Beginn der Destillation der im Apparate befindlichen Luft ungehinderten Ausgang zu verschaffen, und dadurch allen übermässigen Druck auf die Wände der Glasgeräthschaften zu vermeiden. Nun bringe man, mehrere Fuss weit von der Kapelle und etwas höher als der Ofen ist, eine in der Nähe des Bodens tubulirte Flasche an, kittle in den Tubulus eine bleierne Röhre, welche so lang ist, dass sie in die Retorte reicht, und in deren Mitte ein messingener Hahn eingeschmolzen ist, biege dieselbe über der Retorte rechtwinklig nach unten um, stecke das Ende durch den Tubulus der Retorte so tief hinunter, dass es etwa 1 Zoll hoch von der Flüssigkeit entfernt bleibt, verschliesse den Tubulus sorgfältig mit Kitt und Blase, und fülle (bei geschlossenem Hahn) die letzt erwähnte tubulirte Flasche mit Weingeist von der angegebenen Stärke. Zum bessern Verständniss folgt hier eine Ansicht des so vollständig vorgeordneten Apparates.



Die Feuerung geschieht, wie bei allen Destillationen, anfangs langsam, muss aber, sobald die Retorte durchwärmt ist, bedeutend verstärkt und in diesem Grade fortwährend erhalten werden, weil das Gemisch einen weit höhern Kochpunkt hat als das Wasser, und ein ununterbrochenes Kochen zur Erzielung einer reichlichen Ausbeute nothwendig ist. Noch vor dem Kochen leitet man einen starken Strahl kalten Wassers auf die Vorlage e, und unterbricht diess Abkühlen nicht früher, als bis nach beendigter Arbeit die Retorte beinahe wieder ganz erkaltet ist. Sobald der Inhalt der Retorte zu kochen beginnt, öffnet man den Hahn c etwas und lässt in dem Maass, als von der Flüssigkeit übergeht (was man an der Stärke des aus der Röhre f in die Flasche g laufenden Strahls beobachtet), Weingeist nachfliessen, so dass das Niveau des kochenden Gemisches stets dieselbe Höhe behält. In die Flasche a wird, so oft es nöthig ist, Weingeist nachgegossen; die Menge des letztern wird sehr verschieden angegeben, nach meinen Erfahrungen sollte sie, auf 9 Theile Schwefelsäure, nicht über 72 Theile betragen, denn über diess Verhältniss hinaus ist die Wirkung der Säure schon so geschwächt, dass das nun folgende Destillat mehr Weingeist als Aether enthält. Die Flasche g wird, so oft sie bis nahe an den Tubus gefüllt ist, hinweggenommen, ausgeleert und wieder hingestellt, was bei der getroffenen Einrichtung mit der grössten Leichtigkeit geschehen

kann. Wenn die vorgeschriebene Menge Weingeist nachgetropfelt ist, schliesse man den Hahn und feuere nicht mehr unter; es destillirt jetzt aus dem heissen Gemisch noch so viel über, dass in dem Rückstande nur sehr geringe Antheile Weingeist zurückbleiben. Bei 9 Pfund Säure und 72 Pfund Weingeist kann die Destillation in weniger als 24 Stunden bewerkstelligt werden. Am besten ist es, sie früher gar nicht zu unterbrechen, oder, wenn man aus Besorgniss vor Feuersgefahr die Nacht nicht dazu verwenden will, den folgenden Morgen zeitig wieder damit zu beginnen. Die Destillation erfordert übrigens stete, unausgesetzte Aufmerksamkeit, daher man sich nie länger als $\frac{1}{4}$ Stunde lang davon entfernen muss.

Das (fast immer sauer reagirende) Destillat wird (auf 15 Pfunde) mit etwa 1 Unze Kalkhydrat und $\frac{1}{2}$ Unze Braunstein, welche zuvor in etwas Wasser zu vertheilen sind, so lange geschüttelt, bis das Lakmuspapier keine Veränderung mehr darin erleidet, hierauf in eine kupferne Destillirblase, oder bei kleinern Quantitäten in eine gläserne Retorte gegossen und rectificirt. Das Uebergehende muss von Zeit zu Zeit mit dem Aräometer geprüft werden. So lange das spec. Gewicht noch unter 0,750 beträgt, wird es als officineller Aether aufgehoben; steigt aber die Dichtigkeit auf 0,750, so fängt man das nun Folgende, welches immer schwerer wird, besonders auf, und benützt es zu Liquor anodynus, dessen spec. Gew. = 0,825 = 0,830 seyn soll. Noch weiter hin kommt reiner Weingeist, und wenn das Destillat nur mehr fade und wässerig schmeckt, lässt man das Feuer ausgehen. — Die Ausbeute an Aether ist nicht jedesmal gleich, beträgt aber durchschnittlich die Hälfte von dem Gewichte des verwendeten Weingeistes.

Gewöhnlich wird vorgeschrieben, das rohe Destillat mit so viel Wasser zu versetzen, bis sich der Aether daraus abscheidet; diess ist jedoch eine ganz unnütze Umständlichkeit, denn das unter dem Aether befindliche Wasser enthält noch viel Aether aufgelöst und muss dann gleichfalls der Rectification unterworfen werden. Die Entsäuerung erfolgt aber bei Anwendung des Braunsteins schneller, als, ohne denselben, durch Schütteln mit blossen Kalk und Wasser.

Soll wasser- und weingeistfreier Aether dargestellt werden, so schüttle man den officinellen Aether mit seinem gleichen Gewichte Wasser 1 Stunde lang, lasse absetzen, ziehe den überstehenden Aether mit einem Heber ab, und rectificire ihn über sein gleiches Gewicht geblühten salzsauren Kalk, wobei

die ersten Portionen des Destillats besonders aufgefangen werden müssen, denn das zuletzt Uebergehende ist nicht ganz frei von Wasser.

Vorgang. Der Weingeist besteht im wasserfreien Zustande (als sogenannter absoluter Alkohol) aus $C_4H_6O_2$, wird aber, zur klaren Einsicht in den Process der Aetherbildung, zweckmässiger als das Hydrat des Aethers = $C_4H_5O + HO$ betrachtet, und der darin befindliche Aether (C_4H_5O) als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals = C_4H_5 , oder Ae. Diess Radical nennt man Aethyl (von Aether und $\epsilon\lambda\eta$, Base) d. h. Aetherbase, daher den Aether: Aethyloxyd = $C_4H_5 + O$ oder AeO, und den Weingeist: Aethyloxydhydrat = $AeO + HO$. Kommt Weingeist (Aethyloxydhydrat) mit Schwefelsäure zusammen, so trennt sich das Hydratwasser des erstern vom Aethyloxyd, und dafür treten 2 M.-G. Schwefelsäurehydrat an das Aethyloxyd und bilden ein saures Salz, welches Schwefelweinsäure, Aetherschwefelsäure, am passendsten aber saures schwefel-saures Aethyloxyd genannt wird.

1 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $(AeO + SO_3) + (HO + SO_3) + HO$ u. 1 M.-G. HO.

(Die Stelle des mit dem zweiten M.-G. Schwefelsäure verbundenen M.-G. basischen Wassers kann auch von einer stärkern Base, z. B. Baryt, Kalk, eingenommen werden, und so erhält man dann die schwefelweinsäuren Salze, wahre Doppelsalze, welche neutral reagiren, sich leicht in Wasser lösen und im getrockneten Zustande wasserfrei sind. Ihre allgemeine Formel ist daher $(AeO + SO_3) + (RO + SO_3)$, worin R das Radical der zweiten Base bedeutet.)

576 Theile absoluter, oder 640 Theile 90procentiger Weingeist würden also 1226 Theile Schwefelsäurehydrat (oder 5 Th. 90 proc. Weingeist etwas über 9 Th. Schwefelsäurehydrat) erfordern, um vollständig in saures schwefelsaures Aethyloxyd verwandelt zu werden; allein es bleibt, aus noch unbekanntem Ursachen, bei jenem Mengenverhältniss immer ein kleiner Antheil Weingeist und folglich auch ein Antheil Schwefelsäure frei in der Mischung. Wird nun diese Mischung erhitzt, so fängt sie bei $+ 140^\circ C$ an zu sieden; bei dieser Temperatur kann aber das saure schwefelsaure Aethyloxyd nicht bestehen, es zerfällt in Schwefelsäurehydrat und Aether; und da die Schwefelsäure bei $140^\circ C$ noch nicht destillirt, so bleibt sie (als Hydrat) zurück, während Aether und etwas Wasser übergehen.

1 M.-G. $(\text{AeO} + \text{SO}_2) + (\text{HO} + \text{SO}_2) + \text{HO}$
und 1 M.-G. HO bilden:

2 M.-G. $\text{SO}_2 + \text{HO}$, 1 M.-G. AeO und 1 M.-G. HO.

Die Darstellung des Aethers beruhet mithin auf der vorhergehenden Bildung von saurem schwefelsaurem Aethyloxyd beim Zusammentritt von Weingeist und Schwefelsäure, und auf der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethyloxyds in seine nähern Bestandtheile beim Kochpunkte. Das durch diese Zersetzung wieder entstandene und in der Retorte zurückgebliebene Schwefelsäurehydrat hat, wie leicht einzusehen, die Fähigkeit, mit Weingeist von Neuem saures schwefelsaures Aethyloxyd zu bilden, nicht verloren, und hierauf gründet sich das praktische Verfahren des Nachtröpfelns von Weingeist in die kochende Mischung. Gegen die Möglichkeit dieser neuen Bildung könnte man aus theoretischen Gründen einwenden: Wie kann sich in der kochenden Mischung saures schwefelsaures Aethyloxyd bilden, da die Temperatur eher einer Zersetzung als einer Bildung desselben günstig ist? Hierauf lässt sich entgegen, dass beim Eintröpfeln des kalten Weingeistes eine augenblickliche lokale Abkühlung des kochenden Gemisches entsteht, welche die Bildung möglich macht; in dem folgenden Augenblicke aber steigt die Temperatur der so eben entstandenen Verbindung wieder, und diese zerfällt in ihre Bestandtheile. Der chemische Process während des Eintröpfelns von Weingeist in die kochende Mischung der Schwefelsäure und des Alkohols ist also ein beständiges momentanes Bilden von saurem schwefelsaurem Aethyloxyd und Zerfallen desselben in Schwefelsäure, Aether und Wasser.

Der so eben beschriebene Process der Aetherbildung ist der eigentliche und wesentliche Vorgang bei der Darstellung des Aethers. Wir müssen nun noch einiger Nebenumstände gedenken, welche auf die Ausbeute und auf die Reinheit des Destillats modificirend einwirken.

Bei Anwendung von Schwefelsäurehydrat und absolutem Alkohol müsste, der gegebenen Theorie zufolge, die Wirkung der Säure auf den Weingeist ins Unendliche fortdauern, also stets nur Aether und Wasser überdestilliren, man möchte so viel Weingeist nachtröpfeln lassen, als man wollte. Allein Umstände, denen man noch nicht ganz Herr geworden ist, verursachen, dass der Process nicht in seiner ganzen Reinheit und Einfachheit stattfindet. Die Schwefelsäure wirkt nemlich auch oxydirend auf die Elemente des Weingeistes, wodurch namentlich schweflige

Säure (die mit übergeht) und ein kohligter Körper entstehen, welcher letztere anfangs ganz aufgelöst ist und die Säure dunkelbraun färbt, aber nach und nach (mit der schwefligen Säure) immer mehr zunehmend, sich als eine zähe schwarze Haut auf der Säure ausscheidet. Ueber die Zusammensetzung dieses schwarzen Körpers herrschen noch Zweifel; seine Elemente sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel ($C_{80}H_{24}O_{20}S_3?$). Ein anderes Produkt der zersetzenden Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol ist das Weinöl $= C_4H_4$, ein gelbliches dickliches Oel, welches man gewöhnlich nach der Rectification des Aethers auf der rückständigen wässrigen Flüssigkeit schwimmend findet. — Diese störenden Einflüsse treten sowohl bei Anwendung von wasserfreiem als auch wasserhaltigem Weingeist ein, und in Betracht des verhältnissmässig hohen Preises von ganz absolutem Alkohol bedient man sich zur Darstellung des Aethers eines Weingeistes von 90%. Der Weingeist von 90% schliesst aber eine noch mächtigere Ursache ein, die der ununterbrochenen Gewinnung des Aethers mit ein und derselben Menge Säure Grenzen setzt, und diese ist sein Gehalt an freiem Wasser (10 pCt.). Es ist klar, dass in dem Maasse, als ein solcher Weingeist nachtröpfelt, der Wassergehalt der Schwefelsäure immer mehr zunimmt, weil das freie Wasser des Weingeistes von der Säure mit einer gewissen Kraft gebunden wird und nur zum Theil mit dem Aether entweichen kann. Es tritt aber endlich ein Zeitpunkt ein, wo die Säure bereits so viel Wasser aufgenommen hat, dass sie nicht weiter fähig ist, noch mehr davon zurückzuhalten (der Kochpunkt des Gemisches beträgt dann nur noch $124^{\circ}C$); gleichzeitig mit dem Aether wird nun auch Wasser frei, begegnen sich aber Aether und Wasser in dem Augenblick, wo sie als Dampf auftreten, so vereinigen sie sich wieder zu Alkohol. Hieraus ergibt sich nun die für die Praxis wichtige Folgerung, dass die Ausbeute an Aether um so geringer ausfällt, je wasserhaltiger der zu seiner Bereitung verwendete Weingeist war; schon bei 80procentigem enthält das Destillat weit mehr Weingeist als Aether, daher ein solcher nicht genommen werden muss.

Das Schütteln des rohen Destillats mit Braunstein und Kalk geschieht, um die schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln und letztere (nebst der mechanisch mit übergerissenen Schwefelsäure) zu binden. Der Braunstein $= MnO_2$ giebt nemlich mit Leichtigkeit sein zweites Mischungsgewicht Sauerstoff an

die schweflige Säure = SO_2 , welche letztere dann als Schwefelsäure an das Manganoxydul tritt:

1 M.-G. MnO_2 und 1 M.-G. SO_2 bilden: 1 M.-G. $\text{MnO} + \text{SO}_3$, während die im Destillate schon anfangs vorhandene Schwefelsäure von dem Kalke aufgenommen wird. Beim Rectificiren geht der flüchtigere Aether (nebst etwas Weingeist und Wasser) zuerst über, dann folgt Weingeist mit wenig Aether und hierauf bloss wässriger Weingeist.

Das Schütteln des officinellen (Weingeist und Wasser enthaltenden) Aethers mit Wasser, zum Behuf der Erzielung des absoluten Aethers, hat zum Zweck, den Weingeist in das Wasser überzuführen; dabei nimmt aber der Aether noch mehr Wasser auf, und um letzteres zu entfernen, wird er über salzsauren Kalk rectificirt, welcher das Wasser zurückhält.

Die zur Aetherbereitung verwendete Schwefelsäure kann noch zu vielen andern Zwecken, namentlich da, wo die braune Farbe nichts schadet, benützt werden, z. B. zur Darstellung von reinem Eisenvitriol, Zinkvitriol.

Prüfung. Der Aether ist eine wasserhelle, sehr dünne und bewegliche Flüssigkeit, von angenehmen durchdringendem Geruche und kühlend geistigem Geschmacke. Das spec. Gewicht des absoluten ist = 0,720, das des officinellen 0,740 bis 0,750; ersterer löst sich in 10 Theilen, letzterer in 9 Theilen Wasser auf, beide lassen sich aber mit Weingeist in jedem Verhältnisse mischen. Lakmus- und Curcumapapier dürfen darin keine Veränderung ihrer Farbe erleiden. In einer offenen Porcellanschaale muss er schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell verdunsten, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; bleibt eine ölige, fuselig riechende Flüssigkeit zurück, die einen scharfen Geschmack besitzt, so rührt sie theils von der Anwendung eines sehr fuseligen Weingeistes, theils von während der Destillation erzeugtem Weinöle her.

Aether (purus) alkoholatus.

(*Spiritus sulphurico-aethereus, Liquor anodynus mineralis Hoffmanni, Weingeistiger Aether, Schwefelätherweingeist, Hoffmannscher Liquor.*)

Formel: $C_4H_5O + xC_4H_6O_2, HO.$

Bereitung. 1 Theil officineller Aether (s. das vorhergehende Präparat) wird mit 3 Theilen Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$ (spec. Gew. = 0,840) gemischt.

Prüfung. Das spec. Gewicht dieses Gemisches beträgt 0,825 bis 0,830. Es darf das Lakmus- und Curcumapapier nicht verändern. Mit gleichen Theilen Wasser gemischt muss sich etwas Aether abscheiden, und dieser auf Zusatz von mehr Wasser verschwinden, so dass eine klare Auflösung entsteht. Beim Verdunsten einiger Lothe desselben in ganz gelinder Wärme bis auf den achten Theil darf kein fuselig riechender Rückstand bleiben.

Aether (purus) alkoholato-ferratus.

(*Spiritus sulphurico-aethereus martiatus, Tinctura nervina Bestuscheffii, Eisenhaltiger weingeistiger Aether, Eisenhaltiger Schwefelätherweingeist, Bestuscheffsche Nerventinctur.*)

Formel: $C_4H_5O + xC_4H_6O_2, HO, FeCl, ClH, C_4H_5Cl.$

Bereitung. 1 Theil krystallisirtes Eisenchlorid (s. Ferrum sesquichloratum) wird in 1 Theil destillirtem Wasser aufgelöst, die Auflösung mit 4 Theilen officinellem Aether in einer verschlossenen Flasche 1 Stunde lang geschüttelt, dann so lange hingestellt, bis sich 2 Schichten gebildet haben, die obere goldgelbe Schicht, welche 5 Theile betragen wird, abgossen und mit 10 Theilen Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$ vermischt. Wird die Tinctur farblos verlangt, so vertheile man sie in hohe schmale Gläser, und setze dieselben gut verschlossen so lange den direkten Sonnenstrahlen aus, bis alle Färbung verschwunden ist.

Vorgang. Die Auflösung des Eisenchlorids giebt letzteres an den Aether, welcher dadurch goldgelb gefärbt wird. Nach den meisten Pharmakopöen soll die Tinctur, nach dem Zusatze des Weingeistes, an der Sonne gebleicht werden. Diese Bleichung beruhet auf einer Zersetzung des Eisensalzes; die Sonnenstrahlen wirken nemlich reducirend, und entziehen ihm eine Portion Chlor, wodurch Eisenchlorür gebildet wird, welches, zwar in Aether unlöslich, doch durch den in der Tinctur befindlichen Weingeist aufgelöst bleibt.

1 M.-G. Fe_2Cl_3 bildet: 2 M.-G. FeCl und 1 M.-G. Cl .

Das Chlor aber wird, ebenfalls durch die Wirkung der Sonnenstrahlen, in dem Augenblick seines Freiwerdens durch Wasserzerlegung zu Salzsäure unter Entwicklung von Sauerstoff:

1 M.-G. Cl und 1 M.-G. HO bilden: 1 M.-G. HCl u. 1 M.-G. O , die neuentstandene Salzsäure reagirt theilweise wiederum auf den vorhandenen Weingeist, trennt von letzterm die Elemente von 2 M.-G. Wasser und tritt an deren Stelle, den sogenannten leichten Salzäther bildend:

1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ und 1 M.-G. HCl bilden

1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ und 2 M.-G. HO .

Ob beim Bleichen der Tinctur ausser diesen Zersetzungsprodukten noch andere auftreten, wie es nicht unwahrscheinlich ist, muss vorläufig unentschieden bleiben.

Prüfung. Die Tinctur bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Aethergeruch und tintenartigem Geschmack. Ihr spec. Gewicht beträgt 0,840 bis 0,850. Lakmuspapier wird stark davon geröthet. In nicht ganz gefüllten Gläsern an einem dunkeln Orte aufbewahrt, wird sie nach und nach grün und dann gelb, indem das Eisenchlorür durch Aufnahme von Chlor aus dem Salzäther wieder in Chlorid übergeht, während die andern Elemente des Salzäthers durch Einwirkung des Sauerstoffs der in dem Glase enthaltenen Luft Essigsäure und Wasser bilden:

2 M.-G. FeCl , 1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ und 5 M.-G. O bilden:

1 M.-G. Fe_2Cl_3 , 1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3$ und 2 M.-G. HO .

Entsteht in der Tinctur durch Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze Trübung, so enthält sie Kupfer, welches von der Anwendung eines kupferhaltigen Eisenchlorids herrührt.

Aether (purus) phosphoratus.

(*Aether sulphuricus phosphoratus, Phosphorhaltiger Aether.*)

Formel: $C_4 H_5 O + xP.$

Bereitung. 1 Theil Phosphor, welcher durch Schmelzen unter verdünntem Weingeist und Schütteln bis zum Erkalten gepulvert, und zwischen Druckpapier schnell getrocknet ist, schüttelt man mit 60 Theilen Aether 1 Stunde lang in einem gut verschlossenen Glase, lässt die Auflösung 1 Tag hindurch ruhig stehen, und giesst sie von dem nicht gelösten Phosphor klar ab.

Prüfung. Die Auflösung enthält, mit officinellem Aether bereitet $\frac{1}{240}$, mit absolutem Aether bereitet $\frac{1}{30}$ Phosphor, besitzt einen schwachen Stich ins Gelbliche, leuchtet im Dunkeln (indem der Phosphor langsam zu phosphoriger Säure verbrennt), und entwickelt, ausser dem Geruch nach Aether, den knoblauchartigen nach phosphoriger Säure. Die phosphorige Säure entsteht durch Oxydation des Phosphors bei Gegenwart von Luft. Längere Zeit aufbewahrt, geht allmählig aller Phosphor in phosphorige und endlich in Phosphorsäure über, daher das Präparat immer möglichst frisch bereitet angewendet werden muss.

Aether aceticus.

(*Naphtha aceti, essigsaures Aethyloxyd, Essigäther, Essignaphtha.*)

Formel: $C_4 H_5 O + C_4 H_5 O_3 = AeO + \bar{A}.$

Bereitung. 3 Theile zerriebener Bleizucker werden in eine gläserne Retorte geschüttet, und mit einem vorher erkalteten Gemisch aus 1 Theil conc. Schwefelsäure und 1 Theil Weingeist von 90 $\frac{0}{0}$ übergossen. Nachdem das Salz von der Flüssigkeit vollständig durchdrungen ist, was man durch Schütteln zu befördern sucht, lege man die Retorte ins Sandbad, füge eine Vorlage an, verschliesse sie, jedoch nicht ganz luftdicht, mit Blase, und ziehe durch Destillation so viel über, dass der Rückstand in der Retorte trocken erscheint. Das saure Destillat schüttle man mit etwas Kalkhydrat, setze, wenn es nach

schwefliger Säure riechen sollte, noch gepulverten Braunstein hinzu, und rectificire, nachdem die Säure abgestumpft worden, in einer Retorte so weit, dass noch etwa $\frac{1}{7}$ des Ganzen zurückbleibt. Der so gereinigte Essigäther wird am Gewichte ebensoviel oder um etwas mehr als der verbrauchte Weingeist betragen.

Um wasserfreien Essigäther zu bereiten, ist es am besten, den Bleizucker zuvor durch Trocknen in gelinder Wärme von seinem Krystallwasser zu befreien. Das entsäuerte Destillat wird dann mit $\frac{1}{3}$ seines Volums Wasser geschüttelt und über ge- glühten salzsauren Kalk rectificirt.

Vorgang. Beim Vermischen von Weingeist und Schwefel- säure findet ganz derselbe Process statt, welcher in dem Artikel „Aether purus“ ausführlich auseinandergesetzt worden ist; es bildet sich nemlich saures schwefelsaures Aethyloxyd. Bei Zusammen- kunft desselben mit essigsaurem Bleioxyd und noch mehr durch Hilfe der Wärme erfolgt ein Austausch der Bestandtheile, es bil- det sich neutrales schwefelsaures Bleioxyd, neutrales essigsaures Aethyloxyd und freie Schwefelsäure, von denen das neutrale essigsaure Aethyloxyd (unzersetzt) überdestillirt, während das schwefelsaure Bleioxyd und die freie Schwefelsäure zurückbleiben.

1 MG. $(\text{AeO} + \text{SO}_3) + (\text{HO} + \text{SO}_3)$ und 1 MG. $\text{PbO} + \bar{\text{A}}$ bilden:
1 MG. $\text{PbO} + \text{SO}_3$, 1 MG. $\text{AeO} + \bar{\text{A}}$ und 1 MG. $\text{SO}_3 + \text{HO}$.

2370 Theile krystallisirter Bleizucker würden also 1226 Theile Schwefelsäurehydrat und 640 Theile Weingeist von $90\frac{0}{100}$ erfordern. In dem oben angegebenen Verhältniss der Ingredienzien befindet sich aber mehr Salz und Weingeist, denn die freigewordene Schwefelsäure bildet mit dem noch in der Mischung frei vorhan- denen Weingeist abermals saures schwefelsaures Aethyloxyd, welches in demselben Augenblicke von dem Reste Bleizucker wie oben zerlegt wird und eine neue Quantität Essigäther liefert. Das Destillat ist aber kein reines essigsaures Aethyloxyd, sondern ent- hält (wegen des Wassergehalts des Bleizuckers und des Wein- geistes) noch Wasser, etwas freien Weingeist, freie Essigsäure (gebildet durch direkte Einwirkung einer kleinen Menge Schwe- felsäure auf den Bleizucker, die sich nicht vermeiden lässt) und fasst immer auch schweflige Säure (s. den Artikel Aether purus) und freie Schwefelsäure, welche letztere gegen Ende der Destil- lation bei zu starker Erhitzung übergeht. Im Rückstande bleibt, wie schon gesagt, schwefelsaures Bleioxyd und freie Schwefel- säure. Durch Schütteln des Destillats mit Kalk und Braunstein werden die freie Essigsäure, schweflige Säure (durch den Sauer-

stoff des Braunsteins in Schwefelsäure verwandelt) und Schwefelsäure gebunden und bei der Rectification zurückgehalten, während das neutrale essigsäure Aethyloxyd nebst dem Weingeist und etwas Wasser übergeht, und in diesem Zustande den officinellen Essigäther darstellt.

Durch Schütteln desselben mit Wasser wird ihm der Weingeist, und durch Destilliren des oben aufschwimmenden Aethers über wasserfreien salzsauren Kalk das Wasser entzogen.

Das als Nebenprodukt gewonnene schwefelsaure Bleioxyd wird aus der Retorte gespült, durch Auswaschen von der anhängenden freien Schwefelsäure befreit und als Malerfarbe benutzt.

Prüfung. Der Essigäther ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem sehr angenehmen starken Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht beträgt 0,85 bis 0,89; doch giebt dasselbe keinen Maassstab für die Beurtheilung seiner Stärke ab, weil bei einem gewissen Verhältniss von Wasser und Weingeist zum reinen Essigäther die Dichtigkeit ebenso gross seyn kann als beim Wasser- und Weingeist-freien. Letzterer löst sich in 8 Theilen, ersterer schon in 7 Theilen Wasser auf. Hat der Essigäther ein geringeres spec. Gewicht als 0,85, so enthält er freien Aether. Lakmus und Curcuma-Papier müssen unverändert darin bleiben. In gelinder Wärme muss er sich leicht und vollständig verflüchtigen; bleiben dabei Spuren eines Rückstandes, welche mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen schwarz werden, so ist Blei vorhanden.

1 Theil Essigäther und 3 Theile Weingeist von 80% zusammengemischt, bilden den Spiritus acetico-aethereus.

Aether muriaticus.

(Chloräther, schwerer Salzäther).

Formel: $C_4H_4Cl_2$.

Bereitung. 1 Theil Kochsalz und 1 Theil Braunstein werden innig gemengt in eine Retorte geschüttet, welche nur zur Hälfte davon gefüllt werden darf, darauf ein vorher erkaltetes Gemisch von $2\frac{1}{2}$ Theilen conc. Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Theil Weingeist von 90% hinzugefügt, die Retorte ins Sandbad gelegt, eine Vorlage, jedoch nicht ganz luftdicht, angebracht, und so

lange destillirt, bis der Rückstand in der Retorte trocken erscheint. Das saure Destillat wird so lange mit Kalkmilch versetzt, bis nach wiederholtem Umschütteln und Absetzenlassen 2 Schichten entstehen, von denen, wenn keine saure Reaction mehr statt findet, die untere durch einen Scheidetrichter von der obern, wässrigen getrennt und über ihr halbes Gewicht wasserfreien salzsauren Kalk rectificirt wird. Die Ausbeute ist sehr gering und beträgt ohngefähr $\frac{1}{8}$ des angewandten Kochsalzes. Die gewöhnlichen Vorschriften liefern noch weit weniger, weil sie ein zu grosses Verhältniss von Weingeist enthalten.

Vorgang. Die Mischung von Schwefelsäure und Weingeist besteht, wie bei Aether purus erörtert wurde, wesentlich aus saurem schwefelsaurem Aethyloxyd ($\text{AeO} + \text{SO}_3$) + ($\text{HO} + \text{SO}_3$), enthält aber hier noch einen beträchtlichen Antheil freie Schwefelsäure. Kommt Braunstein (Mangansuperoxyd) und Kochsalz (Chlornatrium) damit zusammen, so giebt der Braunstein die Hälfte seines Sauerstoffs (1 M.-G.) an das Natrium ab, wodurch Manganoxydul und Natron entstehen, welche nun beide zu $\frac{3}{4}$ an die frei vorhandene Schwefelsäure, und zu $\frac{1}{4}$ an die Stelle des Wassers von 2 M.-G. sauren schwefelsauren Aethyloxyds treten, und 2 Doppelsalze bilden, nemlich schwefelsaures Aethyloxyd-Natron und schwefelsaures Aethyloxyd-Manganoxydul. Diese beiden Salze existiren aber nur momentan, denn das aus dem Kochsalze frei gewordene Chlor zerlegt sie sogleich wieder in saures schwefelsaures Natron, neutrales schwefelsaures Manganoxydul und freie Schwefelsäure, trennt vom Aethyloxyd die Elemente von 1 M.-G. Wasser und tritt an dessen Stelle mit den übrigen Elementen des Aethyloxyds zu Chloräther ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$) zusammen, welcher übergeht.

2 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ und 4 M.-G. $\text{SO}_3 + \text{HO}$ bilden:

2 M.-G. ($\text{AeO} + \text{SO}_3$) + ($\text{HO} + \text{SO}_3$) u. 4 M.-G. HO.

Ferner: 2 M.-G. ($\text{AeO} + \text{SO}_3$) + ($\text{HO} + \text{SO}_3$), 9 M.-G. $\text{SO}_3 + \text{HO}$,

4 M.-G. NaCl und 4 M.-G. MnO_2 bilden:

3 M.-G. ($\text{NaO} + \text{SO}_3$) + ($\text{HO} + \text{SO}_3$), 3 M.-G. $\text{MnO} + \text{SO}_3$,

1 M.-G. ($\text{AeO} + \text{SO}_3$) + ($\text{NaO} + \text{SO}_3$),

1 M.-G. ($\text{AeO} + \text{SO}_3$) + ($\text{MnO} + \text{SO}_3$), 8 M.-G. HO

und 4 M.-G. Cl.

Und: 1 M.-G. ($\text{AeO} + \text{SO}_3$) + ($\text{NaO} + \text{SO}_3$),

1 M.-G. ($\text{AeO} + \text{SO}_3$) + ($\text{MnO} + \text{SO}_3$) u. 4 M.-G. Cl bilden:

1 M.-G. ($\text{NaO} + \text{SO}_3$) + ($\text{HO} + \text{SO}_3$), 1 M.-G. $\text{MnO} + \text{SO}_3$,

1 M.-G. $\text{SO}_3 + \text{HO}$ und 2 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Alles zusammengenommen sind also zur vollständigen Zer-

legung erforderlich: 2 M.-G. Weingeist, 12 M.-G. conc. Schwefelsäure, 4 M.-G. Chlornatrium und 4 M.-G. Mangansuperoxyd, oder 1280 Th. Weingeist von 90 $\frac{0}{0}$, 7356 Theile Schwefelsäure-Hydrat, 2932 Th. Chlornatrium und 2184 Th. Mangansuperoxyd, was mit obigem Verhältnisse so ziemlich übereinstimmt. Nur ist dort mehr Braunstein angegeben, weil er nie ganz rein vorkommt und ein etwaiger Ueberschuss nichts schadet. Es muss hier aber ausdrücklich bemerkt werden, dass der bei der Destillation jener Stoffe vorgehende Process bei Weitem nicht in der Reinheit statt hat, wie er so eben entwickelt wurde. Schon die Ausbeute, deren Menge wenigstens ebensoviel betragen sollte, als der angewandte Weingeist, aber in der That nur den vierten Theil davon ausmacht, muss auf die Vermuthung leiten, dass noch andere Zersetzungsprodukte entstehen. Und so ist es auch. Namentlich treten dabei Chlorätheral = C_4H_4ClO , Kohlensäure, Essigsäure = $C_4H_3O_3$, Ameisensäure = C_2HO_3 , deren Aetherarten und viel Aldehyd = $C_4H_4O_2$ auf. Der Vorgang wird dadurch so verwickelt, dass sich nicht leicht eine stöchiometrische Formel desselben in seinem ganzen Umfange aufstellen lässt, daher ich es vorzog, bloss die Art der Entstehungsweise des Hauptproduktes nachzuweisen. Durch die direkte Einwirkung einer kleinen Menge Schwefelsäure auf Kochsalz bildet sich auch etwas freie Salzsäure, welche durch Schütteln mit Kalkmilch, zugleich mit den andern Säuren entfernt wird. Das Wasser der Kalkmilch nimmt auch den freien Weingeist und den grössten Antheil des Aldehyds auf; gänzlich lässt sich der letztere aber nicht entfernen. Salzsaurer Kalk entzieht dem Präparate die letzten Antheile Wasser.

Prüfung. Der reine Chloräther ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von durchdringendem angenehmen Geruch, gewürzhaftem Geschmack und einem spec. Gewicht = 1,256. Alkohol und Aether mischen sich damit in jedem Verhältnisse, Wasser nimmt nur sehr wenig davon auf. Die Pflanzenfarben dürfen nicht davon verändert werden. In der Wärme muss er sich vollständig verflüchtigen.

Aether muriaticus alkoholatus.

(*Spiritus muriatico-aethereus, Spiritus salis dulcis, Wein-
geistiger Chloräther, Salzätherweingeist, Versüsster
Salzgeist.*)

Formel: $C_4 H_4 Cl_2 + x C_4 H_6 O_2, HO.$

Bereitung. Dieses Präparat, eine Auflösung des vorigen in Weingeist, wird am bequemsten dadurch erhalten, dass man Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure sogleich mit einer grössern Menge Weingeist der Destillation unterwirft. Es besitzt die von den Pharmakopöen verlangte Stärke, wenn auf 1 Theil Kochsalz, 1 Theil Braunstein und $2\frac{1}{2}$ Theil conc. Schwefelsäure, statt $\frac{1}{2}$ Theil Weingeist von 90%, 10 Theile Weingeist von 80% genommen und 8 Theile davon abgezogen werden. Das Destillat wird, wie dort, mit Kalk von der anhängenden Säure befreiet und rectificirt.

Die Pharmakopöen schreiben mehr Kochsalz vor, als durch die Schwefelsäure zerlegt werden kann, nemlich auf $2\frac{1}{2}$ Theile Säure $3\frac{1}{2}$ Th. Salz; dieser Ueberschuss geht also unbenutzt verloren, und kann daher ohne Nachtheil wegbleiben.

Vorgang. Ganz derselbe wie beim Aether muriaticus. Der gebildete schwere Salzäther löst sich, nebst den übrigen neu entstandenen Verbindungen, in dem freien Weingeiste auf und destillirt mit demselben über.

Prüfung. Der Salzätherweingeist ist farblos, neutral und besitzt den Geruch und Geschmack nach Chloräther und Weingeist. Sein spec. Gewicht ist 0,840 bis 0,850. Mit dem vierfachen Volum Wasser geschüttelt, muss sich in der Ruhe etwas Chloräther am Boden des Gefässes abscheiden.

Aether nitrosus.

(*Aether nitricus, Naphtha nitri, Salpetrigsaures Aethyloxyd,
Salpeteräther, Salpeternaphtha.*)

Formel: $C_4 H_5 O + NO_3 = AeO + NO_3.$

Bereitung. In ein cylindrisches Glas, welches 6 — 8 mal höher als weit ist, giesse man 10 Theile rauchende Sal-

petersäure von 1,52 spec. Gewicht, auf diese, mit der Vorsicht, dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, 3 Theile Wasser, und auf dieses mit derselben Vorsicht 16 Theile Weingeist von 90%, verbinde das Glas mit feuchter Blase, in welche man einen Nadelstich macht, und stelle dasselbe an einen kühlen Ort, im Sommer in ein Gefäß mit kaltem Wasser. Die gelbe Farbe der Säure geht allmählig ins Grüne, dann ins Blaue über, endlich verschwindet auch diese, und die beiden untersten Schichten bilden eine farblose, über welcher die Weingeistschichte, die nun eine strohgelbe Farbe angenommen, sich befindet. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist (nach etwa dreiwöchentlichem Stehen), ziehe man die obere gelbe Flüssigkeit mit einem Heber ab, versetze sie so lange mit Kalkmilch, bis die saure Reaction verschwunden ist, lasse absetzen, trenne die leichtere gelbe Flüssigkeit von der darunter befindlichen wässrigen Salzlauge, und rectificire sie bis auf $\frac{1}{6}$ Rückstand in einem Apparate, durch welchen man während der Destillation einen anhaltenden Strom von Kohlensäuregas leitet. Man kittet zu diesem Behufe die Röhre, welche das (gewaschene) Kohlensäuregas herzuleitet, in den Tubus der Retorte, und verbindet die Vorlage mit der Retorte nicht ganz luftdicht mittelst Blase. Das Uebergegangene muss sogleich in eine Flasche, welche ganz davon gefüllt wird, gethan und dieselbe luftdicht verschlossen werden. Es beträgt ohngefähr die Hälfte vom Gewichte des angewandten Weingeistes.

Vorgang. Den Weingeist haben wir bereits in dem Artikel „Aether purus“ als das Hydrat eines Oxydes kennen gelernt, welches die Zusammensetzung $C_4 H_5 O + HO$ hat. Die Salpetersäure verbindet sich nicht mit diesem Oxyde (Aethyloxyde), sondern die salpetrige Säure; jene muss daher erst 2 M.-G. Sauerstoff verlieren, wenn salpetrigsaures Aethyloxyd entstehen soll.

1 M.-G. $C_4 H_6 O_2$ und 1 M.-G. NO_5 bilden:

1 M.-G. $C_4 H_5 O + NO_5$, 1 M.-G. HO und 2 M.-G. O .

Die beiden ausgeschiedenen M.-G. Sauerstoff entweichen aber nicht frei, sondern wirken oxydirend auf ein zweites M.-G. Weingeist, dem sie 2 M.-G. Wasserstoff entziehen, wodurch 2 M.-G. Wasser und ein neuer Körper, der sogenannte Aldehyd (Alkohol dehydrogenatum) = $C_4 H_4 O_2$ entstehen.

1 M.-G. $C_4 H_6 O_2$ und 2 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $C_4 H_4 O_2$ und 2 M.-G. HO .

Auf 789 Theile Salpetersäurehydrat bedarf man also 1288 Theile Weingeist von 90%. Der Gehalt von Untersalpetersäure = NO_4 in der rauchenden vermindert die Menge des Aldehyds

etwas, denn die Untersalpetersäure braucht nur 1 M.-G. Sauerstoff zu verlieren, um salpetrige Säure zu werden. Ausser Salpeteräther, Aldehyd und Wasser treten aber stets noch als Nebenprodukte auf, Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kleesäure. — Um die allzustürmische Einwirkung der Säure auf den Weingeist zu verhüten, unternimmt man die Bereitung des Salpeteräthers in der Kälte und trennt Säure und Weingeist noch durch eine Schicht Wasser. Die Farbenveränderung der gelben Säure ins Grüne und Blaue kommt daher, dass beim Eindringen des Wassers eine Portion Untersalpetersäure in salpetrige Säure (welche blau aussieht) und Salpetersäure zerlegt wird:

2 M.-G. NO_4 bilden: 1 M.-G. NO_2 und 1 M.-G. NO_5 , die blaue salpetrige Säure bringt aber mit der noch unzerlegten gelben Untersalpetersäure eine grüne Färbung hervor, und die blaue Färbung erscheint erst dann, wenn keine Untersalpetersäure mehr vorhanden ist. Sobald alle auf diese Weise entstandene salpetrige Säure an den Weingeist getreten ist, verschwindet natürlich auch die blaue Färbung.

Das Schütteln mit Kalkmilch hat zum Zweck, die dem Salpeteräther beigemischte Salpetersäure u. s. w. abzustumpfen. Die dadurch gebildeten Salze, der freie Weingeist und der grösste Theil des Aldehyds werden von dem Wasser der Kalkmilch aufgenommen. Ein Theil Aldehyd bleibt aber mit dem Salpeteräther hartnäckig verbunden. *) Das Rectificiren muss in einer Atmosphäre von Kohlensäure geschehen, denn bei Unterlassung dieser Vorsicht würde der Sauerstoff der im Apparate befindlichen atmosphärischen Luft den Salpeteräther sogleich wieder theilweise entmischen und freie Salpetersäure bilden.

Prüfung. Der Salpeteräther ist eine strohgelbe Flüssigkeit, von starkem ätherischen und angenehmen, den Borsdorfer Aepfeln ähnlichem, Geruche und ähnlichem süsslichen Geschmacke. Sein spec. Gewicht beträgt 0,886. Er ist äusserst flüchtig, flüchtiger als Schwefeläther, und kocht schon bei $+21^\circ\text{C}$. 48 Theile Wasser lösen 1 Theil davon auf. Mit Weingeist mischt er sich in jedem Verhältnisse. Ohne Zersetzung lässt er sich nicht lange

*) Die Methode, das durch Kochen von Salpetersäure und Stärkmehl entwickelte Gas in Weingeist zu leiten, liefert auch einen aldehydhaltigen Aether, denn jenes Gas ist nicht salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure.

aufbewahren; namentlich nimmt er in Berührung mit der Luft äusserst schnell saure Reaction an, wobei, ausser Salpetersäure, auch noch andere Oxydationsprodukte, z. B. Aepfelsäure, entstehen.

Aether nitrosus alkoholatus.

(*Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus nitri dulcis, Weingeistiger Salpeteräther, Salpeterätherweingeist, Versüssster Salpetergeist.*)

Formel: $(\text{AcO} + \text{NO}_3) + x\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2, \text{HO}$.

Bereitung. Man erhält dieses Präparat durch Destillation eines Gemisches von Weingeist und Salpetersäure. Gewöhnlich werden auf 24 Theile Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$ (0,840 spec. Gewicht) 6 Theile Säure von 1,20 spec. Gewicht vorgeschrieben. Man destillirt aus einer Retorte im Sandbade oder über freiem Feuer so lange, bis 20 Theile übergegangen sind, schüttelt diese mit gebranntem Kalk in einer verstopften Flasche so lange, als hineingetauchtes Lakmuspapier noch geröthet wird, giesst die neutrale Flüssigkeit von dem überschüssigen Kalke ab und rectificirt sie bis auf einen geringen Rückstand, wobei zur Abhaltung der Luft die Fugen zwischen Retorte und Vorlage mit Blase verschlossen werden, in welche man nur ein paar Nadelstiche macht, damit die eingeschlossene Luft entweichen kann. Man bekommt gegen 18 Theile Salpeterätherweingeist, den man sogleich in 3—4 Unzen haltende, gut zu verschliessende Gläser füllt.

Vorgang. Dieser ist ganz derselbe, wie bei der Darstellung des Salpeteräthers, d. h. es bilden sich hauptsächlich salpetrig-saures Aethyloxyd und Aldehyd:

1 M.-G. NO_5 und 2 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ bilden:
1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} + \text{NO}_3$, 1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ u. 3 M.-G. HO ,
welche in dem überschüssigen Weingeiste aufgelöst bleiben. Ausser seinem Gehalte an Weingeist unterscheidet sich also diess Präparat noch dadurch von Salpeteräther, dass es allen gebildeten Aldehyd (welcher vom Salpeteräther durch die Behandlung mit Wasser grösstentheils entfernt wird) enthält. Ausser den beim Salpeteräther genannten Nebenprodukten der Einwirkung der Salpetersäure auf den Weingeist, bildet sich hier während der Destillation des Gemisches auch Kleesäure (und Aepfelsäure?),

die natürlich in der Retorte zurückbleiben. — Das Aufbewahren des Präparats in mehreren kleinen Gläsern geschieht, damit beim Gebrauche nicht der ganze Vorrath auf einmal sauer wird.

Prüfung. Der Salpeterätherweingeist ist eine fast wasserhelle (einen schwachen Stich ins Gelbliche besitzende) Flüssigkeit von ähnlichem, nur etwas schwächerem Geruche und Geschmacke wie der Salpeteräther, und 0,840 bis 0,850 spec. Gewichte. Seine leichte Zersetzbarkeit bei Berührung mit der Luft ist Ursache, dass er in nicht ganz gefüllten Gefässen schon nach kurzer Zeit eine saure Reaction annimmt. Wenn diese noch nicht so weit vorgeschritten ist, dass mit kohlen saurem Kali ein Aufbrausen entsteht, so verdient das Präparat noch keinen gegründeten Tadel. Wollte man, um dem Sauerwerden vorzubeugen, den Salpeterätherweingeist über Magnesia, Kali oder Kalk stehen lassen, so würde dadurch nach und nach eine gänzliche Entmischung desselben herbeigeführt werden. War zur Bereitung eine chlorhaltige Salpetersäure angewandt, so enthält das Präparat Chloräther, und dann entsteht durch Schütteln mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber eine weisse Trübung von Chlorsilber, die am Lichte violett wird. Beim Verdunsten in der Wärme darf kein Rückstand bleiben.

Aldehydum.

(*Alkohol dehydrogenatum, Aldehyd.*)

Formel: $C_4H_4O_2$.

Bereitung. 3 Theile gepulverter Braunstein, 3 Theile conc. Schwefelsäure, welche man vorher mit 2 Theilen Wasser verdünnt hat, und 2 Theile Weingeist von 90% werden in eine Retorte gebracht, diese ins Sandbad gelegt, eine Vorlage, jedoch nicht ganz luftdicht, angefügt, und so lange, unter beständiger Abkühlung der Vorlage, destillirt, bis etwa $2\frac{1}{2}$ Theile übergegangen sind. Das Destillat wird über sein gleiches Gewicht wasserleeres Chlorcalcium im Wasserbade zur Hälfte abgezogen, und das Uebergegangene abermals so behandelt, so dass man zuletzt etwa $\frac{1}{2}$ Theil Flüssigkeit erhält. Dieses letzte Destillat wird mit seinem doppelten Volum Aether vermischt, und in die Mischung so lange gasförmiges Ammoniak (entwickelt aus

gleichen Theilen Kalkhydrat und Salmiak) geleitet, bis sie stark nach Ammoniak riecht. Schon während der Absorption des Gases trübt sich die Flüssigkeit; nach 12stündigem ruhigen Stehen des gut verschlossenen Glases findet man an dem Boden und den Seitenwänden desselben eine Menge wasserheller rhomboëdrischer Krystalle, die sich durch längeres Stehen noch vermehren. Doch darf man das Ganze auch nicht zu lange stehen lassen, weil die krystallinische Verbindung sonst wieder zerlegt wird; sondern nach 8—14 Tagen giesst man das Flüssige von den Krystallen ab, wäscht diese ein paar Mal mit Aether ab, trocknet sie zwischen Papier, löst sie in ihrem gleichen Gewichte Wasser, giesst die Lösung in eine Retorte, in welcher sich eine vorher erkaltete Mischung von $1\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure (auf 1 Th. Krystalle) und 2 Theilen Wasser befindet, setzt die Retorte ins Wasserbad, legt eine Vorlage an, erwärmt gelinde und unterbricht die Destillation, wenn das Wasser im Wasserbade zu sieden beginnt. Das Destillat, wasserhaltiger Aldehyd, wird über sein gleiches Gewicht geglühtes Chlorcalcium rectificirt. Damit beim Zusammentritt des wasserhaltigen Aldehyds mit dem Kalksalze keine zu starke Erhitzung stattfindet, wodurch leicht ein Theil des erstern verloren gehen könnte, bringe man das Salz erst in die (tubulirte) Retorte, lutire eine Vorlage an, lege die Retorte in kaltes Wasser (im Winter in Eis oder Schnee) und giesse durch einen in den Tubus mittelst eines Korks befestigten langhalsigen Trichter die Flüssigkeit portionenweise nach, verschliesse dann den Tubus vollständig, lege die Retorte ins Wasserbad und erwärme gelinde. Durch eine zweite Rectification über Chlorcalcium werden die letzten Spuren von Wasser zurückgehalten. — Die Ausbeute ist sehr geringe; ich erhielt $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des angewandten Weingeistes.

Vorgang. Beim Aufeinanderwirken von Schwefelsäure, Braunstein (Mangansuperoxyd) und Alkohol bilden sich mehrere Produkte, hauptsächlich und in grösster Menge aber der sogenannte Aldehyd, indem der durch die Schwefelsäure aus dem Braunstein freigemachte Sauerstoff an 2 M.-G. Wasserstoff des Alkohols tritt und Wasser bildet; die übrigen Elemente des Alkohols stellen den Aldehyd dar.

2 M.-G. MnO_2 , 2 M.-G. SO_3 u. 1 M.-G. $C_4H_6O_2$ bilden:

2 M.-G. $MnO + SO_3$, 2 M.-G. HO u. 1 M.-G. $C_4H_4O_2$.

Die übrigen aus der Zersetzung des Alkohols hervorgehenden (Neben-) Produkte, welche diese Entstehungsweise des Aldehyds immer begleiten, sind: Kohlensäure, Ameisensäure, Amei-

senäther, Essigsäure, Essigäther und Spuren von reinem Aether. Das rohe Destillat wird mehrere Male über salzsauren Kalk destillirt, um ihm das Wasser zu entziehen, und, um die übrigen den Aldehyd begleitenden Verbindungen zu entfernen, mit Ammoniak behandelt, welches mit dem Aldehyd eine krystallinische Verbindung ($\text{NH}_3 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$) eingeht. Der Zusatz von Aether geschieht, weil sonst die Flüssigkeit beim Einstreichen des Gases bald zu einem krystallinischen Brei gesehen, und nur schwierig vollkommen gesättigt werden würde. Schwefelsäure scheidet aus diesem Salze den Aldehyd, welcher übergeht, und saures schwefelsaures Ammoniak bleibt zurück. Chlorcalcium endlich befreit den Aldehyd von anhängendem Wasser.

Prüfung. Der reine Aldehyd ist eine wasserhelle, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,790 spec. Gewicht, siedet bei $+ 21,8^\circ \text{C}$ und besitzt einen eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch. Er mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Weingeist und Aether, reagirt weder sauer noch alkalisch, verwandelt sich aber in Berührung mit Sauerstoff (z. B. wenn er in Gefässen, welche nur wenig Flüssigkeit enthalten, aufbewahrt wird) nach und nach in Essigsäure und Wasser.

1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ und 2 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ und 1 M.-G. HO.

Alkarsinum.

(Alkarsin, Kakodyloxyd.)

Formel: $\text{C}_4\text{H}_6\text{As}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{As}_2 + \text{O} = \text{Kd} + \text{O}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge arseniger Säure wird unter Besprengung mit Weingeist (zur Verhütung des Stäubens) zum feinsten Pulver zerrieben, ein gleiches Gewicht trocknen essigsäuren Kali's innig damit vermengt, und das Gemenge in eine Retorte gegeben, welche nur zu $\frac{1}{3}$ davon angefüllt werden darf. Die Retorte wird in eine eiserne Schale, welche auf einem eisernen Ringe in einem gut ziehenden, im freien Hofraume stehenden, Windofen ruht, gesetzt, an dieselbe eine tubulirte Vorlage luftdicht befestigt, letztere in eine leere Schüssel auf einen Strohkranz gelegt und in deren Tubus eine zweimal gebogene Glasröhre eingefügt, deren äusserer Schenkel in eine

mit Wasser gefüllte Schüssel mündet. Nachdem die Vorlage mit Schnee oder Eis umgeben ist, legt man Kohlfeuer unter die Retorte, verstärkt dasselbe bis zum Glühen der Letztern, und unterhält es so lange, als noch Gasblasen in dem vorgeschlagenen Wasser aufsteigen. Die Destillation dauert bei einer Quantität von 8 Unzen arseniger Säure gegen 3 Stunden. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, entfernt man schnell die Glasröhre, verschliesst den Tubus der Vorlage mit einem gutpassenden Korkstüpsel und lässt den Apparat erkalten. In der Vorlage befinden sich 2 Schichten Flüssigkeit, eine obere wässrige und eine untere bräunliche ölartige, und unter dieser ein schwärzliches Pulver von metallischem Arsen. Die Retorte enthält eine schwärzliche schaumige halb geflossene Masse, und im Halse ein schwarzes Sublimat von metallischem Arsen. Die obere wässrige Flüssigkeit wird von der bräunlichen ölartigen, welche grösstentheils aus Alkarsin besteht, so viel als möglich abgegossen; um aber die letztere in ein anderes Gefäss zu giessen, ist eine besondere Vorsicht nöthig, damit die Luft nicht damit in Berührung komme. Zu diesem Zweck füllt man den übrigen leeren Raum der Vorlage mit Kohlensäuregas, eben so das zur Aufnahme des Liquidums bestimmte Glas, welches aber grösser seyn muss, als die Masse des Liquidums beträgt, schüttelt letzteres mehrere Male mit Wasser, welches man jedesmal abgiesst, setzt dann so viel Aetzkalilauge hinzu, dass das Ganze stark alkalisch reagirt, und rectificirt die Flüssigkeit in einer Retorte, durch welche fortwährend bis zum Erkalten des Apparats Kohlensäuregas geleitet wird. Das Destillat besteht wieder aus 2 Schichten, welche aber beide farblos, und von denen die obere, geringere, Wasser ist. Um letzteres vollständig zu entfernen, muss eine abermalige Rectification, und zwar über gebrannten Kalk, in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgas vorgenommen werden. — Die Ausbeute beträgt etwa $\frac{1}{10}$ vom Gewichte der angewandten arsenigen Säure.

Vorgang. Das essigsäure Kali besteht aus $KO + C_4H_5O_3$, die arsenige Säure aus As_2O_3 . Bei der Aufeinanderwirkung beider denke man sich gleiche M.-G. (was hier mit gleichen Gewichtstheilen ziemlich nahe übereinstimmt) oder, um Brüche zu vermeiden, von jedem der beiden 3 M.-G. Die arsenige Säure treibt aus dem essigsäuren Kali die Säure; da aber letztere in wasserfreiem Zustande nicht bestehen kann, so zerfällt sie und bildet unter Aufnahme der Elemente von 2 M.-G. arseniger Säure: Alkarsin, Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasser-

stoff und metallisches Arsen, welche alle (die Kohlensäure und das Metall theilweise) übergehen, während das dritte Mischungsgewicht arseniger Säure nebst einer Portion Kohlensäure sich mit dem Kali verbinden und als arsenigsäures und kohlensäures Kali, gemengt mit etwas Arsenmetall, zurückbleiben.

3 M.-G. As_2O_3 und 3 M.-G. $\text{KO} + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ bilden:
 1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_6\text{OAs}_2$, 2 M.-G. HO , 4 M.-G. CO_2 , 2 M.-G. CO ,
 1 M.-G. CH , 2 M.-G. As ; 1 M.-G. $2\text{KO} + \text{As}_2\text{O}_3$
 und 1 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$.

oder:

3 M.-G. arsenige Säure = 6 As 9 O
 3 „ essigsäures Kali = 12 O 3 K 9 H 12 C

6 As, 21 O, 3 K, 9 H, 12 C

bilden:

1 M.-G. Alkarsin	2	1	6	4
2 „ Wasser		2	2	
4 „ Kohlensäure		8		4
2 „ Kohlenoxydgas		2		2
1 „ Kohlenwasserstoff			1	1
2 „ Arsen	2			
1 „ arsenigsäures Kali	2	5	2	
1 „ kohlensäures Kali		3	1	1

6 As 21 O 3 K 9 H 12 C

Nimmt man auf 2 M.-G. essigsäures Kali nur 1 M.-G. arseniger Säure, so ist der Process weit einfacher, denn:

2 M.-G. $\text{KO} + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ und 1 M.-G. As_2O_3 bilden:
 1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_6\text{OAs}_2\text{O}$, 2 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ und 2 M.-G. CO_2 .

Nach diesem Verhältniss habe ich aber noch nicht gearbeitet. Die ursprüngliche Vorschrift lässt gleiche Theile essigsäures Kali und arsenige Säure nehmen.

Da die Reaction von einem beträchtlichen Steigen der Masse begleitet ist, so muss die Retorte sehr geräumig seyn. Das entweichende Gasgemenge besitzt, wegen beigemengten Dämpfen von Alkarsin, einen höchst unangenehmen Geruch; man muss sich vor seiner Einathmung hüten, und überhaupt die grösste Vorsicht während der ganzen Arbeit mit diesem so giftigen Körper beobachten, daher die Destillation nicht anders als im Freien, und zur Winterszeit, wo Eis oder Schnee zum Abkühlen zu Gebote steht, angestellt werden darf. Das Destillat, eigentlich nur aus Wasser und Alkarsin, nebst etwas durch die grosse Hitze zugleich mit verflüchtigtem metallischem Arsen, bestehend, ent-

hält noch etwas im Anfange der Destillation unzersetzt verflüchtigte Essigsäure und arsenige Säure, und wegen der zersetzenden Einwirkung des Sauerstoffs der im Apparate befindlichen atmosphärischen Luft auf das Alkarsin unter dem Mitteinfluss von Wasser auch einen neuen Körper, das Alkargen = $C_4H_7As_2O_4$, auch Kakodylsäure = $C_4H_7As_2O_4$ od. $C_4H_6As_2O_3 + HO$ genannt.

1 M.-G. $C_4H_6As_2O$, 1 M.-G. HO und 2 M.-G. O bilden:
1 M.G. $C_4H_7As_2O_4 = C_4H_6As_2O_3 + HO$.

Die Bildung des Alkargens ist gewöhnlich von der Zersetzung eines kleinen Theils Alkarsin in Essigsäure, Wasser und arsenige Säure, gleichfalls durch den Sauerstoff der Luft bewirkt, begleitet.

1 M.-G. $C_4H_6As_2O$ und 8 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $C_4H_5O_3$, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. As_2O_3 .

Die Ursache der Gegenwart dieser beiden Säuren kann also eine doppelte seyn.

Wegen dieser schnellen Oxydation des Alkarsins und der dadurch leicht eintretenden Selbstentzündung desselben muss aus den Gefässen, in welche man das Alkarsin giessen, und in denen man es destilliren will, zuvor die atmosphärische Luft durch Kohlensäure vertrieben werden. Das Schütteln mit Wasser geschieht, um das Alkargen, die arsenige Säure und Essigsäure grösstentheils wegzuwaschen; durch die Behandlung mit Kalilauge und Destillation werden die letzten Spuren dieser Säuren abgeschieden. Zur Entfernung des Wassers aus dem so gereinigten Alkarsin dient die Destillation über gebrannten Kalk; hiebei müssen aber die Gefässe mit Wasserstoffgas gefüllt seyn, weil die Kohlensäure das durch die Aufnahme des Wassers entstandene Kalkhydrat zersetzen, kohlen-sauren Kalk bilden und das Wasser wieder frei machen würde.

Prüfung. Das reine Alkarsin ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von 1,462 spec. Gewichte, einem höchst widrigen, dem des Arsenwasserstoffgases ähnlichen Geruche und analogem Geschmacke. Es wirkt sehr giftig. In Wasser sinkt es unter, wird aber davon in geringer Menge aufgenommen. Mit Aether und Weingeist mischt es sich in allen Verhältnissen. Der Luft ausgesetzt, entwickelt es dicke weisse Nebel, erhitzt sich und bricht nach einigen Secunden in eine bläulichweisse Flamme aus, indem sich Wasser, Kohlensäure und arsenige Säure (welche als weisser Rauch entweicht) bilden.

1 M.-G. $C_4 H_6 As_2 O$ und 16 M.-G. O bilden:

4 M.-G. CO_2 , 6 M.-G. HO und 1 M.-G. $As_2 O_3$.

Ein kleiner Theil Arsen entgeht indessen dabei der Oxydation und bleibt als schwarzes Pulver zurück.

Alkohol (purum).

(*Alkohol absolutum. Reiner oder wasserfreier Alkohol.*)

Formel: $C_4 H_6 O_2$.

Bereitung. Mit einer beliebigen Menge Weingeist von 80% (wie ihn die Spiritusfabrikanten liefern) fülle man eine kupferne Destillirblase, welche mit zinnernem Helm und zinnerner Kühlröhre versehen ist, zu $\frac{3}{4}$ ihres Inhalts an, setze, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe, $\frac{1}{2}$ vom Gewichte des Weingeistes geglühten und gröblich gestossenen salzsauren Kalk hinzu, und destillire nach aufgesetztem und gutverklebtem Helme so lange bei mässigem Kohlfener, bis von 8 Theilen Weingeist 7 Theile übergegangen sind. Nun wechsele man die Vorlage, feuere noch eine Weile fort und höre erst dann damit auf, wenn das Uebergehende nicht mehr geistig schmeckt, welcher Zeitpunkt indessen sehr bald eintreten wird. Besitzt der zuletzt übergegangene Weingeist noch dieselbe Stärke wie die ersten 7 Theile, so mischt man ihn natürlich hinzu.

Dem so erhaltenen stärkern Alkohol setzt man auf die oben angegebene Weise die Hälfte seines Gewichts geglühten und gröblich gestossenen salzsauren Kalk hinzu, wechselt, nachdem $\frac{3}{4}$ des Alkohols übergegangen sind, die Vorlage und feuert wiederum so lange, bis Wasser kommt. Die erste (grössere) Portion dieses Destillats stellt einen Weingeist von 98 — 99% dar; die zweite ist gewöhnlich ebenso stark, mitunter aber 1 — 2% schwächer und muss in letzterm Falle besonders aufgehoben werden. — 8 Theile Weingeist von 80% liefern gegen 5 Theile absoluten.

Vorgang. Die Anwendung des geglühten (wasserfreien) salzsauren Kalks = Ca Cl zur Entwässerung des Weingeistes beruht auf der Eigenschaft des ersteren, 2 M.-G. Wasser mit solcher Kraft zu binden, dass sie erst durch Glühhitze wieder ausgetrieben werden können. Theoretisch sollte man voraussetzen,

dass 80 procentiger Weingeist durch eine grosse Menge Kalksalzes sogleich in einmaliger Destillation zu absolutem (wasserfreiem) gebracht werden müsste; die Erfahrung stimmt aber mit dieser Voraussetzung nicht ganz überein, sondern der Weingeist muss erst eine gewisse Stärke erreicht haben, ehe er die letzten Antheile Wasser abgibt. Durch die erste Destillation erhält man Weingeist von 90% (spec. Gew. = 0,818), welcher zu manchen andern Zwecken z. B. zur Darstellung des Aethers geeignet ist. — Suchen wir nun auch theoretisch zu beweisen, dass Weingeist von 80% durch Destillation über $\frac{1}{3}$ Choralcium auf 90% gebracht werden kann. 20% Wasser im Weingeist entsprechen $1\frac{1}{3}$ M.-G.; die Zusammensetzung eines solchen Weingeistes kann daher durch die Formel = $3C_4H_6O_2 + 4HO$ ausgedrückt werden. Um die Hälfte dieses Wassers, nemlich 2 M.-G. zu binden, ist 1 M.-G. Chlorcalcium nöthig; es bleibt dann der Weingeist noch mit 2 M.-G. Wasser vereinigt.

3 M.-G. $C_4H_6O_2$, 4 M.-G. HO und 1 M.-G. Ca Cl bilden:
1 M.-G. Ca Cl + 2 HO, 3 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 2 M.-G. HO.

Auf 2176 Theile 80procentigen Weingeist sind also zu diesem Zweck 694 Theile Choralcium erforderlich, oder auf 3 Theile des erstern 1 Theil des letztern. Zur Entziehung der andern 10 Proc. Wasser, bei der zweiten Destillation, bedarf es eines Ueberschusses von Chlorcalcium, damit dieses vermöge seiner Masse die Verwandtschaft zwischen dem Alkohol und Wasser aufhebe.

Prüfung. Die wichtigste Prüfung des Weingeistes ist die auf seinen Gehalt an wasserfreiem Alkohol, den man durch das specifische Gewicht erfährt. Der ganz wasserfreie besitzt eine Dichtigkeit von 0,792. Genau von dieser Stärke kann man ihn nur durch wiederholte Behandlung mit Chlorcalcium erhalten, was aber für die Praxis kaum nothwendig ist, denn er zieht mit der grössten Begierde wiederum Wasser an, und kann daher nicht sorgfältig genug verschlossen werden. Das spec. Gewicht des nach obigem Verfahren dargestellten (98 — 99 procentigen) Alkohols ist 0,798. Wurde die Destillation zu stürmisch betrieben, so kann mit den Dämpfen des Weingeistes leicht etwas Chlorcalcium übergerissen seyn, in welchem Falle salpetersaures Silber eine weisse in Salpetersäure unlösliche, am Lichte violett werdende Trübung von Chlorsilber erzeugt. Die übrigen möglichen Verunreinigungen kommen mit denen des gewöhnlichen Weingeistes und Branntweins überein, und sind: Fuselöl, Essigsäure, Kupfer. Das Fuselöl, welches sich schon bei der Gäh-

rung des Getreides oder der Kartoffeln erzeugt, und in jedem rohen Weingeist enthalten ist, giebt sich durch seinen höchst widrigen Geruch zu erkennen, welcher besonders hervortritt, wenn man etwas Weingeist zwischen den Händen reibt und dann daran riecht. Der Alkohol des Weingeistes entweicht nemlich eher als das Fuselöl, und verdeckt dann den Geruch des Fuselöls nicht mehr. Fuseliger Weingeist wird auch beim Vermischen mit viel Wasser trübe, indem sich das Fuselöl ausscheidet; ein solches Gemisch entwickelt den Fuselgeruch stärker als der Weingeist allein. Noch ein sicheres Mittel, das Fuselöl zu erkennen, ist, einige Loth Weingeist mit einigen Tropfen Aetzkalilauge zu versetzen, bis auf etwa $\frac{1}{2}$ Loth langsam zu verdunsten und zu dem Rückstande etwas verdünnte Schwefelsäure zu tröpfeln. Bei Gegenwart des Fuselöls entwickelt sich nun der penetrante Geruch desselben. Das Aetzkali bewirkt nemlich, indem es sich mit dem Fuselöl verbindet, dass letzteres nicht mit dem Weingeiste verdunstet, und aus der Verbindung mit dem Kali macht die Schwefelsäure das Fuselöl wieder frei. Eine durch salpetersaures Silber im Weingeiste entstehende röthliche Färbung (welche wahrscheinlich auf einer Reduction des Silbers beruht) ist auch ein Zeichen von der Gegenwart des Fuselöls. — Die Essigsäure entsteht durch Oxydation des Weingeistes, wenn dieser sehr verdünnt ist und einer, die gewöhnliche Lufttemperatur übersteigenden Wärme ausgesetzt wird, in der Regel, gleichzeitig mit dem Fuselöle, bei der Gährung des Getreides u. s. w. Ist so wenig Essigsäure vorhanden, dass das Lakmuspapier nicht deutlich geröthet wird, so setze man zu einigen Loth Weingeist einige Gran kohlensauren Kalk, verdunste in gelinder Wärme bis beinahe zur Trockne und tröpfele zu dem Rückstande etwas concentrirte Schwefelsäure, worauf (wegen Zersetzung des gebildeten essigsauren Kalks) sogleich der Geruch nach Essigsäure sich verbreiten wird. — Kupfer gelangt dann in den Weingeist, wenn derselbe freie Säure (Essigsäure) enthält und in einem Apparate destillirt wird, dessen Kühlrohr aus Kupfer gefertigt ist. Nach dem Verdunsten eines solchen Weingeistes bis auf einen geringen noch flüssigen Rückstand und Zutropfen von Kaliumeisencyanür wird eine röthliche Färbung bis braunrothe Trübung (s. Acid. aceticum) entstehen.

Anmerkung. Die gewöhnlich gebräuchlichen Weingeist-Sorten sind, nach dem Grade ihrer Concentration gereiht, folgende:

- 1) Absoluter oder wasserfreier Alkohol (Alkohol absolutum).
Spec. Gew. = 0,792 — 0,798.

- 2) Weingeist von 90 (Gewichts-) Procenten Alkohol (Spiritus vini alcoholicus). Spec. Gew. = 0,818.
- 3) Weingeist von 80 (Gewichts-) Procenten Alkohol (Spiritus vini rectificatissimus). Spec. Gew. = 0,840.
- 4) Weingeist von 60 (Gewichts-) Procenten Alkohol (Spiritus vini rectificatus). Spec. Gew. = 0,880.
- 5) Weingeist von 40 (Gewichts-) Procenten Alkohol (Spiritus frumenti). Spec. Gew. = 0,925.

Aluminium oxydatum.

(*Argilla pura, Alumina pura, Aluminiumoxyd, reine Thonerde oder Alaunerde.*)

Eormel: $\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{HO}$.

Bereitung. 3 Theile Alaun werden in 60 Theilen warmen dest. Wasser aufgelöst, und dazu eine Auflösung von kohlensaurem Kali in seinem dreifachen Gewichte Wasser so lange in kleinen Portionen gesetzt, als noch ein Aufbrausen entsteht und eine abfiltrirte Probe durch fernern Zusatz von kohlensaurem Kali keine Trübung mehr erleidet. $1\frac{1}{2}$ Theile kohlensaures Kali sind in der Regel hinreichend, enthält aber dasselbe viel Chlorkalium, so gebraucht man natürlich etwas mehr. Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst nach 24 Stunden die überstehende klare Salzlauge ab, füllt das Gefäß wieder mit warmem Wasser, giesst nach dem Absetzen ab und wiederholt diess Auswaschen so lange, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Den breiartigen Niederschlag bringt man nun in eine geräumige Porcellanschale, erwärmt, setzt unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen oder porcellanenen Spatel so lange Salzsäure hinzu, bis vollständige Auflösung erfolgt ist, wozu man 1 Theil Säure von 1,130 spec. Gewicht bedarf, giesst die Auflösung in einen geräumigen Hafen, verdünnt sie noch mit dem Doppelten Wassers, und präcipitirt mit Ammoniakliquor im Ueberschuss, von welchem ebenfalls 1 Theil nöthig ist, wenn sein spec. Gew. 0,960 beträgt. Der voluminöse weisse Niederschlag wird, wie vorhin, durch Absetzenlassen und Decantiren ausgewaschen, zuletzt auf ein mit Druckpapier überlegtes Seihetuch gebracht und in gelinder Wärme getrocknet. Sein

Gewicht wird ohngefähr $\frac{1}{6}$ von dem des angewandten Alauns betragen.

Vorgang. Der (Kali-) Alaun besteht aus 1 M.-G. schwefelsaurem Kali ($\text{KO} + \text{SO}_3$), 1 M.-G. schwefelsaurer Thonerde ($\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$) und 24 M.-G. Wasser (24HO) = $\text{KO} + \text{SO}_3$, $\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$, 24HO . Kohlensaures Kali ($\text{KO} + \text{CO}_2$) entzieht der schwefelsauren Thonerde die Säure, während die Thonerde als Hydrat niederfällt und Kohlensäure entweicht.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$, $\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 + 24 \text{HO}$ und

3 M.-G. $\text{KO} + \text{CO}_2$ bilden:

4 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$, 1 M.-G. $\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{HO}$,

21 M.-G. HO und 3 M.-G. CO_2 .

5936 Theile Alaun würden also zur vollständigen Zerlegung 2598 Theile kohlensaures Kali erfordern, allein man bedarf wenigstens 3000 Theile des letztern, weil die Thonerde beim Niederfallen eine gewisse Menge davon bindet. Um den Niederschlag von diesem kohlensauren Kali zu befreien, muss er wieder in Salzsäure aufgelöst und die Thonerde mit Ammoniak präcipitirt werden. Wie zu der Fällung des Alauns mit dem kohlensauren Kali, muss auch zum Auflösen des Niederschlags in der Salzsäure, wegen des vom Entweichen der Kohlensäure herrührenden Brausens, ein geräumiges Gefäss genommen, und im letztern Falle Wärme angewandt werden, weil sonst die Auflösung nicht vollständig erfolgt. Von den dadurch gebildeten Salzen, Chloraluminium und Chlorkalium, wird nur das erstere vom Ammoniak zersetzt; Chlorammonium bleibt aufgelöst und Thonerdehydrat fällt nieder:

1 M.-G. $\text{Al}_2 \text{Cl}_3$, 3 M.-G. NH_3 und 6 M.-G. HO bilden:

3 M.-G. $\text{NH}_4 \text{Cl}$ und 1 M.-G. $\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{HO}$.

Direkt lässt sich die Thonerde aus dem Alaun nicht durch Ammoniak rein niederschlagen denn dieses Präcipitat ist basisch schwefelsaure Thonerde (s. Alumina sulphurica).

Die beim Niederschlagen des Alauns mit kohlensaurem Kali abfallende Salzlauge wird auf schwefelsaures Kali benutzt.

Prüfung. Das reine Thonerde-Hydrat bildet im getrockneten Zustande schmutzig gelbe, hornartig aussehende Stücke, die durch Reiben in ein weisses Pulver verwandelt werden. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht und ohne Brausen löslich in Säuren; die salzsaure Lösung darf weder von Chlorbaryum weiss, noch von Kaliumeisencyanür blau getrübt werden, was im erstern Falle Schwefelsäure, im zweiten Eisen (s. Acid. aceticum)

anzeigen würde. Ein Hinterhalt von Kali giebt sich zu erkennen, wenn man das zerriebene Präparat mit einer Auflösung von Weinsteinsäure schüttelt und keine vollständige Lösung erfolgt, sondern ein weisser krystallinischer Rückstand, neugebildetes saures weinsteinsaures Kali, bleibt.

Aluminium oxydatum sulphuricum.

(*Argilla sulphurica, Alumina sulphurica. Schwefelsaure Alaun- oder Thonerde.*)

Formel der wasserfreien: $\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$.

Formel der krystallisirten: $\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 + 18 \text{HO}$.

Bereitung. 3 Theile Alaun löse man in 60 Theilen warmen Wassers auf, setze nach dem Erkalten der Lösung so lange ätzenden Ammoniakliquor hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt (wozu etwas über 2 Theile Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht ausreichen werden), befreie den Niederschlag von der anhängenden Salzlauge durch Decantiren, bringe ihn dann auf ein leinenes Seihetuch, nach dem Abtropfen in eine porcellanene Schale, erwärme diese, und setze unter beständigem Umrühren der breiartigen Masse so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Man bedarf zu diesem Zweck etwas mehr als $3\frac{1}{2}$ Theile verdünnte Säure. Die Auflösung wird, wenn es nöthig ist, filtrirt und entweder krystallisirt, oder, da sie nur schwierig anschiesst, im Sandbade langsam zur Trockne gebracht. — Man erhält etwas über 2 Theile krystallisirte, oder etwas über 1 Theil eingetrocknete schwefelsaure Thonerde.

Vorgang. Der (Kali-) Alaun (s. den vorigen Artikel) wird durch eine Auflösung des ätzenden Ammoniaks (NH_3) in der Art zerlegt, dass alle Thonerde, aber verbunden mit 1 M.-G. Schwefelsäure und 9 M.-G. Wasser, ausgeschieden, und 2 M.-G. schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet werden, welche mit dem schwefelsauren Kali des Alauns aufgelöst bleiben.

1 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$, $\text{Al}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$, 24 HO und
2 M.-G. HN_3 bilden:

1 M.-G. $\text{Al}_2 \text{O}_3 + \text{SO}_3$, + 9 HO, 2 M.-G. $\text{NH}_4 \text{O} + \text{SO}_3$,
1 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$ und 13 M.-G. HO.

5936 Theile Alaun bedürfen also 426 Theile wasserfreies oder 4260 Theile wässriges Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht (worin ohngefähr $\frac{1}{10}$ wasserfreies) zur Zersetzung. Um den Niederschlag, $Al_2 O_3 + SO_3 + 9 HO$, wieder auflöslich zu machen, d. h. in neutrale schwefelsaure Thonerde zu verwandeln, bedarf man 2 M.-G. Schwefelsäure = 1002 oder 1226 Schwefelsäure-Hydrat ($SO_3 + HO$) oder 7356 verdünnte Schwefelsäure (worin $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure-Hydrat).

Prüfung. Die neutrale schwefelsaure Thonerde krystallisirt schwierig in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, welche geruchlos sind, süßlich zusammenziehend schmecken und sich in 2 Theilen Wasser auflösen. Eintrocknet bildet sie ein weisses krystallinisches Pulver, welches an der Luft nicht feucht wird und etwas über vier Theile kaltes Wasser zur Auflösung erfordert. Das krystallisirte Salz schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser, verliert das letztere, in stärkerer (Glüh-) Hitze entweicht auch die Schwefelsäure, und reine Thonerde bleibt zurück. Ausser den Verunreinigungen, welche bei der reinen Thonerde genannt sind, kann sie auch, wenn nicht sorgfältig ausgewaschen war, Ammoniak enthalten, was beim Uebergiessen mit Kalilauge an dem Geruch zu erkennen ist.

Ammoniacum causticum aquosum.

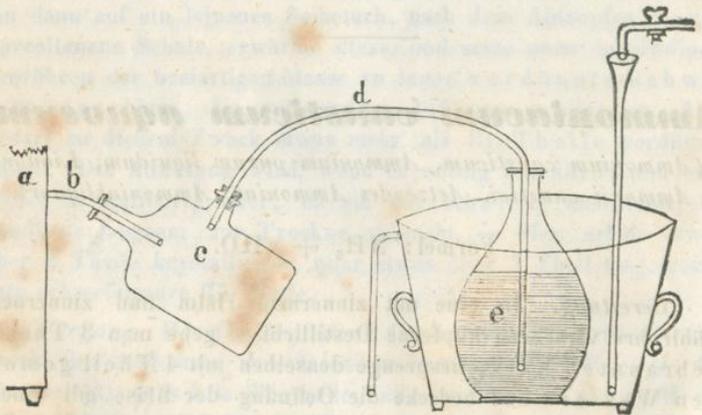
(*Ammonium causticum, Ammonium purum liquidum, Liquor Ammonii caustici. Aetzendes Ammoniak, Ammoniakliquor.*)

Formel: $NH_3 + xHO$.

Bereitung. In eine mit zinnernem Helm und zinnernem Kühlrohre versehene kupferne Destillirblase gebe man 3 Theile gebrannten Kalk, besprenge denselben mit 1 Theil gemeinen Wassers und bedecke die Oeffnung der Blase mit einem Deckel, den man noch mit einem Steine beschwert. Nachdem der Kalk gelöscht und erkaltet ist, setze man 3 Theile gröblich gestossenen Salmiak und noch 2 Theile Wasser hinzu, arbeite das Ganze mit einem starken eisernen Spaten so lange durcheinander, bis es einen gleichförmigen Brei darstellt, setze den Helm auf und verstreiche die Fugen mit steifem Mehlkleister, über welche man noch Streifen von Papier oder thierischer Blase

legt, die mit starkem Bindfaden versehen werden. An die Abflussröhre des Kühlapparats füge man mit doppelter Blase eine tubulirte Flasche (oder Kolben) luftdicht an, und in den Tubulus der letztern, mittelst eines durchbohrten Korks, eine bleierne Röhre, deren anderes Ende beinahe auf den Boden eines gläsernen Ballons reicht, in welchem sich $4\frac{1}{2}$ Theile destillirtes Wasser befinden. Der Ballon selbst muss zum Behuf der Abkühlung während der Destillation in einem hölzernen Kübel stehen, und seine Oeffnung wird mit Blase, jedoch nicht ganz luftdicht, verschlossen. Nun gebe man gelindes Kohlenfeuer. Sobald die Gas-Entwicklung begonnen hat, fülle man den Kübel, in welchem der Ballon steht, mit kaltem Wasser, und lasse mittelst eines Metallrohrs fortwährend einen dicken Strahl kalten Wassers auf den Boden desselben gehen, während der überschüssige Theil Wasser von der Oberfläche durch eine am obern Theil des Kübels angebrachte Oeffnung abläuft, so dass also unten an der Basis des Ballons das kalte Wasser zu- und oben das warmgewordene abläuft.

Der folgende Holzschnitt zeigt die eben erwähnte Vorrichtung.



a ist das Kühlfass, *b* die Abflussröhre des Kühlrohrs, *c* die tubulirte Vorlage u. s. w. Gleichzeitig mit dem Gase destillirt auch etwas flüssiges Ammoniak über und sammelt sich in der ersten Vorlage *c*. Auf die Feuerung ist die grösste Aufmerksamkeit zu verwenden, und in keinem Falle darf sie unterbrochen, sondern muss immer gleichförmig unterhalten werden, weil

sonst die Flüssigkeit aus dem Ballon *e* leicht in die Flasche *c* zurücksteigen würde. Fängt das Gas an, nur mehr schwach überzugehen, so verstärke man das Feuer ein wenig, und hört das Glucken endlich ganz auf, so ziehe man die Bleiröhre aus dem Ballon *e*, sperre die Mündung derselben durch eine mit $\frac{1}{2}$ —1 Pfund destillirtem Wasser gefüllte Glasflasche ab, und setze die Erhitzung noch so lange fort, bis der Inhalt der Flasche *c* $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theile beträgt. Der Inhalt des Ballons *e* wird, mit noch soviel destillirtem Wasser versetzt, dass das spec. Gewicht 0,960 beträgt, gegen $7\frac{1}{2}$ Theile, und derjenige der Vorlage *c*, auf dasselbe spec. Gewicht gebracht, gegen $2\frac{1}{2}$ Theile betragen. Man giesse aber beide Flüssigkeiten nicht zusammen, denn die aus der Vorlage *c* ist nicht so rein als die andere und stets etwas getrübt, hellt sich jedoch durch längeres Stehen so vollständig auf, dass sie mit Leichtigkeit von dem Bodensatze klar abgossen werden kann.

Statt der kupfernen Destillirblase kann man sich sehr zweckmässig eines gusseisernen Gefässes bedienen, dessen obere nicht zu weite Oeffnung durch einen aufzuschraubenden eisernen Deckel verschlossen wird, in welchem ein kurzes eisernes Rohr befestigt ist, welches man durch ein bleiernes, das in die Vorlage *c* reicht, verlängert. — Soll der Salmiakgeist nur in kleinen Quantitäten bereitet werden, so lösche man zuvor den Kalk in einem eisernen Kessel mit der Hälfte seines Gewichts Wasser, menge schnell den gestossenen Salmiak darunter, schütte das Gemenge in einen Glaskolben, setze denselben in das Sandbad, kütte eine bleierne oder gläserne Röhre ein und verfare übrighens wie oben.

Vorgang. Der Salmiak besteht aus gleichen Mischungsverhältnissen Ammonium (NH_4) und Chlor = $\text{NH}_4 \text{Cl}$. Kalk (Calciumoxyd = CaO) zerlegt ihn in der Weise, dass Chlorcalcium, Wasser und Ammoniak entstehen.

1 M.-G. $\text{NH}_4 \text{Cl}$ und 1 M.-G. CaO bilden:

1 M.-G. CaCl , 1 M.-G. HO und 1 M.-G. NH_3 .

667 Theile Salmiak bedürfen also nicht mehr als 352 Theile Kalk; wenn aber, wie oben, gleiche Theile beider vorgeschrieben werden, so geschieht diess einmal desshalb, weil der Kalk niemals ganz rein ist, und zweitens, um die Berührungspunkte zwischen Salmiak und Kalk zu vermehren und dadurch eine vollständige Zerlegung zu erzielen. Aus letzterer Ursache ist auch mehr Wasser vorgeschrieben, als zum Löschen des Kalks hin-

reicht, nemlich so viel, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. Das Löschen des Kalks (dessen nächster Zweck ist, den Kalk auf eine leichte und bequeme Weise in ein feines Pulver zu verwandeln) beruht auf der Begierde dieser Base, sich mit 1 M.-G. Wasser zum Hydrate zu vereinigen:

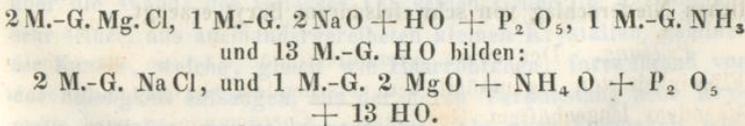
1 M.-G. CaO und 1 M.-G. HO bilden 1 M.-G. $\text{CaO} + \text{HO}$; mithin erfordern 352 Theile Kalk 112 Theile Wasser oder 3 Th. des erstern ohngefähr 1 Th. des letztern. Die dabei stattfindende Hitze rührt theils von dem Uebergange des Wassers aus dem flüssigen Zustande in den festen, und theils von der grossen Verwandtschaft des Kalks zum Wasser her. Um den grössern Theil des Salmiakgeistes vollkommen rein zu erhalten, muss nicht, wie es häufig geschieht, eine, sondern es müssen zwei Vorlagen angewandt werden. Die Verbindung beider geschieht, wegen der Zerbrechlichkeit der gläsernen Röhren, hier ohne Nachtheil für das Präparat mit einer bleiernen. Auf gute Abkühlung der zweiten Vorlage *e* muss darum besonders Bedacht genommen werden, weil durch den Uebergang des Ammoniaks aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand sehr viel Wärme frei wird, und widrigenfalls ein bedeutender Verlust an Ammoniak die Folge wäre.

In wie fern die angegebene Ausbeute an Salmiakgeist zu dem verwendeten Salmiak im richtigen Verhältniss steht, erhellt aus folgender Betrachtung. 667 Theile Salmiak enthalten 213 Theile Ammoniak (NH_3) oder drei Theile des erstern fast 1 Theil des letztern. Der Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht besteht in 100 Theilen aus 90,4 Wasser und 9,6 Ammoniak; folglich hat man in 10 Theilen (der oben angegebenen Ausbeute) fast 1 Th. reines Ammoniak.

Der in dem Entwicklungsgefäss verbliebene Rückstand besteht aus Chlorcalcium und (wegen überschüssig zugesetztem Kalk) Kalkhydrat, oder genauer: aus neutralem Chlorcalcium, basischem Chlorcalcium, ($\text{CaCl} + 3 \text{CaO}$) und Wasser. Er wird auf Chlorcalcium benützt, indem man ihn mit Wasser auskocht, wobei das basische Chlorcalcium zerlegt, alles Chlorcalcium nebst etwas freiem Kalk aufgelöst und Kalkhydrat ausgeschieden wird.

Prüfung. Der reine Ammoniakliquor ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem stechendem Geruch und höchst ätzendem laugenhaftem Geschmack. Curcupapier wird schon in einiger Entfernung stark davon gebräunt, nimmt aber beim Liegen an der Luft seine vorige gelbe Farbe wieder an. In der

oben angegebenen Stärke (0,960 spec. Gewicht) ist er zu den meisten Zwecken anwendbar. Wünscht man ihn stärker, so hat man diess natürlich ganz in seiner Gewalt, weil beide Vorlagen concentrirtere Flüssigkeiten enthalten. Wegen seiner Flüchtigkeit muss er in Gläsern mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln (Korkstöpsel werden davon braun und nach und nach zerfressen) an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. In gelinder Wärme muss er sich vollständig verflüchtigen; alles was dabei zurückbleibt, beweist irgend eine Verunreinigung. Der in der zweiten Vorlage befindliche ist in der Regel chemisch rein und nur mitunter von einer ganz leisen Spur Chlorammonium begleitet. Um das Chlor zu entdecken, muss vor oder nach dem Zusatz von salpetersaurem Silber mit Salpetersäure übersättigt werden, weil das etwa gebildete Chlorsilber sonst aufgelöst bleiben würde. Der Salmiakgeist der ersten Vorlage ist stets etwas trübe und hat fast immer auch einen Stich ins Gelbe. Die Färbung rührt von Spuren brenzlichen Oeles aus dem Salmiak her, und lässt sich durch Schütteln mit frischgeglühten ganzen Kohlen entfernen. Die Trübung kann 2 Ursachen haben, nemlich mechanisch mit übergerissenen Kalk und Zinnoxid. Der Kalk hat an dieser Trübung nur den geringern Theil und findet sich in dem Niederschlage wohl nur in so fern, als das Ammoniak Kohlensäure anzieht und mit dem übergerissenen Chlorcalcium durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile Chlorammonium und unlöslichen kohlen-sauren Kalk bildet; denn, wenn man den durch mehrwöchentliches Stehen eines solchen Ammoniakliquors vereinigten (grauweissen) Niederschlag mit einer Säure behandelt, so entsteht ein Brausen. Uebrigens bleibt auch stets ein Theil Kalk als Chlorcalcium aufgelöst, und lässt sich leicht an der mittelst oxalsaurem Ammoniak entstehenden Trübung erkennen; wird der oxalsaure Kalk abfiltrirt und dem Filtrate phosphorsaures Natron hinzugefügt, so erfolgt abermals eine Trübung, und zwar von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, weil der gewöhnliche gebrannte Kalk nie frei von Magnesia ist. Der letztere Niederschlag entsteht folgendermassen:



Der Kalk muss deshalb vor der Prüfung auf Magnesia entfernt werden, weil er durch phosphorsaures Natron gleichfalls nieder-

geschlagen wird. Das Zinnoxyd, welches bei Anwendung eines zinnernen Helms und einer zinnernen Kühlröhre in den Salmiakgeist der ersten Vorlage gelangt und die hauptsächlichste Ursache seines trüben Ansehens ist, rührt ohne Zweifel daher, dass die Ammoniakdämpfe, indem sie durch das Rohr streichen, den auf der innern Fläche dieses Rohrs schon vorhandenen grauen Ueberzug von Suboxyd (wie er sich auf zinnernen, vor Luft und Feuchtigkeit nicht geschützten, Geräthschaften nach und nach bildet) in Oxyd und Metall zerlegen, und ersteres auflösend mit sich führen. Die gleichzeitig aus dem Destillationsgefäß mit übergerissenen Kalktheilchen schlagen aber das Zinnoxyd aus seiner ammoniakalischen Lösung wieder nieder, denn dieses Metalloxyd befindet sich in dem trüben Salmiakgeist nicht aufgelöst, sondern nur suspendirt, und setzt sich bei mehrwöchentlicher Ruhe (nebst kohlen saurem Kalke) so vollständig ab, dass die darüber befindliche Flüssigkeit mit Leichtigkeit klar abgossen werden kann. Das Gewicht dieses Niederschlags betrug aus 15—20 Pfunden in mehreren Versuchen niemals über 2 Gran. Eben so wenig als Zinnoxyd, enthält ein solcher Salmiakgeist Zinnoxydul aufgelöst (wie häufig angegeben wird), die Befürchtungen vor einem Zinn (aufgelöst) enthaltenden Präparate sind also ungegründet. — Hat der Salmiakgeist einen Stich ins Blaue, so ist Kupferoxyd zugegen, was indessen nur selten und bei zu rascher Feuerung vorkommen kann. Schwefelammonium erzeugt dann eine braune oder schwarze Trübung von Schwefelkupfer, und durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz dieses Reagens, Absetzenlassen und Filtriren lässt sich der Kupfergehalt vollständig entfernen. — Wird der Salmiakgeist nicht immer sorgfältig vor dem Zutritt der Luft verschlossen, so zieht er Kohlensäure an, welche durch Schütteln mit Barytwasser an der entstehenden Trübung (kohlen saurer Baryt) zu entdecken ist. Hat man sich zum Vorschlagen, statt des destillirten Wassers, des Brunnenwassers bedient, so enthält das Präparat natürlich alle Verunreinigungen dieses Wassers, also auch Schwefelsäure, in welchem Falle Chlorbaryum einen weissen unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erzeugt.

Ammonium chloratum depuratum.

(*Ammonium muriaticum*, *Sal ammoniacus depur.*, *Flores salis ammoniaci simplices*. *Gereinigter Salmiak*, *Chlorammonium*, *Salmiakblumen*.)

Formel: $\text{NH}_4 \text{Cl}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge sublimirten Salmiaks wird in kleine Stücke zerschlagen, in einer porcellanenen Schaaale mit dem anderthalbfachen Gewichte destillirten Wassers übergossen, und das Ganze über freiem Kohlenfeuer erhitzt. Sobald alles Salz sich aufgelöst hat, setze man auf 1 Pfund desselben $\frac{1}{2}$ Unze ätzenden Ammoniakliquor hinzu, erhitze noch kurze Zeit, filtrire dann durch ein mit Druckpapier überlegtes Leinentuch, und rauche das Filtrat in der vorher gereinigten Schaaale unter beständigem Umrühren zur Trockne ab.

Vorgang. Der sublimirte Salmiak enthält weiter keine Verunreinigungen als meistens etwas Eisen, welches von den zur Sublimation dienenden eisernen Gefässen herrührt, die vom Salmiak angegriffen werden, wodurch sich flüchtiges Eisenchlorid bildet. Das Eisenchlorid zerlegt sich aber schon während dem Entweichen in saures und basisches Salz, von denen ersteres beim Auflösen des Salmiaks mit in die Auflösung übergeht, und letzteres zurückbleibt. Das blosse Auflösen und Filtriren eines solchen Salmiaks ist also nicht geeignet, das Eisen vollständig daraus zu entfernen; daher ist der Zusatz von Ammoniak vorgeschrieben, welcher nun sowohl das aufgelöste als auch das in Suspension befindliche basische Eisensalz zerlegt und Eisenoxydhydrat abscheidet, welches auf dem Filtrum zurückbleibt. Da der Salmiak keine schönen Krystalle, sondern nur ein Aggregat von kleinen federartig aneinandergereihten bildet, und die unangenehme Eigenschaft besitzt, beim Krystallisiren über die Wände des Gefässes hinauszukriechen, so wird die Auflösung am besten gleich zur Trockne abgeraucht. (Das Hinauskriechen der Lösung über die Wände des Gefässes hat seinen Grund in der Bildung sehr feiner, aus aneinandergereihten kleinen Krystallen gebildeter Kanäle, welche, gleich wie Haarröhrchen, fortwährend von der Flüssigkeit aufsaugen, aus der durch Verdunstung neue Krystalle entstehen, was so lange dauert, als noch Flüssigkeit vorhanden ist). Metallene Geräthschaften sind dabei sorgfältig zu vermeiden.

Prüfung. Der gereinigte Salmiak bildet ein schneeweisses krystallinisches Pulver, welches aus lauter kleinen Würfeln und Octaëdern besteht. Er ist geruchlos, schmeckt scharf salzig, löst sich in $2\frac{1}{2}$ Theilen kaltem und 1 Theil kochendem Wasser, auch, obwohl schwieriger, in Weingeist auf, und reagirt sehr schwach sauer, was, wie bei vielen andern Ammoniaksalzen, daher rührt, dass beim Abdampfen der neutralen Auflösungen eine sehr geringe Menge Ammoniak entweicht. In der Hitze muss er sich vollständig verflüchtigen; er kann dann aber, wie aus dem Vorigen erhellt, doch noch etwas Eisen enthalten. In diesem Falle giebt die Auflösung des Salmiaks mit Gerbesäure eine violette oder blaue Trübung von gerbesaurem Eisen. Der käufliche, nicht sublimirte, Salmiak ist noch folgenden Verunreinigungen unterworfen. Schwefelsaures Ammoniak: dieses verflüchtigt sich zwar auch in der Hitze, zerfällt aber dabei in schweflige Säure, Wasser, Ammoniak und Stickstoff.

3 M.-G. $\text{NH}_4\text{O} + \text{SO}_3$ bilden:

3 M.-G. SO_2 , 6 M.-G. HO , 2 M.-G. NH_3 u. 1 M.-G. N .

Wird daher die Sublimation in einer Retorte mit angelegter Vorlage, in welcher sich etwas Wasser befindet, unternommen, und riecht nachher dieses Wasser wie brennender Schwefel, so kann man sicher auf die Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak im Salmiak schliessen. Uebrigens wird die Schwefelsäure im Salmiak durch direkten Zusatz von Chlorbaryum an dem entstehenden weissen unlöslichen Niederschlage erkannt, kann aber auch mit andern Basen verbunden seyn, nemlich mit Kalk, was durch kleeäures Ammoniak, mit Magnesia, was (nach Abscheidung des Kalks) mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak erkannt wird. Im letztern Falle bildet sich nebst schwefelsaurem Natron unlösliche phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

2 M.-G. $\text{MgO} + \text{SO}_3$, 1 M.-G. $2 \text{NaO} + \text{HO} + \text{P}_2\text{O}_5$,

1 M.-G. NH_3 und 13 M.-G. HO bilden:

2 M.-G. $\text{NaO} + \text{SO}_3$ und 1 M.-G. $2 \text{MgO} + \text{NH}_4\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + 13 \text{HO}$.

Auch Natron, als schwefelsaures oder Chlornatrium, kann zugegen seyn. Um sich hievon zu überzeugen, löse man den Rückstand von der Sublimation des Salmiaks in Wasser auf, filtrire, wenn es nöthig ist und verdunste langsam; das Chlornatrium schießt in Würfeln, das schwefelsaure Natron in langen schiefrhombischen Prismen an, welche mit der Löthrohrflamme erhitzt, diese stark gelb färben. Andere Metalle, ausser Eisen, z. B. Blei, erkennt man durch den mittelst Schwefelsäure entstehenden

weissen Niederschlag, Kupfer durch die bläuliche Färbung auf Zusatz von Ammoniak, oder durch einen blanken Eisenstab, auf welchem sich das Kupfer regulinisch mit seiner eigenthümlichen Farbe niederschlägt, während dafür ein äquivalenter Antheil Eisen aufgelöst wird. Spuren brenzlichen Oeles, welche selbst im besten Salmiak selten fehlen und von seiner Darstellung aus dem brenzlich kohlensauren Ammoniak herrühren, sind nur dadurch sicher nachzuweisen, dass man den Salmiak mit Kalk erhitzt und das entweichende Ammoniak in Wasser leitet, welches dann eine gelbliche Färbung annimmt (siehe Ammoniacum causticum).

Ammonium chloratum ferratum.

(*Ammonium muriaticum martiatum, Flores salis ammoniaci martiales. Eisenchlorid-Chlorammonium, Eisensalmiak, Eisenhaltige Salmiakblumen.*)

Formel: $\text{NH}_4\text{Cl} + x\text{Fe}_2\text{Cl}_3$.

Bereitung. 4 Theile krystallisirtes Eisenchlorid (s. Ferrum sesquichloratum) und 15 Theile sublimirter Salmiak werden in einer porcellanenen Schale in 40 Theilen heissen destillirten Wassers aufgelöst und die Auflösung unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel anfangs über freiem Feuer, sobald aber die Masse dick wird, im Sandbade zur Trockne gebracht. Das Salz muss, noch warm zerrieben, in ein gut zu verschliessendes Glas gethan, und dieses an einen dunkeln Ort gestellt werden.

Die Vorschriften der verschiedenen Pharmakopöen stimmen in Bezug auf den Gehalt an Eisenchlorid in diesem Präparate nicht miteinander überein (obige Vorschrift entspricht den Anforderungen der Bayerischen, und das Präparat besteht ohngefähr aus 15 M.-G. Chlorammonium und 1 M.-G. Eisenchlorid); die je nöthige Menge des Eisenchlorids lässt sich aber leicht bestimmen, wenn wir hinzufügen, dass dasselbe im krystallisirten Zustande $\frac{1}{2}$ seines Gewichts metallisches Eisen enthält.

Vorgang. Zwischen Eisenchlorid und Chlorammonium bestehen nur schwache Verwandtschaftskräfte zum Behuf der Bildung eines Doppelsalzes, und beide Salze sind mehr als blosse

Gemenge zu betrachten. Raucht man ihre Auflösung zur Krystallisation ab, so schießt zuerst schwach gelbgefärbter Salmiak (mit wenig Eisenchlorid) an, die folgenden Krystallisationen fallen aber immer dunkler aus, weil von beiden Salzen das Eisenchlorid in der geringern Menge vorhanden und am leichtesten auflöslich ist. Um ein gleichförmiges Präparat zu erhalten, müssten dann die verschiedenen Krystallisationen zusammengerieben werden. Es ist daher kürzer und zweckmässiger, die Auflösung sogleich zur Trockne zu bringen, was jedoch zuletzt, wenn die Masse schon dick ist, nur im Sandbade und unter stetem Umrühren geschehen darf, weil das Eisenchlorid sich sonst leicht am Boden anlegt und unter Mitwirkung des Wassers theilweise zerlegt in freie Salzsäure und basisches Chlorid.

3 M.-G. $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$ und 6 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3 + 2 \text{Fe}_2 \text{O}_3$ und 6 M.-G. HCl.

In diesem Falle löst sich das Präparat nicht mehr ganz klar im Wasser auf, sondern hinterlässt gelblichbraune Flocken.

Am Lichte wird es nach und nach blässer, muss daher im Dunkeln aufbewahrt werden. Diess Bleichen beruht auf der Reduction eines Theils Eisenchlorid zu Chlorür auf Kosten des dem Präparate anhängenden Wassers unter Vermittlung des Sonnenlichts.

1 M.-G. $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$ und 1 M.-G. HO bilden:

2 M.-G. FeCl, 1 M.-G. ClH und 1 M.-G. O (der entweicht).

Prüfung. Der Eisensalmiak bildet ein orangegelbes krystallinisches Pulver, riecht safranartig, schmeckt stechend salzig und zusammenziehend, wird an der Luft feucht und löst sich in $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser auf. Die Lösung reagirt sauer. Bleibt beim Auflösen ein starker gelbbrauner Rückstand, so war beim Abdampfen zuletzt eine zu starke Hitze angewandt worden; gänzlich lässt sich jedoch die Zersetzung einer kleinen Menge Eisenchlorid kaum verhüten, und daher ist ein beim Auflösen in Wasser sich bildender geringer Bodensatz wohl verzeihlich. Hat das Salz längere Zeit am Lichte gestanden, so kann es Chlorür enthalten; Kaliameisencyanid erzeugt dann in der Auflösung einen blauen Niederschlag, der eine Verbindung von 1 M.-G. Kaliameisencyanid und 4 M.-G. eines Berlinerblaus ist, welches auf 3 M.-G. Eisencyanür nur 1 M.-G. Eisencyanid enthält.

12 M.-G. FeCl und 5 M.-G. $3 \text{KCy} + \text{Fe}_2 \text{Cy}_3$ bilden:

12 M.-G. KCl u. $(3 \text{KCy} + \text{Fe}_2 \text{Cy}_3) + 4 (3 \text{FeCy} + \text{Fe}_2 \text{Cy}_3)$.

Die übrigen Prüfungen geschehen wie beim Salmiak.

Ammonium jodatum.*(Ammonium hydrojodicum. Jodammonium.)*Formel: $\text{NH}_4 \text{J}$.

Bereitung. In einen gläsernen Kolben, welcher wenigstens 20 Theile Wasser fassen kann, gebe man 1 Theil feingepulvertes Eisen, 8 Theile destillirtes Wasser und nach und nach in kleinen Antheilen 4 Theile Jod. Die Auflösung, resp. Vereinigung des Jods mit dem Eisen erfolgt unter starker Erwärmung des Ganzen, ohne dass eine Temperaturerhöhung von Aussen erforderlich ist. Sobald die Flüssigkeit ihre anfängliche braune Farbe verloren hat und grünlich geworden ist, filtrire man, setze der klaren Auflösung noch 2 Theile Jod und, nachdem sich diese gelöst, so lange Aetzammoniak hinzu (von welchem etwas über 8 Theile nöthig sind), als noch ein Niederschlag erfolgt, filtrire abermals, und rauche das Filtrat in einer porcellanenen Schale im Sandbade unter beständigem Umrühren zur Trockne ab.

So bereitet ist das Salz blassgelblich gefärbt; es soll aber eigentlich weiss seyn, und um diesen Zweck zu erreichen, erhalte man es unter beständigem Reiben mit einem Pistill noch eine Zeitlang im Sandbade, und bringe es, nachdem die gelbe Farbe verschwunden ist, noch warm in ein gut zu verschliessendes Glas. Es wird gegen $6\frac{1}{2}$ Theile wiegen.

Vorgang. Das Jod verbindet sich mit dem Eisen, wenn letzteres, wie in dem obigen Verhältnisse, im Ueberschuss vorhanden ist, direkt zu Eisenjodür = FeJ ; die Vereinigung beider erfolgt aber im trocknen Zustande nur unvollständig, und aus diesem Grunde ist der Zusatz von Wasser vorgeschrieben. Die Rolle, welche das Wasser hierbei spielt, ist eine blosser mittelnde, und man hat, zur Erklärung des Processes, keineswegs nöthig, seine Zuflucht zu einer Zersetzung des Wassers zu nehmen, dessen Sauerstoff mit dem Eisen: Eisenoxydul und dessen Wasserstoff mit dem Jod: Jodwasserstoffsäure bilde, welche sich beide zu jodwasserstoffsaurem Eisenoxydul oder zu Eisenjodür und Wasser vereinigten, so dass also

1 M.-G. HO, 1 M.-G. Fe und 1 M.-G. J bilden würden:

1 M.-G. FeO + HJ = 1 M.-G. FeJ und 1 M.-G. HO.

Sondern, nach dem bekannten Satze „*corpora non agunt nisi fluida*“ muss erst einer der zu vereinigenden Körper in den

flüssigen Zustand übergehen. Diess geschieht dadurch, dass sich im Anfange etwas Jod in dem Wasser auflöst; das aufgelöste (flüssiggewordene) Jod vereinigt sich mit einer Portion Eisen zu flüssigem Jodür, welches fähig ist, mehr Jod aufzunehmen, als das reine Wasser; hierdurch ist die Fähigkeit gegeben, auch mehr Eisen aufzulösen als im ersten Stadium der Reaction, und so schreitet der Process in progressiver Weise fort, bis alles Jod, bei Ueberschuss an Eisen, von letzterm die möglichst grösste Menge gebunden hat. Auf 1 M.-G. Jod = 1581 Theile bedarf man eigentlich nur 1 M.-G. Eisen = 339 Theile, man thut aber wohl, immer etwas mehr Eisen ($\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Jods) zu nehmen, um des guten Erfolgs versichert zu seyn. Auf ein mal darf das Jod in keinem Falle zugesetzt werden, weil die Erhitzung sich dann so bedeutend erhöht, dass entweder das Glas zerspringt oder ein grosser Theil der Masse herausgeschleudert wird. Wird zu dem Eisenjodür noch halb so viel Jod gesetzt, als es bereits enthält, so bildet sich Eisenjodid:

2 M.-G. FeJ und 1 M.-G. J bilden: 1 M.-G. Fe₂J₃,
und auf Zusatz von wässrigem Ammoniak schlägt sich aus letzterm Eisenoxyd (als Hydrat) nieder, während leicht lösliches Jodammonium gebildet wird:

1 M.-G. Fe₂J₃, 3 M.-G. NH₃ und 6 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. Fe₂O₃ + 3 HO und 3 M.-G. NH₄J.

Das Eisenjodür wird deshalb vor der Zersetzung mit Ammoniak in Jodid verwandelt, weil aus diesem das Eisen vollständig niedergeschlagen werden kann, während, wenn es als Jodür vorhanden ist, Oxydul entsteht, welches in dem gebildeten Ammoniaksalze sowohl wie in dem überschüssig zugesetzten Ammoniak ein wenig löslich ist. Die Verbindung zwischen Jod und Ammonium ist nur eine lockere, und schon während des Abdampfens findet eine, wenn gleich geringe, Zersetzung statt, indem ein Antheil Salz in Ammoniak und Jodwasserstoffsäure zerfällt.

1 M.-G. NH₄J bildet: 1 M.-G. NH₃ und 1 M.-G. HJ,
von denen das Ammoniak entweicht, die Jodwasserstoffsäure aber, unter Verlust von etwas Wasserstoff und Bildung von hydrojodiger Säure (Jodwasserstoffsäure + Jod = HJ₂), zum Theil an dem übrigen Salze gebunden bleibt und demselben eine gelbliche Farbe ertheilt. Zusatz von Ammoniak verhindert oder beseitigt diese Erscheinung nicht, (wenn es gleich die hydrojodige Säure in Jodammonium und freies Jod verwandelt), daher zuletzt das Salz zur Entfernung der anhängenden hydrojodigen Säure noch eine Zeitlang im trocknen Zustande erhitzt werden muss.

Prüfung. Das reine Jodammonium bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches eigentlich geruchlos ist, aber schon bei geringem Luftzutritt etwas nach Jod riecht, und scharf salzig, jodartig schmeckt. In Wasser löst es sich mit der grössten Leichtigkeit; durch langsames Verdunsten dieser, das Lakmus schwach röthenden, Lösung erhält man würfelige Krystalle. An der Luft zerfliesst es und zersetzt sich sehr bald unter denselben Erscheinungen wie beim Abdampfen; es entwickelt sich nemlich unter Gelb- bis Braunfärbung der Salzlauge Ammoniak und nach Jod riechende hydrojodige Säure. Das Salz muss daher in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Ammonium oxydatum aceticum liquidum.

(Liquor ammonii acetici, Spiritus Mindereri. Flüssiges essigsaures Ammoniak, Minderer's Geist.)

Formel: $\text{NH}_4\text{O} + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5 + x\text{HO}$.

Bereitung. Bei Anfertigung dieses Präparats ist es nothwendig, dass der Apotheker sich genau an seine Landes-Pharmakopoe hält, denn die Vorschriften liefern nicht überall einen Liquor von gleicher Stärke, d. h. vom gleichen Gehalte an trockenem essigsaurem Ammoniak. Es können daher auch hier nur einige allgemeine Bemerkungen in Bezug auf die Darstellung gegeben werden. Es gibt zwei Wege, diesen Liquor anzufertigen, entweder Sättigen von trockenem kohlensaurem Ammoniak mit concentrirter Essigsäure, und, im Falle noch Wasser zugesetzt werden soll, Berücksichtigung des verbrauchten kohlensauren Ammoniaks; z. B. wenn 1 Unze des letztern verbraucht wurde, soll der Liquor mit so viel Wasser verdünnt werden, dass seine ganze Menge 16 Unzen beträgt. Oder man sättigt Ammoniakliquor geradezu mit concentrirter Essigsäure, indem man beide in der gesetzlich vorgeschriebenen Stärke (von einem bestimmten specifischen Gewichte) anwendet. Der erste Weg leidet an zwei Uebelständen. Das gewöhnliche (anderthalb-) kohlensaure Ammoniak nemlich zerlegt sich, wenn es nicht immer aufs sorgfältigste vor dem Zutritt der Luft verschlossen bleibt (was doch kaum auszuführen

ren ist) allmählig in (entweichendes) neutrales kohlen-saures und (zurückbleibendes) zweifach kohlen-saures Ammoniak (s. Ammonium carbonicum), wobei es endlich zu Pulver zerfällt. Es kann aber selbst noch in festen Stücken vorhanden, und doch schon durch und durch in zweifach kohlen-saures Ammoniak verwandelt seyn. Begreiflicherweise enthält aber das zweifach kohlen-saure Ammoniak verhältnissmässig weniger Ammoniak als das andert-halb-fache. Der Liquor wird also in diesem Falle zu schwach. Dann ist es zur völligen Austreibung der Kohlensäure nothwendig, die Flüssigkeit zu erwärmen, was aber wiederum den Keim zur schnellern Verderbniss des Präparats in sich schliesst.

Der zweite Weg erscheint dann ungenügend, wenn man die Essigsäure nach dem Grade ihrer Dichtigkeit zum Anhaltspunkte nimmt, d. h. ein bestimmtes absolutes Gewicht derselben mit dem ätzenden Ammoniak sättigt; denn das spec. Gewicht der Essigsäure giebt keine ganz genaue Auskunft über ihre Stärke.

Mein Vorschlag geht nun (für beide Fälle) zwar auch dahin, die Stärke der Essigsäure zum Anhaltspunkte für die Stärke des essigsäuren Ammoniakliquors zu nehmen, jene aber nicht aus dem spec. Gewichte, sondern aus der Quantität trocknen kohlen-sauren Kali's oder Natron's, welches zur Sättigung erforderlich ist, zuvor zu bestimmen. 866 Theile trocknes (wasserfreies) kohlen-saures Kali oder 666 Theile wasserfreies kohlen-saures Natron entsprechen 640 Theilen wasserfreier Essigsäure.

Ist auf diese Weise die Stärke der Essigsäure einmal festgesetzt, so ist es ganz gleichgültig, was für ein kohlen-saures oder ätzendes Ammoniak zur Sättigung angewandt wird, wenn nach erfolgter Saturation noch eine gewisse Menge Wasser hinzukommt, die den Liquor auf ein bestimmtes absolutes Gewicht bringt.

Vorgang. Das gewöhnliche kohlen-saure Ammoniak besteht aus 2 M.-G. Ammoniumoxyd und 3 M.-G. Kohlensäure = $2 \text{NH}_4\text{O} + 3 \text{CO}_2$. Die Essigsäure treibt daraus alle Kohlen-säure und verbindet sich mit dem Ammoniumoxyd.

1 M.-G. $(\text{NH}_4\text{O})_2 + (\text{CO}_2)_3$ und 2 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ bilden:
2 M.-G. $\text{NH}_4\text{O} + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ und 3 M.-G. CO_2 .

1478 Theile kohlen-saures Ammoniak bedürfen also 1280 Theile wasserfreie oder 3555 Theile einer 64 Procent Wasser haltenden Essigsäure (s. Acid. acet.). Die vollständige Austreibung der Kohlensäure kann nur durch Erwärmen bewirkt werden, doch darf diess nicht in einem zu hohen Grade und zu anhaltend geschehen, weil sonst auch essigsäures Ammoniak entweicht.

Bei Anwendung des ätzenden Ammoniakliquors bedürfen 100 Theile, wenn derselbe ein spec. Gewicht von 0,960 hat (fast 10 Procente wasserfreies Ammoniak enthält) gegen 30 Theile wasserfreie oder 85 Theile Essigsäure von der angegebenen Stärke. Hier tritt das Ammoniak einfach an die Säure.

Prüfung. Der essigsäure Ammoniakliquor ist eine farblose, schwach nach Essigsäure und Ammoniak riechende, und schwach salzig, etwas bitterlich und hintennach etwas ammoniakalisch schmeckende Flüssigkeit. Der ammoniakalische Geschmack bei diesem und andern neutral reagirenden Ammoniaksalzen kommt daher, dass das in dem Speichel frei (oder schwach gebunden) vorhandene Natron sich mit der Säure verbindet und das Ammoniak austreibt. In gelinder Wärme muss er sich vollständig verflüchtigen. Er muss neutral oder ein wenig ammoniakalisch, keineswegs aber sauer reagiren. Nach längerem Stehen zersetzt er sich, Ammoniak entweicht und die Essigsäure bildet verschiedene Produkte, namentlich eine flockige algenartige Vegetation. Er darf also nicht auf zu lange Zeit vorräthig gehalten werden. Uebrigens ist er allen denjenigen Verunreinigungen ausgesetzt, welche bei der Essigsäure und dem Ammoniak angeführt sind.

Ammonium oxydatum carbonicum.

(*Ammonium carbonicum, Sal cornu cervi volatilis. Gewöhnliches oder anderthalb-kohlensaures Ammoniak, Hirschhornsalz.*)

Formel: $2 \text{NH}_4\text{O} + 3 \text{CO}_2$.

Bereitung. 1 Theil möglichst fein gestossener Salmiak wird mit $1\frac{1}{2}$ Theil kohlensaurem Kalk (Kreide) innig vermengt, das Gemenge, je nach der Quantität, eine oder mehrere Stunden lang, zur Entfernung aller anhängenden Feuchtigkeit, im Sandbade erwärmt, darauf sogleich in eine gusseiserne Retorte mit kurzem weiten Halse gegeben, ein gläserner Ballon ohne Lutum angelegt, und die Retorte über freiem Feuer so lange erhitzt, als sich noch ammoniakalisch riechende Dämpfe daraus entwickeln. Damit die Vorlage die strahlende Wärme des Ofens nicht zu sehr aufnehme, wird der Retortenhals am besten durch eine Seitenöffnung des Ofens gesteckt und jene durch kaltes Was-

ser kühl gehalten. Um die Vorlage zu entleeren, ist man häufig genöthigt, sie zu zerbrechen, was am leichtesten auf die Weise geschieht, dass man oben an den Rand des Halses mittelst eines Feuersteins einen schwachen Einschnitt macht, dann ein glühendes Eisen an die Stelle hält und gleich darauf einen Tropfen Wasser hinfallen lässt. Das Salz wird schnell herausgenommen und in einem gut zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. — In Ermangelung einer eisernen Retorte kann man sich auch einer gläsernen bedienen, nur muss dieselbe gut beschlagen seyn, damit sie nicht während der Operation schmilzt oder springt. Ein hiezu tauglicher Beschlag wird folgendermassen bereitet. Man löst Borax in 8 Theilen warmen Wassers auf und setzt so viel gelöschten Kalk hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, welchen man mittelst eines Pinsels 3 — 4 Mal nach einander aufträgt. Hierauf überzieht man die getrocknete Masse noch ebenso oft mit einem dünnen Teige aus Leinöl und gelöschtem Kalk. Sollte die Retorte im Feuer einen Riss bekommen, so bestreicht man die Stelle etwas dicker mit demselben Teige und streuet noch etwas gelöschten Kalk darauf. — Die Ausbeute beträgt gegen $\frac{2}{3}$ vom Gewicht des angewandten Salmiaks.

Vorgang. Wenn ein Gemenge von Salmiak (NH_4Cl) und kohlen-saurem Kalk ($\text{CaO} + \text{CO}_2$) einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, so erfolgt Zerlegung, der Kalk giebt seinen Sauerstoff an das Ammonium, das Calcium tritt an das Chlor und bleibt als Chlorecalcium im Rückstande, während die Kohlensäure an das Ammoniumoxyd geht, aber nur $\frac{2}{3}$ desselben bleibend bindet, so dass eine Verbindung von 2 M.-G. Ammoniumoxyd und 3 M.-G. Kohlensäure, und ausserdem noch freies Ammoniumoxyd (oder: Ammoniak und Wasser) übergehen.

3 M.-G. NH_4Cl und 3 M.-G. $\text{CaO} + \text{CO}_2$ bilden:

3 M.-G. CaCl , 1 M.-G. $2\text{NH}_4\text{O} + 3\text{CO}_2$ und

1 M.-G. NH_4O ($\text{NH}_3 + \text{HO}$).

667 Theile Salmiak erfordern also nicht mehr als 628 Theile kohlen-sauren Kalk; da aber die Kreide kein ganz reiner kohlen-saurer Kalk und ein Ueberschuss davon eher nützlich als nachtheilig ist, so wurde um die Hälfte mehr vorgeschrieben. Eine vollständige gegenseitige Zersetzung findet nur dann statt, wenn die Temperatur bis zum dunkeln Rothglühen gesteigert wird, daher die Anwendung des freien Feuers unerlässlich ist.

Würde man das Gemenge nicht zuvor sorgfältig austrocknen, so erhielte man in der Vorlage statt eines festen, trocknen Salzes eine feuchte Masse.

Der Rückstand in der Retorte kann auf salzsauren Kalk benützt werden.

Prüfung. Das anderthalb-kohlensaure Ammoniak bildet weisse feste krystallinische Rinden, welche stark ammoniakalisch riechen, scharf alkalisch schmecken und reagiren, sich schon in gelinder Wärme vollständig verflüchtigen, in 2 Theilen kaltem Wasser, aber nicht in Weingeist löslich sind. Wird es nicht immer sorgfältig vor dem Zutritt der Luft verschlossen, so verändert es sich in seiner Zusammensetzung, erleidet eine bedeutende Gewichtsabnahme und zerfällt endlich zu Pulver. Die Veränderung besteht aber nicht, wie man häufig angiebt, in einer Absorption von Kohlensäure aus der Luft, sondern in einer Zerlegung des Salzes in zweifach-kohlensaures und einfach-kohlensaures Ammoniak.

1 M.-G. $2 \text{NH}_4\text{O} + 3 \text{CO}_2$ bilden:

1 M.-G. $\text{NH}_4\text{O} + 2 \text{CO}_2 + \text{HO}$ und 1 M.-G. $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$.

Von diesen beiden Zersetzungsprodukten verflüchtigt sich das letztere zuerst und rasch, das zweifach-kohlensaure Salz hingegen bei weitem langsamer, aber, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, ebenfalls vollständig. Das zweifach kohlensaure Ammoniak löst sich erst in 8 Theilen kaltem Wasser; erfordert daher das kohlensaure Ammoniak mehr als 2 Theile Wasser zur Auflösung, so enthält es zweifach-kohlensaures. Bleibt beim Auflösen in Wasser ein weisser unlöslicher Rückstand, der mit Schwefelwasserstoff schwarz wird und sich erst in Salpetersäure (unter Brausen) löst, so zeigt diess einen Gehalt von Blei (kohlensaurem Bleioxyd) an. In manchen Fabriken nemlich bedient man sich bleierner Vorlagen; bleibt nun beim Herausstossen des Salzes aus denselben, an diesem etwas Blei hängen, so verwandelt es sich durch gleichzeitige Wirkung des Salzes und des Sauerstoffs der Luft in kohlensaures Bleioxyd. Entsteht in der mit Salpetersäure übersättigten Auflösung des Salzes durch salpetersaures Silber ein weisser, am Lichte violett werdender Niederschlag, so ist Chlor (unzersetzt verflüchtigtes Chlorammonium) zugegen. Eisen erkennt man in der mit Salzsäure genau neutralisirten Auflösung durch Gerbesäure an dem violetten oder blauen Niederschlage von gerbesaurem Eisen. Bei der geringsten Berührung des Salzes mit kupfernen oder messingenen Geräthschaften nimmt dasselbe sogleich eine blaue Farbe an; zur Zerkleinerung desselben bediene man sich daher eines eisernen oder porcellanenen Mörsers.

Ammonium oxydatum nitricum.

(*Nitrum flammans. Salpetersaures Ammoniak, knallender Salpeter.*)

Formel: $\text{NH}_4\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reine Salpetersäure wird in einer porcellanenen Schaaale unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange mit ätzendem Ammoniakliquor versetzt, bis eingetauchtes Lakmuspapier sich nicht mehr roth färbt. Auf 1 Theil Säure von 1,41 spec. Gewichte sind etwas über 2 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewichte erforderlich. Die Lauge wird in gelinder Wärme zur Krystallisation gebracht, was man mehrere Male wiederholt; die jedesmalige Krystallgruppe wird sogleich zwischen Druckpapier getrocknet und vor dem Zutritt der Luft verschlossen. — 1 Theil Säure von 1,41 liefert gegen $\frac{3}{4}$ Th. Salz.

Vorgang. Die Bildung dieses Salzes beruht einfach auf der Sättigung der Säure durch Ammoniak, ohne dass (ausser Wasser bei der Krystallisation) etwas ausgeschieden wird.

1 M.-G. NO_5 , 1 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $\text{NH}_4\text{O} + \text{NO}_5$.

677 Theile wasserfreie, oder 1236 Theile Säure mit 5 M.-G. Wasser (das 2te Hydrat = 1,41 spec. Gewicht) erfordern also 213 Theile wasserfreies, oder 2130 Theile Ammoniak, welches 90 pCt. Wasser enthält (spec. Gew. = 0,960). Man nimmt aber vom Ammoniak etwas mehr, damit man der vollständigen Sättigung versichert ist, der Ueberschuss entweicht beim Abdampfen. Die Krystalle müssen deshalb so schnell als möglich dem Einflusse der Luft entzogen werden, weil sie die Feuchtigkeit begierig anziehen und zerfliessen.

Prüfung. Das salpetersaure Ammoniak krystallisirt in wasserhellen langen gestreiften biegsamen Säulen, welche keinen Geruch besitzen und scharf salzig und kühlend schmecken. In der Hitze schmelzen sie und verflüchtigen sich dann vollständig, werden aber dabei gänzlich zerlegt in Wasser und Stickstoffoxydul:

1 M.-G. $\text{NH}_4\text{O} + \text{NO}_5$ bildet: 2 M.-G. NO und 4 M.-G. HO . An der Luft zerfliessen sie. In Wasser sowie in Weingeist lösen sie sich sehr leicht auf; die Lösung reagirt, wie die des Salmiaks, doch etwas stärker, sauer. Bei der Prüfung auf Verun-

reinigungen hat man die bei Acid. nitricum und Ammon. caust. angeführten zu berücksichtigen, namentlich: Schwefelsäure, Chlor (Jod), Kalk und Metalle (Kupfer), die durch Chlorbaryum, salpetersaures Silber, oxalsaures Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu entdecken sind.

Ammonium oxydatum oxalicum.

(Oxalsaures oder kleesaaures Ammoniak.)

Formel: $\text{NH}_4\text{O} + \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner Kleesäure löse man in einer porcellanenen Schale in der doppelten Menge warmen destillirten Wassers auf, übersättige die Auflösung mit ätzendem Ammoniakliquor (auf 1 Theil krystallisirter Säure bedarf man 3 Theile Ammoniakliquor) und stelle das Gefäß in die Kälte. Nach 24 Stunden trenne man die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge, und verdunste diese weiter. Sämmtliche Krystalle trockne man auf Druckpapier ausgebreitet an der Luft ohne Anwendung von Wärme. Ihr Gewicht beträgt etwas mehr als das der angewandten Säure.

Vorgang. Wie beim salpetersauren Ammoniak. 790 Theile krystallisirte Kleesäure erfordern 213 Theile wasserfreies oder 2130 Theile wässriges Ammoniak.

Prüfung. Das neutrale kleesaaure Ammoniak schießt in zarten weissen, vierseitigen Säulen an, welche geruchlos sind und einen stechenden Geschmack besitzen. In warmer Luft verlieren sie 1 M.-G. Wasser; in der Hitze schmelzen sie und verflüchtigen sich vollständig unter Zersetzung und Bildung eines eigenthümlichen weissen, geruch- und geschmacklosen Körpers, des Oxamids = $\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{O}_2$.

1 M.-G. $\text{NH}_4\text{O} + \text{C}_2\text{O}_3 + \text{Aq}$. bildet:

1 M.-G. $\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{O}_2$ und 3 M.-G. HO.

In kaltem Wasser löst sich das oxalsaure Ammoniak etwas schwer, nemlich erst in 25 Theilen, leichter in heissem Wasser, nicht in Weingeist. Die möglichen Verunreinigungen sind: Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, die durch Chlorbaryum, salpetersaures Silber und Indigosolution erkannt werden; endlich auch Kali, in welchem Falle beim Erhitzen im Platintiegel ein alkalisch reagirender Rückstand bleibt.

Ammonium oxydatum phosphoricum.

(Phosphorsaures Ammoniak.)

Formel: $2 \text{NH}_4\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{HO}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner flüssiger Phosphorsäure wird in einer porcellanen Schale mit ätzendem Ammoniakliquor übersättigt — 1 Theil Säure von 1,160 spec. Gewicht erfordert etwas mehr als 1 Theil Ammoniakliquor — und zur Krystallisation verdunstet. Die Lauge muss, wie beim salpetersauren Ammoniak, sehr weit eingeengt werden, bevor sie krystallisirt. Die Krystalle werden auf Druckpapier ausgebreitet getrocknet. Sie wiegen etwas über $\frac{1}{3}$ vom Gewicht der angewandten Säure.

Vorgang. Wie beim salpetersauren Ammoniak. 892 Theile wasserfreie oder 3900 Theile Säure von 1,160 spec. Gewicht (in welcher 77 pCt. Wasser) erfordern 4260 Theile flüssiges Ammoniak.

Prüfung. Das neutrale phosphorsaure Ammoniak bildet farblose, schief rhombische, tafelförmige Krystalle, welche geruchlos sind, kühlend und stechend schmecken, in der Hitze schmelzen und durch Glühen die Base verlieren, während Phosphorsäure-Hydrat zurückbleibt. In kaltem Wasser löst es sich leicht auf, die Auflösung reagirt deutlich sauer. Weingeist nimmt nichts davon auf. Verunreinigt kann es seyn durch: Schwefelsäure, Chlor, arsenige Säure, Salpetersäure u. s. w., was alles, wie bei Acid. phosphoricum angegeben, zu entdecken ist.

Ammonium oxydatum succinicum.

(Bernsteinsaures Ammoniak.)

Formel: $(\text{NH}_4\text{O} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5) + \text{HO} + x\text{Aq}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner krystallisirter Bernsteinsäure reibe man fein, und setze, bis zur vollständigen Sättigung, ätzenden Ammoniakliquor hinzu. 1 Theil Säure bedarf gegen 3 Theile Ammoniak. Die neutrale

Flüssigkeit wird als solche zu analytischen Zwecken aufgehoben. Durch Verdunsten erhält man zwar die Verbindung krystallisirt, aber mit Verlust von Ammoniak, indem ein saures Salz anschießt.

Zum medicinischen Gebrauch wird rohe Bernsteinsäure mit brenzlichem kohlen-sauren Ammoniak neutralisirt (4 Th. Säure erfordern gegen 5 Theile brenzliches kohlen-saures Ammoniak), und die Salzlauge entweder krystallisirt, oder mit einer bestimmten Menge Wassers verdünnt — als Liquor ammonii succinici oder Liquor cornu cervi succinatus — aufbewahrt.

Vorgang. Wie beim salpetersauren Ammoniak. 742 Theile krystallisirte Bernsteinsäure werden von 2130 Theilen wässrigen Ammoniak gesättigt. Bei Anwendung der rohen Säure und des brenzlichen kohlen-sauren Ammoniaks entweicht die Kohlensäure und ein Theil des in beiden vorhandenen brenzlichen Oeles wird ausgeschieden, welches man durch Filtration trennt.

Prüfung. Die neutrale reine bernsteinsäure Ammoniakflüssigkeit ist farblos, riecht und schmeckt nach Ammoniak, und liefert durch Verdunsten unter Entwicklung von Ammoniak, farblose prismatische Krystalle, welche scharf, bitterlich kühlend schmecken, sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen und stark sauer reagiren. Will man dieses Salz als Reagens gebrauchen, so muss zuvor die saure Reaction durch Ammoniak abgestumpft werden. In der Hitze verflüchtigt es sich vollständig. Die mit roher Säure u. s. w. bereitete Verbindung besitzt auch den eigenthümlichen Geruch des anhängenden brenzlichen Oeles, eine gelbbraunliche Farbe, und hinterlässt beim Erhitzen eine Spur Kohle. Die übrige Prüfung auf Verunreinigungen geschieht wie bei Acidum succinicum.

Ammonium oxydatum sulphuricum.

(*Sal ammoniacus secretus Glauberi. Schwefelsaures Ammoniak.*)

Formel: $\text{NH}_4\text{O} + \text{SO}_3 + \text{HO}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner concentrirter Schwefelsäure wird mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt, darauf mit ätzendem Ammoniakliquor gesättigt (auf 1 Theil conc. Säure bedarf man gegen $3\frac{1}{2}$ Th. Ammoniak) und die Lauge zur Krystallisation befördert. Die Krystalle wer-

den, auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft getrocknet. Sie wiegen fast um die Hälfte mehr als die angewandte Schwefelsäure.

Vorgang. Wie beim salpetersauren Ammoniak. 613 Theile einfaches Schwefelsäure-Hydrat werden von 213 Theilen wasserfreiem oder 2130 Theilen wässrigem Ammoniak gesättigt.

Prüfung. Das schwefelsaure Ammoniak bildet farblose sechsseitige Säulen, welche keinen Geruch, einen bitteren und scharfen salzigen Geschmack besitzen, sich in 2 Theilen kaltem, noch leichter in heissem Wasser, aber nicht in Weingeist auflösen. Die Lösung zeigt Spuren saurer Reaction. In warmer Luft verwittert das Salz etwas; in der Hitze schmilzt es und verflüchtigt sich vollständig, zersetzt sich aber dabei in schweflige Säure, Wasser, Ammoniak und Stickstoff (s. Ammon. chloratum). Es kann Chlorammonium und, wenn es mit nicht rectificirter Schwefelsäure dargestellt wurde, die bei Acidum sulphuricum angeführten Verunreinigungen enthalten.

Ammonium sulphuratum liquidum.

(Liquor ammonii sulphurati. Flüssiges Schwefelammonium.
Schwefelwasserstoff-Ammoniak.)

Formel: $\text{NH}_4 + \text{S} + x\text{HO}$.

Bereitung. Man bediene sich hierzu desselben Apparates, der bei „Acidum hydrothionicum“ empfohlen wurde. In das Entwicklungsgefäß *a* kommen 7 Theile verdünnte Schwefelsäure *c*, in die Waschflasche *b* ein paar Unzen reines Wasser, in die Flasche *c* 4 Theile ätzender Ammoniakliquor von 0,960, und endlich, nachdem der Apparat so weit vorgerichtet ist, schütte man in die Säure 1 Theil Schwefeleisen. Die Gasentwicklung wird durch mässige Wärme befördert, und die Flasche *c*, welche nur locker verschlossen seyn darf, durch Schnee, Eis oder kaltes Wasser abgekühlt. Wenn keine Gasblasen mehr erscheinen, lüftet man schnell die Stüpsel *d* und *e*, um ein Zurücksteigen zu verhüten, verschliesst die Flasche *c* und stellt sie einige Tage bei Seite. Haben sich nach dieser Zeit schwarze Flocken darin abgesetzt, so trennt man sie durch Decantiren und Filtriren. Das fertige Präparat wiegt ungefähr $\frac{1}{10}$ mehr als die angewandte Ammoniakflüssigkeit.

Gewöhnlich wird zur Darstellung des Schwefelammoniums vorgeschrieben, man solle in Ammoniakflüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff leiten, bis schwefelsaure Magnesia keine Trübung mehr darin erzeugt. Dieser Zeitpunkt tritt aber schon ein, wenn das Ammoniak erst zur Hälfte gesättigt ist, d. h. wenn die Flüssigkeit noch eine beträchtliche Menge freies Ammoniak enthält.

Vorgang. Der bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen vorgehende chemische Process wurde schon bei „Acid. hydrothion.“ erklärt. Es bildet sich nemlich durch Zersetzung des Wassers: Eisenoxydul (was an die Schwefelsäure tritt) und Schwefelwasserstoff. Letzterer vereinigt sich geradezu mit dem Ammoniak zu Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder, indem er seinen Wasserstoff an das Ammoniak abtritt und Ammonium bildet, zu Schwefelammonium.

1 M.-G. HS und 8 M.-G. NH₃ bilden:

1 M.G. NH₃ + HS oder NH₄S.

Da nun 1 M.-G. HS aus 1 M.-G. Schwefeleisen entwickelt wird, so können auf 540 Theile des letztern 2130 Theile Ammoniakliquoir von 0,960 genommen werden, oder auf 1 Theil 4 Th. Die das Ammoniak enthaltende Flasche muss abgekühlt werden, weil bei der Verdichtung des hineinstreichenden Gases viel Wärme frei auftritt. Das Waschen des Gases geschieht, damit die aus dem Entwicklungsgefäss etwa herübergerissenen Theile der Flüssigkeit nicht in das Ammoniak gelangen können. Demungeachtet tritt gewöhnlich der Fall ein, dass sich aus dem Präparate entweder schon während seiner Darstellung oder (häufiger) nach ruhigem Stehen einzelne schwarze Flocken abscheiden. Diese Flocken sind Schwefeleisen, und durch Dekantiren und Filtriren leicht zu entfernen. Was ihre Entstehung betrifft, so lässt sich nicht wohl annehmen, dass das Eisen mechanisch herübergeführt worden sey, denn dann müsste das Schwefelammonium auch Schwefelsäure enthalten, was aber, wenn das Gas gewaschen wird, nicht der Fall ist. Die Ursache liegt vielmehr in der Bildung von etwas Eisenwasserstoffgas, welches mit dem Schwefelwasserstoffgase in das Ammoniak tritt und hier erst zerlegt wird. Das Eisenwasserstoffgas entsteht, wenn metallisches Eisen in verdünnter Schwefel- (oder Salz-) säure aufgelöst wird; es ist also am einfachsten, hier anzunehmen, dass das Schwefeleisen meistens von geringen Antheilen Eisens, welche kein volles M.-G. Schwefel enthalten, begleitet werde. Sowie nun das Eisenwasserstoffgas mit schon gebildetem Schwefelammonium zu-

sammenkommt, zerlegen sich beide in Schwefeleisen, Ammoniak und Wasserstoffgas:

1 M.-G. FeH und 1 M.-G. NH_4S bilden:

1 M.-G. FeS, 1 M.-G. NH_3 und 2 M.-G. H.

Dass indessen das Eisenwasserstoffgas die Formel FeH habe, ist noch nicht auf experimentellem Wege erwiesen und bloss eine von mir auf Analogien gegründete Hypothese. Ich habe dieses Gases in dem Artikel „Acid. hydrothion“ nicht gedacht, weil seine Anwesenheit sich dort durch keine Erscheinung zu erkennen giebt, denn 1) können Eisenwasserstoff und Schwefelwasserstoff unzersetzt nebeneinander bestehen, und 2) tritt ersteres Gas bei der Zerlegung eines guten Schwefeleisens doch immer nur in so geringer Menge auf, dass seine Anwesenheit in dem Schwefelwasserstoffwasser gleich Null zu betrachten ist.

Prüfung. Das frischbereitete flüssige Schwefelammonium ist farblos, riecht und schmeckt hepatisch und zugleich ammoniakalisch. An der Luft bildet es einen weissen Rauch, und zerlegt sich durch Mitwirkung des Wasserdampfs derselben in Schwefelwasserstoff und wässriges Ammoniak, welche nun beide an ihrem eigenthümlichen Geruche zu erkennen sind. Durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zerlegt sich auch der entstandene Schwefelwasserstoff und bildet Wasser, der ausgeschiedene Schwefel hingegen fällt nicht nieder, sondern wird von dem übrigen Schwefelammonium aufgenommen, welches dadurch eine gelbe Farbe bekommt. (Ein kleiner Theil Schwefel geht aber durch das Entweichen eines Theils Schwefelammonium in die Luft verloren; bei der Zerlegung des letztern scheidet er sich in dem Ammoniak- und Wasserdunste als ein feiner Staub aus und giebt jenem dadurch das Ansehen eines weissen Rauchs.) Aus diesem Grunde fängt das Präparat bald nach seiner Darstellung an sich gelb zu färben, wenn das Glas zuweilen geöffnet wird. Die Zersetzung kann bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung so weit gehen, dass sich endlich Schwefel ausscheidet, und dann ist es als Reagens nicht mehr zu gebrauchen.

Amygdalinum.*(Amygdalin.)*Formel: $C_{40}H_{27}O_{22}N$.

Bereitung. Eine beliebige Menge bittere Mandeln wird gröblich gepulvert, in einem eisernen Kessel unter beständigem Umrühren so lange gelinde erwärmt, bis sich beim Drücken einer Probe zwischen den Fingern Oel zeigt, hierauf in einen vorher erwärmten härenen Sack gepackt und zwischen den gleichfalls erwärmten Platten einer starken Schrauben- oder besser hydraulischen Presse scharf ausgepresst. Nachdem das Oel abgelassen, wird der in dem Sack befindliche Kuchen wiederum so fein als möglich zerstoßen, und das Pulver mit seinem dreifachen Gewichte Weingeist von 80% (0,840 spec. Gewicht) in einer kupfernen und verzinneten Destillirblase 6 Stunden lang so heiss digerirt, dass der Weingeist fast ununterbrochen gelinde siedet. Nachdem die Blase so weit abgekühlt ist, dass man die Hand aussen an den Boden legen kann, ohne sich zu verbrennen, leert man ihren Inhalt in einen dichten leinenen Spitzbeutel, spült die Blase mit dem bei der Digestion übergegangenem und wieder erwärmtem Weingeist nach, presst die in dem Beutel rückständige Masse aus, und digerirt dieselbe noch einmal in der Blase mit ebensoviel Weingeist wie das erste Mal. Beide Auszüge werden in die vorher gereinigte Blase zurückgegeben, 1 Stunde lang gelinde erwärmt, nach dem vollständigen Erkalten von dem am Boden befindlichen fetten Oele abgegossen und filtrirt. Neben dem ausgeschiedenen fetten Oele befindet sich auch schon ein Theil Amygdalin heraus krystallisirt, was durch Abfiltriren des Oeles und Pressen der im Filter gebliebenen Masse zwischen Papier gewonnen wird. Nachdem dieses so viel als möglich vom Oele befreite Amygdalin den filtrirten geistigen Auszügen wieder zugesetzt worden, zieht man von letztern $\frac{5}{6}$ ihres Gewichts ab, filtrirt das rückständige Sechstel noch warm durch vorher mit Wasser genetztes Papier, verdunstet es in einer porcellanenen Schale bei ganz gelinder Wärme bis zur Consistenz eines dünnen Syrups, und stellt dann die Schale mehrere Tage lang in die Kälte, im Sommer in den Keller. Wenn der Syrup zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt ist, vermischt man dieselbe mit etwa ihrem halben Volum kaltem 80procentigen Weingeist, bringt sie auf ein Filtrum, wäscht noch mit etwas kaltem

Weingeist nach, trägt dann den krystallinischen Brei in einen Glaskolben, übergießt ihn mit ohngefähr seinem doppelten Volumen Weingeist von 80%, erhitzt zum Kochen, filtrirt, wo nöthig, noch heiss und lässt krystallisiren. Die Mutterlauge liefert durch Verdunsten noch Krystalle. Sämmtliche Krystalle werden auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft und zuletzt im Wasserbade getrocknet. Für den medicinischen Gebrauch besitzt es so die erforderliche Reinheit, enthält aber noch Spuren fetten Oeles, welche nur durch wiederholtes Behandeln mit Aether hinweggenommen werden können. Die Ausbeute an Amygdalin beträgt je nach der Qualität der bittern Mandeln 1—2 pCt.

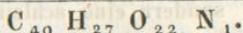
Vorgang. Das Amygdalin befindet sich in den bittern Mandeln im freien Zustande, kann aber nicht durch Wasser gewonnen werden, weil dieses auch das in den Mandeln enthaltene Emulsin (eine eigenthümliche eiweissartige Substanz) auflöst, welches dann auf das Amygdalin zersetzend einwirken würde (siehe weiter unten). Der Weingeist dagegen löst das Amygdalin auf und das Emulsin nicht, und muss daher zur Darstellung des erstern angewandt werden. Durch das Pressen der gestossenen Mandeln vor der Extraction wird die grösste Menge des fetten Oeles, welches der Reinigung des Amygdalins nur hinderlich ist, entfernt. Die Mandeln und die Presse dürfen aber zu diesem Behufe nicht über den Kochpunkt des Wassers erhitzt werden, weil sich sonst leicht etwas Amygdalin zersetzt. Das Coliren der mit Weingeist digerirten Masse geschieht desshalb noch warm, weil man sonst einen Theil Amygdalin, welcher sich beim Erkalten ausscheidet, verlieren würde. Um den Rest des bei der Digestion aus den Mandeln gezogenen fetten Oeles bequem sammeln und trennen zu können, werden die vereinigten geistigen Auszüge einige Zeit gelinde erwärmt. Die Reinigung des zu einer krystallinischen Masse erstarrten Syrups mit kaltem Weingeist beruht auf der Schwerlöslichkeit des Amygdalins in kaltem Weingeist, und auf der Leichtlöslichkeit der dasselbe begleitenden extraktiven und zuckerigen Substanzen in diesem Menstruum. Das Umkrystallisiren geschieht hauptsächlich zur Entfernung des anhängenden fetten Oeles. Das Trocknen des Amygdalins im Wasserbade hat zum Zweck, etwa chemisch gebundenes Wasser zu entfernen. Es krystallisirt nemlich nach Liebig und Wöhler aus einer bei $+ 40^{\circ}$ C gesättigten wässrigen Auflösung in farblosen durchsichtigen Prismen, welche 6 M.-G. Wasser enthalten, aber dasselbe bei 100° C verlieren; möglich also, dass einmal das Amygdalin aus wässrigem Weingeiste, gleichfalls mit

Wasser chemisch verbunden, anschösse, was mir indessen noch nicht vorgekommen ist. Die Behandlung des krystallisirten Amygdalins mit Aether, zur Entziehung der letzten Spuren fetten Oeles, beruht auf der Unlöslichkeit des erstern in Aether. —

Das durch Auspressen u. s. w. gewonnene fette Oel beträgt ohngefähr $\frac{1}{3}$ vom Gewichte der Mandeln, und kann zu denselben Zwecken wie das der süssen Mandeln verwendet werden.

Prüfung. Das reine Amygdalin bildet wasserfreie, zarte, weisse, perlmutterglänzende Schuppen, welche in einem Platirlöffel erhitzt, keinen Rückstand hinterlassen dürfen. Sie sind geruchlos, schmecken schwach bitter, lösen sich leicht in Wasser, schwer in kaltem aber leicht in heissem Weingeist. Ist die wässrige Lösung nicht klar, sondern milchig oder opalescirend, so hängt dem Amygdalin noch fettes Oel an, welches in Folge der häufigen Anwendung von Wärme bei der Darstellung des Präparats ranzig geworden ist; die letzten Spuren Oel sind aber nur durch Aether (worin das Amygdalin unlöslich) vollständig zu entfernen, und aus diesem Grunde besitzt das nicht mit Aether behandelte den Geruch nach ranzigem Oele. — Am bezeichnendsten für das Amygdalin ist das Verhalten seiner wässrigen Lösung zu Emulsin, einer in den bitteren und süssen Mandeln enthaltenen eigenthümlichen eiweissartigen Materie, durch welche es in 1 M.-G. Blausäure = HCy, 2 M.-G. Benzoylwasserstoff oder Bittermandelöl = 2 C₁₄H₆O₂ (welche beide zusammen das durch Destillation der bitteren Mandeln mittelst Wasser erhaltene blausäurehaltige ätherische Oel darstellen), $\frac{1}{2}$ M.-G. Traubenzucker = C₆H₇O₇ = C₆H₆O₆ + HO, 2 M.-G. Ameisensäure = 2 C₂H₃O₃ und 5 M.-G. Wasser = 5 HO zerfällt:

	C	H	O	N
1 M.-G. Blausäure	2	1		1
2 „ Benzoylwasserstoff	28	12	4	
$\frac{1}{2}$ „ Traubenzucker	6	7	7	
2 „ Ameisensäure	4	2	6	
5 „ Wasser		5	5	



Das Emulsin scheint hiebei als ein Ferment zu wirken, wenigstens ist die Art seiner Thätigkeit noch unbekannt. Die Blausäure präexistirt also in den bitteren Mandeln nicht, sondern erzeugt sich erst unter Vermittlung des Wassers, welches, Emulsin und Amygdalin auflösend, die Reaction dieser beiden Körper aufeinander ins Leben ruft. Setzt man daher zu einer

Emulsion von süßen Mandeln Amygdalin, so entwickelt sich so-
gleich der Geruch nach Blausäure, und 17 Gran Amygdalin bil-
den 1 Gran wasserfreie Blausäure, denn das M.-G. des Amyg-
dalins = 5771 dividirt durch das M.-G. der Blausäure = 341
gibt 17 als Quotienten.

Amylum jodatum.

(Jodstärkmehl.)

Formel: $C_{12}H_{10}O_{10} + xJ$.

Bereitung. 24 Theile Stärkmehl rühre man mit 24 Th.
kalten destillirten Wassers zu einem Brei an, setze eine
Auflösung von 1 Theil Jod in 12 Th. Alkohol hinzu, bringe,
nachdem alles gut vermischt ist, die Masse auf ein Filter, wa-
sche so lange mit kaltem Wasser aus, bis die durchgelaufene
Flüssigkeit nicht mehr gelblich, sondern farblos erscheint; trockne
den schwarzblauen Inhalt des Filters zwischen Druckpapier ohne
Anwendung von Wärme, und bewahre ihn in einem verschlosse-
nen Glase auf.

Vorgang. Das Stärkmehl, ein in kaltem Wasser ganz un-
löslicher Körper, vereinigt sich, unter Vermittlung des Wassers,
mit dem Jod zu einer gleichfalls im Wasser unlöslichen Verbind-
ung von schwarzblauer Farbe. Die vorgeschriebene Menge Jod
wird beinahe vollständig aufgenommen, und was davon über-
schüssig vorhanden ist, durch Auswaschen mit kaltem Wasser
entfernt.

Prüfung. Das Jodstärkmehl ist ein schwarzblaues Pulver,
ohne Geruch, von fadem, dem Stärkmehl ähnlichem, hintennach
schwach jodartigem Geschmack. In Wasser vertheilt es sich wie
das Stärkmehl, ohne etwas Lösliches abzugeben; erhitzt man das
Gemenge zum Kochen, so bildet sich kein zusammenhängender
Kleister, sondern eine schleimige Masse, zu gleicher Zeit ent-
wickelt sich ein schwacher Geruch nach Jod, aber von der Ver-
bindung lösen sich dennoch nur Spuren auf.

Anthrakokali simplex.

Bereitung. In einem eisernen Löffel schmelze man über Kohlenfeuer 7 Theile Kalihydrat, setze 5 Theile feingestossene Braunkohle hinzu, lasse das Ganze unter beständigem Durcharbeiten mit einem eisernen Spatel so lange über dem Feuer, bis kein Aufblähen mehr stattfindet, die Masse fast trocken erscheint und am Boden des Löffels zu glühen anfängt, worauf man sie in einen vorher erwärmten eisernen Mörser thut, schnell zerreibt und noch warm in ein bereitstehendes Glas schüttet, welches gut verschlossen wird.

Vorgang. Das Kalihydrat besitzt die Eigenschaft, im schmelzenden Zustande fein gepulverte Braunkohle grösstentheils aufzulösen; ächte Steinkohle wird hingegen nicht davon aufgenommen. Will man sich daher zur Darstellung des Präparats einer Kohlenart bedienen, über welche man im Zweifel ist, ob sie Braun- oder Steinkohle sey (was bei der grossen Aehnlichkeit, die äusserlich zwischen mancher Braun- und Steinkohle herrscht, leicht vorkommen kann), so mache man zuvor einen Schmelzversuch mit Aetzkali im Kleinen, aber ganz so, wie oben angegeben worden. Das Gemenge darf nemlich nicht eher vom Feuer genommen werden, bis es sich nicht mehr aufblähet und am Boden zu glühen beginnt, widrigenfalls auch mit der Braunkohle kein brauchbares Präparat erzielt werden würde. Löst es sich, nachdem es zerrieben und erkaltet ist, in kaltem Wasser mit schwarzbrauner Farbe grösstentheils auf, so ist die dazu angewandte Kohle Braunkohle und dem Zwecke entsprechend. Das Kali vereinigt sich hier mit den bituminösen Theilen der Braunkohle zu einer Art von humussaurem Kali, welches vom Wasser leicht aufgenommen wird, während Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kieselerde und Kohle zurückbleiben. Die Auflösung enthält aber, ausser dem humussauren Kali, vermöge des im Ueberschuss vorhandenen Kalis auch noch die in der Braunkohle befindliche Thonerde, Schwefelsäure, Phosphorsäure, einen Theil der Kieselerde, und, wenn (wie gewöhnlich) in der Braunkohle Schwefeleisen zugegen ist, auch etwas Schwefelkalium.

Prüfung. Das einfache Anthrakokali ist ein sammtschwarzes, abfärbendes, bituminös (kreosotartig) riechendes Pulver, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, reagirt stark alkalisch und schmeckt zugleich laugenhaft und russartig. In Wasser löst es sich mit schwarzbrauner Farbe wenigstens zu $\frac{2}{3}$ seines Gewichts auf; der

unlösliche Rückstand darf also 20 pCt. nicht übersteigen. Die wässrige Lösung entbindet, mit Salzsäure übersättigt, einen starken bituminösen Geruch, und lässt die Humussäure in braunen Flocken fallen.

Anthrakokali sulphuratum.

Bereitung. Ebenso wie beim vorigen, nur mit dem Unterschiede, dass den 5 Theilen gepulverter Braunkohle zuvor 1 Th. gepulverter Schwefel hinzugemischt wird. Wegen des hierbei stattfindenden stärkern Aufblähens der Masse muss das Pulver in kleinen Portionen zugesetzt werden.

Vorgang. Wie dort, der freigesetzte Schwefel veranlasst aber noch die Bildung einer gewissen Menge einfach Schwefelkalium = KS, indem der Sauerstoff des dazu nöthigen Kalis, sich mit Kohlenstoff vereinigend, als Kohlenoxydgas entweicht.

Prüfung. Es ist dem vorigen Präparate sehr ähnlich, riecht und schmeckt aber zugleich hepatisch, und entwickelt beim Uebergiessen mit Salzsäure auch Schwefelwasserstoffgas.

Argentum purum.

(Reines Silber.)

Formel: Ag.

Bereitung. 3 Theile reine Salpetersäure von 1,41 spec. Gewicht verdünne man in einem gläsernen Kolben mit $1\frac{1}{2}$ Theilen destillirten Wassers, bringe 2 Theile (durch Zerschneiden oder Schmelzen und Ausgiessen in Wasser) zerkleinertes käufliches Silber (alte Münzen u. s. w.) hinzu, unterstütze die Einwirkung der Säure auf das Metall durch gelindes Erwärmen im Sandbade, verdünne, nach erfolgter Auflösung, das Ganze noch mit 3 Theilen reinen Wassers, und lasse die Solution, wenn sie trübe seyn sollte, in einem gläsernen Cylinder so lange ruhig stehen, bis sie sich vollständig abgesetzt hat. Jetzt dekantire man das Klare, filtrire das Uebrige hinzu, giesse die klare Flüssigkeit in eine Auflösung von $1\frac{1}{2}$ Theilen

Kochsalz in 5 Theilen Wasser, wasche das niedergeschlagene Chlorsilber durch grössern Zusatz von Wasser, Absetzenlassen, Dekantiren und zuletzt auf dem Filter so lange aus, bis das Waschwasser keine Spur einer Reaction auf Salzsäure mehr zeigt, (was durch salpetersaures Silber erkannt wird) und trockne es in gelinder Wärme aus.

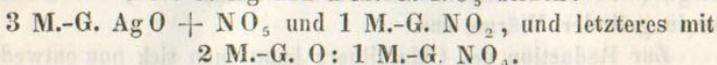
Zur Reduction des Chlorsilbers kann man sich nun entweder des kohlensauren Kalis bedienen (s. Acid. nitr. S. 72), oder man verfährt, bequemer und noch billiger, auf folgende Weise: 10 Theile getrockneten und zerriebenen Chlorsilbers übergiesse man in einem gläsernen Kolben mit 10 Theilen Wasser, setze 2 Theile metallisches Eisen (am besten in der Form von feinen Feilspänen) und 1 Theil Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht hinzu, lasse das Ganze unter fleissigem Umschütteln 1 Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, setze am folgenden Tage noch 2 Th. Salzsäure hinzu, digerire nun im Sandbade einige Stunden hindurch oder so lange, als noch ein Aufblähen der Masse und eine Gasentwicklung zu bemerken ist, bringe alles aufs Filtrum, setze, nachdem die grüne Flüssigkeit so vollständig als möglich abgetropft ist, den Trichter auf ein anderes Gefäss, wasche anfangs mit $\frac{1}{2}$ Salzsäure haltigem und, wenn das Ablaufende durch viel Wasser nicht die geringste Trübung mehr erleidet, mit reinem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr auf Salzsäure reagirt, trockne das im Filter befindliche metallische Silber und setze es eine Viertelstunde lang einer mässigen Rothglühhitze in einem porcellanenen Schmelztiegel aus. —

In der Form eines höchst zarten Staubes gewinnt man das Silber, wenn man 1 Theil trocknes salpetersaures Silberoxyd in 20 Theilen destillirten Wassers auflöst, und dazu eine Auflösung von 4 Theilen Eisenvitriol in 16 Th. Wasser mischt. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Absetzen auf ein Filter genommen, ausgewaschen und getrocknet.

Vorgang. Wird Silber in mässig verdünnte Salpetersäure gebracht, so erfolgt schon in der Kälte eine lebhafte Einwirkung, es entwickeln sich braungelbe Dämpfe, das Metall verschwindet immer mehr und, wenn etwas Wärme angewandt wird, ziemlich schnell und vollständig. Damit das Silber sich mit der Säure verbinden kann, muss es zuvor in Oxyd verwandelt seyn, und diess geschieht auf Kosten eines Theils Säure, welche, in Stickoxyd und Sauerstoff zerfallend, 3 M.-G. Silber oxydirt, die sich

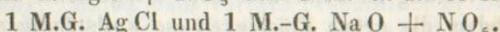
dann mit 3 M.-G. Salpetersäure verbinden, während das Stickoxyd entweicht, aber, sowie es mit der Luft in Berührung kommt, wiederum 2 M.-G. Sauerstoff anzieht und als Untersalpetersäure in braungelben Dämpfen auftritt.

3 M.-G. Ag und 4 M.-G. NO_5 bilden:



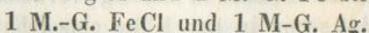
Die Salpetersäure von 1,41 spec. Gewicht enthält 54 pCt. wasserfreie Säure; 4050 Theile Silber bedürfen 2708 Theile wasserfreie, mithin 5000 Theile 54procentige Säure. Es muss aber etwas mehr Säure genommen werden, weil während des Auflösens auch ein Theil derselben unzersetzt entweicht. Etwa vorhandenes Gold bleibt als Metall, gewöhnlich in schwärzlichen Flocken, Zinn und Antimon als weisse Oxyde zurück; Blei, Kupfer lösen sich mit auf. Jene trennt man durch Absetzenlassen und Filtriren, die beiden letztern aber dadurch vom Silber, dass man eine Auflösung von Chlornatrium hinzufügt, welche nur das Silber niederschlägt:

1 M.-G. $\text{AgO} + \text{NO}_5$ und 1 M.-G. NaCl bilden:



1352 Theile aufgelöstes Silber erfordern also 732 Theile Chlornatrium, oder 2 Theile des erstern etwas über 1 Theil des letztern. Blei und Kupfer werden durch Auswaschen entfernt; das Blei bildet zwar mit Chlor eine in Wasser etwas schwerlösliche Verbindung, bei dem befolgten Verhältniss von Kochsalz kann sich aber, wenn der Bleigehalt nicht zu gross ist, nicht viel Chlorblei bilden, und in jedem Falle wird es durch anhaltendes Waschen vollständig hinweggenommen. Des Brunnenwassers darf man sich aber nicht bedienen, weil sich dann unlösliches schwefelsaures Blei bilden, und das Chlorsilber damit verunreinigt werden würde. Die Zerlegung des Chlorsilbers durch metallisches Eisen gründet sich auf die elektropositive Beschaffenheit des letztern; es bildet sich Eisenchlorür und metallisches Silber:

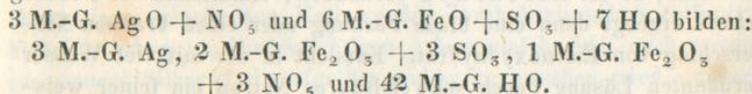
1 M.-G. AgCl und 1 M.-G. Fe bilden:



1792 Theile Chlorsilber bedürfen also 339 Eisen, oder 5 Th. des erstern; beinahe 1 Th. des letztern; es muss aber 1 Theil Eisen, d. h. ein kleiner Ueberschuss, genommen werden, damit man gewiss ist, dass sich alles Chlorsilber zerlegt, und weil gleich Anfangs etwas Salzsäure hinzukommt, die auch ein wenig Eisen in Anspruch nimmt. Die Zerlegung des Chlorsilbers erfolgt

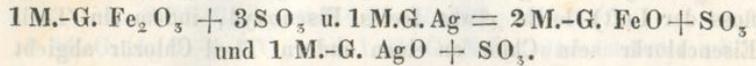
zwar ebenso vollständig, wenn keine Salzsäure, sondern bloss Wasser und Eisen zugegen sind, und ebenfalls unter Entwicklung von Wärme (die bei grössern Mengen bis zum Kochen der Masse steigen kann), allein dann erzeugt sich (durch den Einfluss der Luft) leicht etwas freies Eisenoxyd, indem ein Theil Eisenchlorür sein Chlor an einen andern Theil Chlorür abgiebt und dieses in Chlorid verwandelt. Der abermalige Zusatz von Salzsäure, nach erfolgter Zersetzung des Chlorsilbers, soll die Sicherheit verschaffen, dass keine Spur Eisen, sey es als Oxyd oder Metall, dem reducirten Silber beigemenget bleibt. Bei alledem ist es jedoch nicht zu verhindern, dass von der sauren Eisenchlorürlauge eine ganz geringe Menge Chlorsilber aufgelöst wird, und der Reduction widersteht. Sie geht natürlich beim Filtriren grösstentheils gleich Anfangs mit durch; würde man aber unmittelbar darauf mit reinem Wasser auswaschen, so schlüge sich aus der in dem Metall noch hängenden Lauge Chlorsilber nieder (die Eisensolution lässt nämlich das Chlorsilber beim Verdünnen mit Wasser wieder fallen), und bliebe dem Metall beigemenget. Um diess zu vermeiden, ist vorgeschrieben, zuerst mit Salzsäure haltigem Wasser zu waschen, bis in dem Filtrat durch Wasser keine Trübung mehr entsteht. Endlich das Ausglühen des Silbers hat zum Zweck, den vom Eisen anhängenden Kohlenstoff zu verbrennen. — Die erste, vom reducirten Silber abfiltrirte grüne Flüssigkeit kann, nachdem sie mit viel Wasser verdünnt und filtrirt ist, auf kohlen-saures Eisenoxydul benutzt werden.

Die Darstellung des Silberstaubes aus salpetersaurem Silber mittelst Eisenvitriol gründet sich auf die Begierde des letztern, mehr Sauerstoff aufzunehmen, wodurch metallisches Silber, salpetersaures Eisenoxyd und schwefelsaures Eisenoxyd gebildet werden:



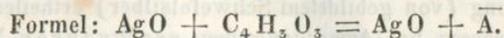
6381 Theile salpetersaures Silber bedürfen also 10364 Th. Eisenvitriol; es erweist sich aber in praxi ein bedeutender Ueberschuss des letztern als nothwendig (er wirkt gleichsam durch seine Masse), und dennoch wird nicht alles Silber niedergeschlagen, sondern es bleibt, wie ich gefunden habe, etwa $\frac{1}{34}$ davon aufgelöst. Die Ursache hiervon, nemlich dass ein kleiner Theil Silber nicht gefällt wird, liegt in einer der beiden (oder in den beiden) folgenden Thatsachen: 1) schwefelsaures Silber-

oxyd wird vom schwefelsauren Eisenoxydul nicht zersetzt, und 2) schwefelsaures Eisenoxyd löst metallisches Silber auf, indem es sich selbst wieder in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt, nach der Formel:



Die Fähigkeit des schwefelsauren Eisenoxyds, metallisches Silber aufzulösen, zeigt sich aber erst in der Kochhitze und in concentrirter Lösung auf eine bemerkenswerthe Weise; es ist daher wohl richtiger, die Ursache des Aufgelöstbleibens von etwas Silber so zu erklären, dass beim Zusammenkommen von salpetersaurem Silber und Eisenvitriol ein kleiner Theil Silberoxyd der Reduction entgeht und seine Säure mit der Schwefelsäure vertauscht. Das entstandene schwefelsaure Silberoxyd wird nun, wie oben angegeben, nicht weiter verändert, und muss, zur Wiedergewinnung des Silbers, mit Kochsalz oder Salzsäure niedergeschlagen werden.

Prüfung. Das durch Präcipitation gewonnene Silber besitzt eine grauweiße Farbe, nimmt aber durch Drücken oder Reiben den dem polirten Metall eigenen weissen Glanz an. In reiner Salpetersäure muss es sich vollständig und farblos auflösen; etwa vorhandenes Chlorsilber bleibt zurück, und wird an seiner Auflöslichkeit in Aetzammoniak erkannt. Wird die Lösung mit überschüssiger reiner Salzsäure versetzt, und das niedergefallene Chlorsilber abfiltrirt, so darf die Flüssigkeit beim Abrauchen keinen Rückstand hinterlassen. Damit aber diese Probe zu keiner Täuschung veranlasse, ist es nöthig, dass die Salzsäure in nicht zu grossem Ueberschusse angewendet werde, weil sonst Spuren von Chlorsilber aufgelöst bleiben. Besitzt die Auflösung eine grünliche Farbe, so ist Kupferoxyd, besitzt sie eine gelbliche, so ist Eisenoxyd vorhanden; Ammoniak im Ueberschuss erzeugt dann eine blaue Färbung oder einen braunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Entsteht in der mit viel Wasser verdünnten Lösung durch schwefelsaures Natron ein feiner weisser Niederschlag, so ist Blei zugegen; es muss desshalb viel Wasser hinzugesetzt werden, weil sonst neben dem schwefelsauren Bleioxyd auch schwerlösliches schwefelsaures Silberoxyd niederfallen würde,

Argentum oxydatum aceticum.*(Essigsäures Silberoxyd.)*

Bereitung. 3 Theile reines salpetersaures Silberoxyd werden in 9 Theilen destillirten Wassers aufgelöst, dazu eine Auflösung von 2 Theilen reinem essigsäurem Kali in 9 Theilen destillirten Wassers gemischt, die dadurch entstandene weisse breiartige Masse, unter möglichster Abhaltung des Lichtes, in einen Trichter gebracht, dessen Abflussröhre mit einem Glasstöpsel lose verschlossen ist, mit 50 Theilen destillirten Wassers nachgewaschen, hierauf auf einen porcellanen Teller dünn ausgebreitet, und, ebenfalls vor dem Lichte geschützt, bei gewöhnlicher Temperatur ausgetrocknet. — Das Präparat wird etwas über 2 Theile wiegen.

Statt des essigsäuren Kalis kann man sich auch des krystallisirten essigsäuren Natrons, von dem man aber fast 3 Theile bedarf, bedienen.

Vorgang. Kommen salpetersaures Silberoxyd und essigsäures Kali im aufgelösten Zustande zusammen, so erfolgt ein Austausch der Säuren, es bildet sich schwerlösliches essigsäures Silberoxyd und leicht lösliches salpetersaures Kali.

1 M.-G. $\text{AgO} + \text{NO}_5$ und 1 M.-G. $\text{KO} + \bar{\text{A}}$ bilden:

1 M.-G. $\text{AgO} + \bar{\text{A}}$ und 1 M.-G. $\text{KO} + \text{NO}_5$.

Oder: 2127 Theile Silbersalpeter bedürfen 1230 Theile essigsäures Kali; es ist aber besser, von letzterm einen kleinen Ueberschuss zu nehmen, damit die Zerlegung auch vollständig stattfindet. Das überschüssig zugesetzte essigsäure sowie das neu entstandene salpetersaure Kali werden durch Auswaschen entfernt; hiebei ist aber zu berücksichtigen, dass gleichzeitig auch etwas essigsäures Silberoxyd aufgelöst und weggewaschen wird, daher das Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt werden darf. Wegen dieses unvermeidlichen Verlustes an essigsäurem Silber fällt die Ausbeute, welche theoretisch dem Gewichte des angewandten Silbersalpeters fast gleich kommen sollte, etwas geringer aus. Beim Auswaschen muss man sich keines Papierfilters bedienen, weil dieses das ihm zunächst liegende (feuchte) Silbersalz zersetzt und grau macht, indem Essigsäure entweicht und das freigewordene Silberoxyd in Sauerstoff und Metall zerfällt. Aus

gleicher Ursache erweist sich die möglichste Abhaltung des Tageslichtes, sowie einer höhern Temperatur beim Trocknen als nothwendig. Auch schon die Luft allein, insofern sie selten von Schwefelwasserstoffdünsten ganz frei ist, kann dem Salze eine graue Färbung (von gebildetem Schwefelsilber) ertheilen.

Der Process bei Anwendung des essigsäuren Natrons ist ganz derselbe. 2128 Theile Silbersalpeter erfordern 1708 Th. krystallisirtes essigsäures Natron = $\text{NaO} + \text{A} + 6 \text{Ag}$.

Das in den Waschwässern enthaltene essigsäure Silber wird mit Kochsalz gefällt, und der Niederschlag (Chlorsilber) zur gelegentlichen Reduction (s. Argent. pur.) aufgehoben.

Prüfung. Das essigsäure Silberoxyd ist ein weisses krystallinisches Pulver, von schwachem Geruch nach Essigsäure und eckelhaftem metallischem Geschmack. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 100 Theilen Wasser, leichter in heissem Wasser; aus der heissgesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in zarten, weissen, perlmutterglänzenden Nadeln. Von Weingeist wird es auch in geringer Menge aufgenommen. Die Lösungen reagiren neutral. Am Lichte nimmt es eine grau-violette Farbe an (s. oben), und hinterlässt dann beim Auflösen einen grauen, nur in Salpetersäure löslichen Rückstand. In der Hitze schmilzt das Salz, entwickelt Essigsäure, färbt sich durch Zersetzung eines Theils Essigsäure schwarz, hierauf verbrennt die Kohle und reines metallisches Silber bleibt im Rückstande. War das zu seiner Bereitung angewandte essigsäure Salz nicht frei von schwefelsauren Salzen oder Chlormetallen, so kann schwefelsaures Silberoxyd oder Chlorsilber zugegen seyn. Im ersten Falle giebt die wässrige Lösung mit salpetersaurem Baryt einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Im zweiten Falle löst es sich nicht vollständig in heissem Wasser, sondern hinterlässt einen weissen, am Lichte violett werdenden Rückstand, der nicht in Salpetersäure, wohl aber in Aetzammoniak löslich ist. Hatte man das Auswaschen nicht lange genug fortgesetzt, so hängt dem Präparate noch salpetersaures Kali an, welches durch Niederschlagen des Silbers mit Salzsäure, Filtriren und Abrauchen des Filtrats zur Trockne, an dem salzigen Rückstande erkannt wird.

Argentum oxydatum nitricum.

(*Argentum nitricum crystallisatum*, *Lapis infernalis*. *Salpetersaures Silberoxyd*, *Höllenstein*.)

Formel: $\text{AgO} + \text{NO}_2$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reines Silber wird auf die bei „Argent. pur.“ angegebene Weise in reiner Salpetersäure aufgelöst, und die klare Auflösung in einer porcellanenen Schaaale, anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber, wenn sie dick wird, im Sandbade unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe bis zur Trockne abgeraucht. Die Arbeit muss wegen dem Entweichen salpetersaurer Dämpfe unter einem gut ziehenden Schornsteine vorgenommen werden.

Will man das krystallisirte Salz haben, so löse man die trockne Salzmasse wieder in ihrem gleichen Gewichte destillirten Wassers auf, lasse recht langsam so weit im Sandbade verdunsten, bis etwa noch die Hälfte des Wassers zurück ist, stelle einige Tage in die Kälte, giesse die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen und verdunste sie abermals recht langsam. Die Krystalle werden nicht auf Papier gebracht, sondern in demselben Gefäss, worin sie angeschossen sind, getrocknet, und in einem gegen das Licht geschützten Gefässe aufbewahrt.

Soll dagegen das Salz in Stangen geformt werden, so schmelze man es in Portionen von einer bis mehreren Unzen (je nach der Grösse der Form) unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe in einer porcellanenen Schaaale über einer Wein-geistlampe, und giesse die flüssige Masse in eine blanke eiserne, vorher etwas erwärmte Form aus. Die Stangen werden, sobald sie erstarrt sind, herausgenommen und die Kanäle der Form, wenn es nöthig seyn sollte, vor jedem der folgenden Güsse mit etwas trockenem Druckpapier ausgewischt. — 8 Theile reines Silber liefern 12 Theile salpetersaures Silberoxyd.

Das sogenannte Kapellensilber, welches stets ganz geringe Mengen Kupfer und meistens auch Spuren von Gold enthält, lässt sich recht gut zur Darstellung dieses Präparats anwenden, wenn man die zuerst erhaltenen Krystalle mit etwas kaltem Wasser abwäscht und die letzte Mutterlauge, worin nun alles Kupfer befindlich ist, zur Reinigung (auf die bei „Argent. pur.“ beschriebene Weise) bewahrt. Das Gold bleibt sogleich beim Auflösen eines solchen Silbers, gewöhnlich in Form schwärzlicher Flocken zurück. —

Andere Arten Silbers z. B. Münzen, Geräthschaften, welche viel Kupfer enthalten, müssen immer erst einer Reinigung (s. Argent. pur.) unterworfen werden, widrigenfalls der Silbersalpeter kupferhaltig wird. Das anhaltende Schmelzen eines kupferhaltigen Höllesteins, um das Kupfer zu entfernen, liefert nur ein unvollständiges (mit Verlust an Silber verbundenes) Resultat.

Vorgang. Bei der Auflösung des reinen Silbers in Salpetersäure haben wir wieder denselben Process, welcher bereits bei „Argent. pur.“ erklärt wurde. Die Auflösung, welche nöthigenfalls durch Absetzenlassen und Filtriren des Satzes geklärt werden muss, wird deshalb sogleich zur Trockne abgeraucht und dann erst wieder aufgelöst und krystallisirt, damit den Krystallen keine freie Säure anhängen bleibt. Organische Stoffe müssen, wie bei allen Silbersalzen, auch hier möglichst vermieden werden, weil sonst leicht eine Reduction und Graufärbung eintritt, daher die Krystalle nicht auf Papier zu trocknen sind. Zum Schmelzen des Salzes bedient man sich am besten einer porcellanen Schale; das Ausstreichen der Form mit Oel ist unnöthig und unzweckmässig, denn die Stangen lassen sich aus den trocknen und blanken Kanälen ebenso leicht herausnehmen, und das Oel ist gerade die nächste Ursache, dass der Höllestein grau wird. Sobald sich das Salz in vollkommenem Fluss befindet, muss es sogleich ausgegossen werden, denn hält man es länger flüssig, so entweicht etwas Salpetersäure, das dadurch freigewordene Silberoxyd reducirt sich und bildet eine graue glänzende Haut, welche das weisse Aussehen der Stangen leicht beeinträchtigen kann. Hat sich eine solche graue Haut (die grösstentheils in der Schale hängen bleibt) erzeugt, so setze man der folgenden Portion Salz vor dem Schmelzen ein paar Tropfen reine Salpetersäure hinzu.

Die mehrseitig in Vorschlag gebrachte Reinigung des salpetersauren Silbers vom Kupfer durch anhaltendes Schmelzen gründet sich auf die leichtere Zersetzbarkeit des salpetersauren Kupferoxydes; es entweichen dabei braungelbe Dämpfe, indem die freigewordene Salpetersäure, wegen Mangels an Wasser, in Untersalpetersäure = NO_2 und Sauerstoff = O zerfällt. Allein zu gleicher Zeit erleidet auch das Silbersalz eine theilweise Zerlegung in Salpetersäure, Sauerstoff und metallisches Silber, welche um so grösser seyn wird, je bedeutender der Kupfergehalt ist, d. h. je länger geschmolzen werden muss. Löst man also nach vollständiger Zersetzung des Kupfersalzes die Masse in Wasser auf, so erhält man zwar eine kupferfreie Solution, aber der (schwarze) Rückstand ist silberhaltiges Kupferoxyd. Ganz

unzulässig ist diess Verfahren, wenn man sich, wie auch empfohlen worden, eines eisernen Löffels zum Schmelzen bedient, denn hiedurch zersetzt sich das Silbersalz noch schneller und der Löffel bedeckt sich inwendig mit einer dicken Kruste metallischen Silbers.

Prüfung. Das reine salpetersaure Silber krystallisirt in farblosen 4 und 6seitigen Tafeln, welche an der Luft keine Feuchtigkeit anziehen, geruchlos sind und einen bitteren, scharfen, metallischen Geschmack besitzen. Es löst sich in seinem gleichen Gewichte kalten Wasser, noch leichter in heissem, auch in Alkohol; die Auflösungen dürfen das Lakmuspapier nicht röthen. Der Höllenstein unterscheidet sich von den Krystallen nur in der Form, ist ganz weiss und zeigt auf dem Bruche ein sternförmig-strahliges Gefüge. Beide werden am Lichte nach und nach (am Sonnenlichte sogleich) aus denselben Ursachen, die bei Argentum aceticum angeführt sind, grau. Durch anhaltendes Erhitzen erleidet das Salz eine vollständige Zerlegung; die Salpetersäure entweicht (in braungelben Dämpfen, indem sie sich wegen Mangel an Wasser, in NO_4 und O zersetzt) nebst dem Sauerstoff des Silberoxydes, und reines Silber bleibt zurück. Besitzt der Höllenstein gleich nach seiner Bereitung eine silbergraue Farbe, so war durch zu langes Schmelzen ein Theil Silber reducirt. Ist er gelblich, so rührt diess von Eisenoxyd her, welches entweder dadurch hineinkam, dass das Silber eisenhaltig, oder dass die Form nicht blank gehalten war. Beim Auflösen bleibt das Eisenoxyd zurück. Eine grünliche Farbe deutet auf einen Gehalt von salpetersaurem Kupferoxyd; wird ein solcher Höllenstein in Aetzammoniak aufgelöst, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit, durch Bildung von salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak. Eine schwarze Farbe beweist die *Einmischung* von Kupferoxyd, welches während des Schmelzens seine Säure verloren hatte, und beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. — Verfälscht wird der Höllenstein mit mehreren salpetersauren Salzen, welche gleichfalls die Fähigkeit haben, sich schmelzen und in Stangen giessen zu lassen. Dahin gehört namentlich das salpetersaure Kali, welches leicht dadurch nachzuweisen ist, dass das Silber mit Salzsäure herausgefällt und die überstehende Flüssigkeit zur Trockne gebracht wird; es bleibt dann der Salpeter im Rückstande. Ebenso erkennt man das salpetersaure Blei, oder noch leichter in der mit viel Wasser verdünnten Lösung des Höllensteins direkt durch schwefelsaures Natron (siehe Argent. pur.) Auch salpetersaures Natron ist mir einmal

im Höllestein vorgekommen; es macht, dass die Stangen an der Luft feucht werden, wird übrigens wie das Kalisalz nachgewiesen. Wenn man den Höllestein mit Salzsäure zersetzt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den etwaigen Rückstand in Wasser auflöst, und oxalsaures Ammoniak hinzufügt, so entsteht bei Gegenwart von Kalk eine Trübung. Chlorsilber, welches gleichfalls schon im käuflichen Höllesteine vorgekommen, bleibt beim Auflösen in Wasser zurück, und ist an seiner leichten Löslichkeit in Ammoniak kenntlich.

Argentum oxydatum sulphuricum.

(Schwefelsaures Silberoxyd.)

Formel: $\text{AgO} + \text{SO}_3$.

Bereitung. 3 Theile reines salpetersaures Silber werden in 9 Theilen destillirten Wassers aufgelöst, dazu eine Auflösung von 3 Theilen reinem krystallisirten schwefelsauren Natron in 12 Theilen destillirten Wassers gemischt, und übrigens wie bei „Argent. acet.“ verfahren. — Die Ausbeute beträgt etwas über 2 Theile.

Vorgang. Wie bei Argent. acet.; es entstehen schwefelsaures Silberoxyd und salpetersaures Natron.

1 M.-G. $\text{AgO} + \text{NO}_5$ u. 1 M.-G. $\text{NaO} + \text{SO}_3 + 10\text{HO}$ bilden:
1 M.-G. $\text{AgO} + \text{SO}_3$, 1 M.-G. $\text{NaO} + \text{NO}_5$ u. 10 M.-G. HO .

Auf 2127 Theile Silbersalpeter kommen also 2016 Theile oder fast ebensoviel Glaubersalz.

Das beim Auswaschen verloren gehende schwefelsaure Silberoxyd wird in Chlorsilber verwandelt, und dieses auf reines Silber benutzt.

Prüfung. Das schwefelsaure Silberoxyd bildet ein weisses krystallinisches, geruchloses Pulver von ekelhaftem Metallgeschmack. 200 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. Salz auf, die Lösung reagirt neutral; von kochendem bedarf es kaum 100 Theile, und krystallisirt dann beim Erkalten in rhombischen Pyramiden. Weingeist löst nichts davon auf. Am Lichte nimmt es nach und nach eine graue Farbe an, indem ein Theil Silberoxyd reducirt wird. In der Hitze schmilzt das

Salz und zerlegt sich, Sauerstoff und Schwefelsäure entweichen und metallisches Silber bleibt zurück. Die Prüfung auf Chlorsilber und salpetersaures Natron geschieht wie bei Argent. acet. angegeben wurde.

Asparaginum.

(*Althaeinum. Asparagin, Asparamid, Althäin.*)

Formel: $C_8H_8N_2O_6 + 2HO.$

Bereitung. Aus der Eibischwurzel. Eine beliebige Menge dieser Wurzel wird zerschnitten in einem irdenen Hafen mit ihrem vierfachen Gewichte destillirten Wassers 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, die schleimige Flüssigkeit durch einen wollenen Spitzbeutel geseiht, die rückständige Wurzel noch einmal mit kaltem Wasser behandelt, colirt und mässig gepresst. Die vereinigten Auszüge werden in einem kupfernen Kessel bis zur Hälfte eingedampft, durch Absetzenlassen und Coliren gereinigt, und dann bei gelinder Wärme, zuletzt in einer porcellanenen Schale im Wasserbade, zur Consistenz eines dicken Syrups gebracht. Das jetzt ohngefähr den dritten Theil vom Gewicht der Wurzel wiegende Extract setzt nach mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte eine ziemlich starke Salzkruste ab, welche von dem flüssigen Theile befreiet, mit etwas kaltem Wasser abgewaschen, und durch Auflösen in ihrer dreifachen Menge heissen Wassers, Filtriren und Krystallisiren gereinigt wird. Lässt man das Extract abermals mehrere Wochen hindurch an einem kühlen Orte (im Keller) stehen, so bildet sich noch eine geringe Salzkruste, welche man wie angegeben reinigt. 130 Theile Eibischwurzel liefern ohngefähr 1 Theil reines Asparagin.

Das Ausziehen der Wurzel mit Wasser darf nicht in der Wärme oder gar durch Kochen geschehen, denn man bekommt in diesen Fällen einen Absud, welcher, schon bis zum Gewichte der Wurzel verdunstet, eine dicke gallertartige Masse bildet, aus der nichts herauskrystallisirt. Vermischt man diese Masse mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Weingeist von 80 $\frac{0}{100}$, so scheidet sich das Schleimige zwar aus und lässt sich leicht durch Coliren trennen, die klare Flüssigkeit liefert aber, nach dem Abdestilliren des Wein-

geistes und Verdunsten zum Syrup, selbst bei längerer Ruhe nur sehr wenig Asparagin.

Vorgang. Das Asparagin befindet sich in der Eibischwurzel schon gebildet und im freien Zustande; das beschriebene Verfahren hat also bloss zum Zweck, dasselbe möglichst vollständig zu gewinnen. Wird die Wurzel heiss extrahirt, so zerfällt das Asparagin in einen neuen Körper: aspartsaures Ammoniak, der die Elemente des krystallisirten Asparagins minus 2 M.-G. Wasser oder, mit andern Worten, die Elemente des wasserfreien Asparagins enthält:

1 M.-G. $C_8H_8N_2O_6 + 2 HO$ bildet:

1 M.-G. $NH_3 + C_8H_5NO_6$ und 2 M.-G. HO .

Die Ursache dieser Metamorphose liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in dem Stärkmehl der Wurzel, welches, das ausgeschiedene Wasser aufnehmend, zum Theil in Zucker verwandelt wird. Ob nun hiebei Rohrzucker

1 M.-G. $C_{12}H_{10}O_{10}$ (Stärkmehl) und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $C_{12}H_{11}O_{11}$.

oder Traubenzucker

1 M.-G. $C_{12}H_{10}O_{10}$ und 4 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $C_{12}H_{14}O_{14}$

entsteht, lasse ich unentschieden. Der in den Analysen der Eibischwurzel aufgeführte Zuckergehalt kann indessen nicht allein dieser Reaction des Stärkmehls auf das Asparagin zugeschrieben werden, sondern präexistirt zum Theil auch schon. Kaltes Wasser löst das Stärkmehl der Wurzel nicht auf, und verhindert daher die Zersetzung des Asparagins.

Prüfung. Das reine Asparagin bildet harte, farblose gerade rhombische Säulen, ohne Geruch, von kühlend-fadem Geschmack, löslich in 4 Theilen kochendem Wasser und in 40 Theilen von mittlerer Temperatur, auch in wässrigem Weingeist, nicht in Aether und wasserfreiem Alkohol. Etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt, verliert es sein Krystallwasser, in höherer Temperatur schmilzt es unter starker Entwicklung von Ammoniak, blähet sich auf, wird schwarz, und entzündet sich mit Rücklassung einer glänzenden Kohle, die vollständig verbrennen muss.

Aurum purum.

(Reines Gold.)

Formel: Au.

Bereitung. 2 Theile zerschnittenes käufliches Gold übergiesse man in einem gläsernen Kolben mit einer Mischung von 6 Theilen Salzsäure von 1,130 und 4 Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, unterstütze die Auflösung durch gelindes Erwärmen im Sandbade, verdünne, nachdem alles Gold verschwunden ist, mit 20 Theilen Wasser, lasse, wenn dadurch eine Trübung erfolgen sollte, absetzen und filtrire. Zu der klaren Auflösung tröpfele man etwas Glaubersalz-Solution, und beobachte, ob dadurch eine Trübung entsteht. Bleibt alles klar, so bereite man eine Auflösung von 12 Theilen Eisenvitriol in 24 Theilen heissen Wassers, filtrire nöthigenfalls, verdünne das Filtrat in einem gläsernen Cylinder noch mit 72 Theilen Wasser, und setze unter beständigem Umrühren die Gold-Solution hinzu. Nachdem sich der dadurch entstandene Niederschlag vollständig gesetzt hat, giesse man die überstehende braune Flüssigkeit behutsam ab, setze zu dem Rückstande ein paar Quentchen Salzsäure, schüttele einige Minuten um, fülle den Cylinder wieder mit Wasser an, giesse nach erfolgtem Absetzen ab, erneuere das Wasser so oft, bis es nicht mehr sauer reagirt, spühle endlich den Niederschlag in eine porcellanene Schale, und trockne ihn im Sandbade aus. — Entstand aber in der Goldauflösung durch schwefelsaures Natron eine Trübung, so setze man von letzterm einen Ueberschuss hinzu, filtrire den Niederschlag ab, und behandle nun erst die klare Flüssigkeit mit Eisenvitriol auf die angegebene Weise.

Vorgang. Kommen Salzsäure und Salpetersäure mit einander in Berührung, so entsteht salpetrige Säure und Chlor (das sogenannte Königswasser), indem 2 M.-G. Sauerstoff der Salpetersäure an den Wasserstoff von 2 M.-G. Salzsäure treten und Wasser bilden:

1 M.-G. NO_2 und 2 M.-G. ClH bilden:

1 M.-G. NO_2 , 2 M.-G. Cl und 2 M.-G. HO .

677 Theile wasserfreie oder 2500 Theile Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (worin gegen 27 pCt. Säure) erfordern also 908 Th. wasserfreie oder 3500 Th. Salzsäure von 1,130 spec. Gew. (worin gegen 26 pCt. Säure). Kommt Gold in diese

Flüssigkeit, so verbindet es sich mit dem Chlor zu einem leicht löslichen Salze, während die salpetrige Säure entweicht, aber, sobald sie mit der Luft in Berührung tritt, noch 1 M.-G. Sauerstoff aufnimmt und braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure = NO_4 bildet. 2 M.-G. Gold binden 3 M.-G. Chlor zu Goldchlorid, oder: jene 3500 Theile Salzsäure (worin 2 M.-G. = 884 Th. Chlor) lösen, wenn all ihr Chlor in Freiheit gesetzt ist, 1657 Theile Gold auf. In dem vorgeschriebenen Verhältnisse: 2 Th. Gold, 6 Th. Salzsäure und 4 Th. Salpetersäure sind die Säuren im Ueberschusse vorhanden, was nothwendig ist, weil während des Auflösens auch ein Theil derselben entweicht. Enthält das käufliche Gold, wie gewöhnlich, noch Silber, Kupfer (in seltenen Fällen Blei), so verwandeln sich diese gleichfalls in Chloride, von denen das Kupferchlorid, und auch das Bleichlorid, wenn nicht viel davon vorhanden ist, aufgelöst bleiben, das Silberchlorid aber fast vollständig niederfällt. Eine ganz geringe Menge des letztern erhält sich aber aufgelöst, und scheidet sich erst beim Verdünnen mit Wasser aus, daher das Verdünnen vor der Filtration geschehen muss. Wegen eines möglichen Bleigehalts ist die Prüfung mit schwefelsaurem Natron vorgeschrieben, denn würde diess Metall nicht, vor der Behandlung mit Eisenvitriol, durch schwefelsauren Natron abgeschieden, so erhielte man statt reinen Goldes ein Gemenge von Gold und schwefelsaurem Bleioxyd. — Der Eisenvitriol entzieht dem Goldchlorid alles Chlor, verwandelt sich in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid, und das Gold fällt metallisch nieder, während die Eisensalze (und das etwa vorhandene Kupfer) aufgelöst bleiben.

1 M.-G. $\text{Au}_2 \text{Cl}_3$ und 6 M.-G. $\text{FeO} + \text{SO}_3$ bilden:
 2 M.-G. $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$, 1 M.-G. $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$ und 2 M.-G. Au.
 3815 Theile Goldchlorid (worin 2486 Th. Gold) erfordern also 10364 Th. krystallisirten Eisenvitriol, oder etwas über 4 Th. des letztern geben 1 Th. Gold; wegen eines möglichen (in nicht ganz frischbereitetem Salz stets befindlichen) Gehalts von Oxyd, welches, wie leicht einzusehen, ohne reducirende Wirkung auf das Goldsalz ist, muss aber die Quantität des Vitriols bedeutend vermehrt werden, damit kein Gold aufgelöst bleibe. Gut ist es immer, die über dem niedergeschlagenen Golde stehende Flüssigkeit nochmals mit Eisenvitriol zu prüfen; doch wird man bei dem angegebenen Verhältniss nicht leicht in den Fall kommen, neuerdings Vitriol zusetzen zu müssen. Durch das Schütteln des Präcipitats mit Salzsäure werden die letzten Spuren Eisen vollständiger als mit blossem Wasser entfernt.

Die erhaltenen Mutterlaugen können auf kohlen-saures Eisen oder Eisenoxydhydrat benutzt werden. Zu diesem Behuf digerirt man sie, bei grössern Mengen in einem bleiernem Kessel, mit überschüssigem metallischem Eisen, theils um das etwa vorhandene Kupfer auszuschcheiden, theils um die freie Säure zu sättigen, und präcipitirt dann mit kohlen-saurem Natron (s. Ferr. carbon. etc.).

Prüfung. Das durch Präcipitation gewonnene Gold ist ein zimmtbraunes Pulver, welches durch Drücken oder Reiben sogleich den eigenthümlichen gelben Metallglanz annimmt. An Salzsäure, sowie an Salpetersäure allein darf es nichts Lösliches abgeben, daher diese damit digerirten Säuren beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen dürfen. Bleibt beim Auflösen des Goldes in Königswasser ein weisser Satz, der am Lichte violett wird, so ist er Chlorsilber. Giebt die Auflösung mit Kalium-eisencyanür eine braunrothe Trübung, so ist Kupfer, und mit schwefelsaurem Natron einen weissen Niederschlag, so ist Blei zugegen. Anhängendes Eisenoxyd giebt der durch überschüssiges Ammoniak entstehende rothbraune Niederschlag von Eisenoxydhydrat zu erkennen; auch färbt solches Gold die damit geschüttelte Salzsäure sogleich gelb.

Aurum sesquichloratum.

(Aurum muriaticum. Anderthalb Chlorgold, Goldchlorid.)

Formel: $Au_2 Cl_3 + 6 HO.$

Bereitung. Eine beliebige Menge reines oder auch Ducatengold löse man auf die bei „Aurum purum“ angegebene Weise auf, verdünne, falls eine Probe der Lösung auf Zusatz von Wasser sich trüben sollte, das Ganze mit dem doppelten Volum Wasser, lasse absetzen, filtrire und rauche das Filtrat in einer porcellanen Schale im Sandbade unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so weit ab, bis ein brauner Syrup entstanden ist, worauf man die Schale sogleich vom Feuer nimmt, und ihren Inhalt bis zum vollständigen Erkalten umrührt. Die trockne gelbe bis gelbbraunliche Masse muss noch warm in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas gethan, und dieses in schwarzes Papier eingewickelt werden. — Soll das Salz in regelmässigen Krystallen erhalten werden, so löse man die trockne Masse wieder in ihrem gleichem Gewichte Wasser, und überlasse die

Flüssigkeit einer sehr langsamen Verdunstung im Wasserbade. Es ist aber wegen der leichten Zerfließlichkeit des Salzes schwierig, ganz trockne Krystalle zu bekommen; am besten und ohne Verlust gelingt es, wenn die concentrirte Lösung in dem als Standgefäß dienenden Glase, welches aber mehr weit als hoch und mit flachem Boden versehen seyn muss, langsam (im Wasserbade) verdunstet wird. — Die Ausbeute beträgt fast das Doppelte des aufgelösten Goldes.

Wasserfrei erhält man das Präparat, wenn die Salzmasse noch so lange erhitzt wird, bis sie dunkelroth aussieht und Chlor zu entwickeln anfängt. Der richtige Zeitpunkt, wo das Erhitzen aufhören muss, lässt sich indessen niemals so genau treffen, dass nicht etwas Chlorür entstehen sollte.

Vorgang. Beim Auflösen des Goldes ganz derselbe, wie bei Aur. pur. angegeben. Nimmt man Ducatengold, so muss die Auflösung mit Wasser verdünnt und filtrirt werden, weil die Ducaten immer geringe Mengen Silber enthalten, welches sich in Chlorsilber verwandelt und theilweise gelöst bleiben würde. Das Abrauchen der Goldauflösung darf, namentlich gegen das Ende, nur mit grösster Vorsicht geschehen, damit kein Gold reducirt werde, daher die Schaafe öfter vom Feuer genommen und versucht werden muss, ob ihr Inhalt beim Erkalten erstarrt. Das Gold ist nemlich an das Chlor nur locker gebunden, und giebt es schon allein in der Hitze ab, daher auch die Darstellung des wasserfreien Goldchlorids, ohne beigemengtes Chlorür = Au_2Cl (welches beim Zusammenkommen mit Wasser in Chlorid und Metall zerfällt: 3 M.-G. Au_2Cl bilden 1 M.-G. Au_2Cl_3 u. 4 Au) nur schwierig gelingt.

Prüfung. Das Goldchlorid bildet, bis zum Syrup verdunstet, eine gelbbraunliche Salzmasse, schießt aber bei langsamen Verdunsten in schönen gelben Nadeln an, welche 6 M.-G. Wasser und stets auch noch einen kleinen Antheil freie Salzsäure enthalten, die jedoch der Anwendung des Salzes nicht schadet. Es ist geruchlos und schmeckt unangenehm scharf und zusammenziehend. In der Hitze entwickelt es erst das Wasser und wird dunkelroth, dann $\frac{2}{3}$ seines Chlors und färbt sich blassgelb, endlich verliert auch das Chlorür sein Chlor und hinterlässt metallisches Gold. An der Luft zerfließt es; in Wasser, Weingeist und Aether löst es sich sehr leicht auf, die Lösungen reagiren stark sauer. Im trocknen und flüssigen Zustande dem Lichte ausgesetzt, verliert es nach und nach sein Chlor und scheidet metallisches Gold aus; die Auflösung enthält zuletzt nur Salzsäure,

indem das in Freiheit gesetzte Chlor Wasser zerlegt, den Wasserstoff bindet und den Sauerstoff austreibt. Organische Substanzen werden von Goldauflösung purpurroth gefärbt, die Natur dieses purpurrothen Körpers ist indessen noch unbekannt. Die Prüfung auf Kupfer, Eisen geschieht wie bei Aur. pur.

Aurum sesquichloratum natronatum.

(*Aurum muriaticum natronatum. Natriumgoldchlorid.*)

Formel des neutralen: $\text{NaCl} + \text{Au}_2\text{Cl}_3 + 4\text{HO}$.

Formel des officinellen: $\text{NaCl} + \text{Au}_2\text{Cl}_3 + x\text{NaCl}$.

Bereitung. a) *Des neutralen.* 6 Theile reines oder Ducaten-Gold löse man, wie bei Aur. pur. angegeben, in Königswasser auf, rauche die Lösung vorsichtig im Sandbade bis zum Syrup ab, verdünne denselben mit etwa seinem vierfachen Gewichte destillirten Wassers, löse darin 1,8 Theile reines Kochsalz auf, filtrire und rauche zur Krystallisation ab. Die erhaltenen Krystalle lasse man an der Luft abtrocknen, verdunste die Mutterlauge weiter, und bewahre das Salz in einem Glase vor dem Lichte geschützt auf. Es wird 12 Theile betragen.

b) *Des officinellen.* Der, wie vorhin angegeben, bis zum Syrup abgedampften und mit Wasser verdünnten Auflösung von 6 Theilen Gold setze man 10 Theile reines Kochsalz hinzu, filtrire und rauche vorsichtig im Sandbade bis zur Trockne ab. Das Salz, welches gegen 19 Theile betragen wird, ist gleichfalls vor dem Lichte geschützt aufzubewahren.

Vorgang. Das Goldchlorid verbindet sich mit dem Chlor-natrium in gleichen Mischungsgewichten zu einem Doppelsalze. 2 M.-G. = 2486 Th. Gold (welche 3815 Theile wasserfreiem Goldchlorid entsprechen) erfordern daher 733 Th. Kochsalz, oder 6 Th. 1,8 Theil. Beim Krystallisiren nimmt das Doppelsalz noch 4 M.-G. Wasser auf. — Das officinelle Präparat ist dasselbe Doppelsalz, aber mit bedeutendem Ueberschuss an Kochsalz (gegen $4\frac{1}{2}$ M.-G.) und, weil es zur Trockne abgeraucht wird, wasserfrei. Was also die $6 + 10 = 16$ Theile mehr wiegen, ist das Chlor des Goldes.

Prüfung. Das neutrale Natriumgoldchlorid bildet lange gelbe nadelförmige Krystalle, das officinelle ein gelbes krystallinisches

Pulver. Beide Salze besitzen neben dem unangenehmen, scharfen, zusammenziehenden Geschmacke des reinen Goldchlorids noch einen salzigen, sind luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser, das erstere leicht in absolutem Weingeist, das letztere unter Zurücklassung von Kochsalz. In ihrem sonstigen Verhalten stimmen sie mit dem reinen Goldchlorid überein. Die Prüfung auf fremde Metalle geschieht wie bei Aur. pur. Vom Kochsalze, wenn das käufliche genommen wäre, herrührende Verunreinigungen könnten noch seyn: Kalk, Magnesia, Schwefelsäure. Kalk entdeckt das oxalsaure Ammoniak; nach dem Abfiltriren des oxalsauren Kalks, fällt auf Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak die Magnesia (s. Ammonium chloratum) nieder, und die Schwefelsäure wird durch Chlorbaryum angezeigt.

Baryum chloratum.

(*Baryta muriatica. Terra ponderosa salita. Chlorbaryum, salzsaurer Baryt.*)

Formel: $Ba Cl + 2 HO.$

Bereitung. 5 Theile feingepulverten Schwerspath menge man innig mit $1\frac{1}{2}$ Theil feingepulverter Holzkohle, drücke das Gemenge in einen irdenen oder Graphittiegel fest ein, bringe zuletzt noch eine dünne Schicht Kohlenpulver darauf, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelstein, welchen man noch mit Eisendraht befestigt, verstreiche die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit Lehm, setze, nachdem der Kitt getrocknet ist, den Tiegel auf ein Stück Ziegel in einen gut ziehenden Windofen, gebe Anfangs schwaches, wenn aber der Tiegel durchwärmt ist, starkes Kohlenfeuer, welches man durch Aufsetzen einer mit Röhre versehenen Kuppel bis zum Weissglühen verstärkt, und, je nach der Menge des Schwerspaths, 1—3 Stunden unausgesetzt unterhält. Damit die Zersetzung möglichst vollständig erfolge, behandle man in einem Tiegel nie über 100 Unzen auf einmal. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, leere man seinen Inhalt, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe, in 15 Theile destillirtes oder Regen-Wasser, welche sich in einem, unter freiem Himmel stehenden, 30 Th. Wasser fassenden irdenen Hafen befinden, und setze nach und nach in kleinen Portionen so lange gemeine Salzsäure hinzu, bis kein starkes Aufbrausen