

Ueber die medicinische und chemische Anwendung und die vortheilhafte Darstellung der Ameisensäure;

von

J. W. Döbereiner.

Ich habe in meinem Buchholz den Wunsch ausgesprochen, dass physiologisch und chemisch gebildete Aerzte geneigt seyn möchten, die medicinische Wirkung der Ameisensäure $= \text{CHO}^3$ (welche ich bekanntlich als eine Verbindung von $\overset{1}{\text{CO}} + \text{HO}$ betrachte, weil sie bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt), des Ameisenäthers ($= \overset{2}{\text{CHO}} + \overset{3}{\text{CHO}} = \overset{3}{\text{CHO}}^{\overset{5}{4}}$) und des ameisen-sauren Ammoniaks, welches gleichsam eine chemische Verbindung von Blausäure mit 4 Atomen Wasser darstellt, weil $\overset{3}{\text{HN}} + \overset{5}{\text{CHO}} + \text{HO} = \text{CNH} + 4 \text{HO}$, zu studiren. Ich wiederhole hier diesen Wunsch und ersuche zunächst meinen chemisch-medicinischen Freund, Herrn Obermedicinalrath Dr. Cölreuter in Karlsruhe, denselben zu beachten, und meine Vermuthung, dass das ameisen-saure Ammoniak vielleicht eine der Wirkung der sehr verdünnten Blausäure analoge Reaction auf den menschlichen Körper äussere, zu prüfen. Ich verbinde mit dieser Bitte noch die Bemerkung, dass auch die durch gleichzeitige Reaction der Schwefelsäure und des Manganhypoxyds auf den Zucker gebildete Ameisensäure, welche eine ätherartige, im isolirten Zustande ölartig erscheinende und wie ein Gemisch von Cassia- und Bittermandelöl riechende Materie enthält, als Arzneymittel angewendet zu werden verdient, und zwar äusserlich, wie z. B. bei Lähmungen u. s. w. entweder in flüssiger Gestalt, oder noch besser, in Dampfform als ätherisch ameisen-saures Dampfbad.

Was die chemische Benutzung der Ameisensäure betrifft, so habe ich gezeigt, dass man sich derselben (in ihrem mit einem Alkali verbundenen Zustande) mit Vortheil bedienen könne 1) zur Darstellung des reinsten Kohlenoxydgases, 2) zur Reduction der Oxyde und Chloride der edlen Metalle auf nassem Wege, und 3) zur Scheidung derselben von den unedlen Metallen aus ihren Auflösungen in Säuren. Diese Reduction und Scheidung der edlen Metalle aus ihren Auflösungen erfolgt am leichtesten und fast augenblicklich, wenn man letztere bis zum anfangenden Sieden erhitzt und dann mit einem im Wasser aufgelösten ameisensauren Alkali oder, wenn dieselbe sehr verdünnt ist, bloß mit (wasserhaltiger) Ameisensäure vermischt; es entsteht dann ein sehr starkes Aufbrausen, weil die Ameisensäure durch Aufnahme von Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt wird, und es scheidet sich gleichzeitig das aufgelöste (edle) Metall im höchst feinzertheilten Zustande aus, so vollständig, dass auch nicht eine Spur desselben aufgelöst bleibt. Man sieht hieraus, dass die Ameisensäure ein für den prüfenden und analysirenden Chemiker sehr nöthiges Reagens ist, und man wird leicht errathen, dass ich, als ein Freund der pneumatischen Chemie, mich derselben bediene, um sehr kleine Mengen irgend eines in einer Auflösung enthaltenen edlen Metalles auf pneumatischem Wege zu entwickeln und quantitativ zu bestimmen.

Behandelt man eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit Ameisensäure, oder noch besser, mit ameisensaurem Natron bei einer bis zum Sieden der Flüssigkeit gesteigerten Temperatur, so wird kein metallisches Quecksilber, sondern bekanntlich Quecksilberchlorür gefällt, welches bei fortgesetzter Behandlung mit Ameisensalz so wenig wie das Silberchlorid zersetzt wird. Die Verwandlung jenes Chlorids in Chlorür erfolgt so rasch, und letzteres tritt, wenn die Auflösung des erstern recht verdünnt ist, in einem so fein zertheilten Zustande

auf, dass ich vorschlagen möchte, alles zum homöopathischen Gebrauche bestimmte Quecksilberchlorür durch Zersetzung des Quecksilberchlorids mit einem ameisensauren Alkali darzustellen und das durch Sublimation bereitete Präparat durch Kochen mit der Auflösung eines solchen Salzes von beigemengtem Chlorid zu befreien. Auch empfehle ich den Homöopathen, welche Silber, Gold oder Platin im höchst fein zertheilten Zustande als Arzneimitteln anwenden wollen, das angezeigte Verhalten der sehr verdünnten Auflösungen dieses Metalls gegen Ameisensäure zu benutzen, wenn sie solche auf die sicherste Art in diesen Zustand versetzen wollen.

Ich habe bereits in Schweigger - Seidel's Jahrbuch angezeigt, dass ich die Eigenschaft der Ameisensäure, die Oxide edler Metalle auf nassem Wege zu reduciren und sich dabei in Kohlensäure zu verwandeln, benutze, um diese Säure zu erkennen und sie von der Essigsäure, womit man sie früher so oft verwechselt hat, zu unterscheiden. Ich wende zu diesem Behuf eine gesättigte Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls an: diese bildet nämlich beim Vermischen mit Essigsäure alsbald essigsaures Quecksilberoxydul in glänzenden schuppigen Krystallen, bleibt aber beim Vermischen mit wässriger Ameisensäure klar, und lässt, wenn das Gemisch erhitzt wird, unter starkem Aufbrausen metallisches Quecksilber fallen.

Heute finde ich in wiederholten Versuchen, dass man sich auch einer kaltbereiteten gesättigten Auflösung des essigsauren Bleioxyds als Reagens auf Ameisensäure bedienen kann, indem diese, wenn sie auch mit sehr vielem Wasser verdünnt ist, beim Vermischen mit jener Auflösung sehr schnell ameisensaures Bleioxyd bildet, welches sich in weissen glänzenden sternförmig an einander liegenden Nadeln krystallisirt darstellt. Ein einziger Tropfen der verdünnten Ameisensäure mit einem Tropfen Bleizuckerauflösung auf einem Uhrgläschen

zusammengebracht, bringt diese Krystallisation hervor. Mit etwas Weingeist kann man das überschüssige essigsäure Blei wegnehmen und so die Krystalle des in Weingeist unauflöslchen Ameisensalzes isoliren.

Sollten Aerzte und Chemiker belieben, von der Ameisensäure und ihren Verbindungen Gebrauch zu machen, so kann dieselbe nach meiner Erfahrung am vortheilhaftesten durch partielle Oxydation des Zuckers erzeugt werden. Ich löse 1 Theil desselben in 2 Theilen Wasser auf, vermenge die Auflösung in einer grossen kupfernen Destillirblase mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theilen fein gepulverten Manganhyperoxyd, erwärme das Gemenge bis zu obngefähr $+ 60^{\circ}$ Cels. und füge demselben nach und nach und unter beständigem Umrühren (mit einem hölzernen Stabe) 3 Theile concentrirte Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden, zu. Es erfolgt gleich anfangs beim Eintragen des ersten Drittheils der verdünnten Säure ein so heftiges Schäumen der Masse, dass man ein Uebersteigen derselben zu fürchten hat, wenn der Raum der Blase nicht 15 mal grösser als der des Gemenges ist, und es entwickeln sich gleichzeitig mit der Kohlensäure, die das heftige Schäumen veranlasst, höchst stechend riechende Dämpfe von Ameisensäure, die man durch Aufsetzen des Helms und Verbinden desselben mit dem Kühlrohre verdichten und in einer Vorlage aufsammeln muss. Wenn die erste stürmische Reaction vorüber ist, so giesst man die übrigen zwei Drittheile der Säure in die Blase, rührt den Inhalt der letztern um und erhitzt dann denselben so lange, bis er fast trocken geworden und alle gebildete Ameisensäure überdestillirt ist. Das wasserklare, stechend riechende saure Destillat besteht aus Wasser, Ameisensäure und der oben erwähnten ätherartigen Materie. Es wird mit einem kohleusauren Alkali (am besten mit Kreide) neutralisirt und die Salzauflösung zur Krystallisation abgedampft. was in einer mit einer Vorlage

versehenen Retorte geschehen muss, wenn man die ätherartige Materie, welche mit dem Wasser abdampft und in demselben aufgelöst bleibt, sammeln und dann durch Sättigung des wässrigen Destillats mit Chlorcalcium und nachherige Destillation desselben isolirt darstellen will. 1 Pfund Zucker liefert so viel Ameisensäure, dass damit 5 bis 6 Unzen kohlen-sauren Kalk gesättigt werden können. Der Rückstand besteht aus schwefelsaurem Manganoxydul, künstlicher Aepfelsäure und einer extractivstoffartigen Materie; derselbe kann von Färbern statt des Eisenvitriols zur Desoxydation des Indigs benutzt werden.

Will man concentrirte Ameisensäure oder Ameisenäther darstellen, so sättigt man die zuckerameisensaure Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron, dampft die Salzauflösung bis zur Trockne ab und destillirt 7 Theile des staubig trocknen Salzes entweder mit 10 Th. concentr. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser oder mit einem Gemisch aus 10 Th. concentr. Schwefelsäure und 6 Th. höchstrectificirten Weingeist. Der Ameisenäther, welcher im letzten Falle gebildet wird, muss, wenn er sauer ist, durch Schütteln mit ein wenig gebrannter Magnesia entsäuert, dann durch Schütteln mit etwas Wasser vom Alkohol befreit und endlich durch Destillation über Chlorcalcium entwässert werden. Die Eigenschaften dieses Aethers sind bekannt: eine derselben, welche man besonders zu beachten hat, besteht darin, dass er allmählig wieder in seine Bestandtheile, d. h. in Ameisensäure und Alkohol zerfällt, wenn er mit Wasser in Berührung steht; in seinem mit wasserhaltigem Alkohol vermischten Zustande erleidet er keine Veränderung, es kann daher eine Mischung von 1 Theil Ameisenäther und 3 Theilen höchstrectificirten Weingeist, *Spiritus formicico-aethereus*, vorrätzig gehalten werden.

Ich bemerke hier beiläufig und zum Beschluss, dass das Salicin von allen Pflanzensubstanzen diejenige zu seyn scheint,

welche bei Behandlung mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure die grösste Menge von Ameisensäure liefert, und dass diese Säure auch gebildet wird, wenn man Blausäure mit concentrirter Salzsäure in Berührung setzt und das Gemisch so lange stehen lässt, bis es nicht mehr nach Blausäure riecht *). In diesem Falle bestimmt die Salzsäure den Stickstoff der Blausäure, sich mit dem Wasserstoffe des vorhandenen Wassers zu Ammoniak zu verbinden; der Sauerstoff, welcher dadurch frei wird, wirft sich auf den Kohlenstoff der Blausäure und bildet damit Kohlenoxyd, welches im Augenblick seines Entstehens sich mit Wasser zu Ameisensäure verbindet. Zur Erläuterung dieses Processes dient die Formel: $\text{CNH} + 2\text{HO} = \text{NH} + \text{CO}$ und $\text{CO} + \text{HO} = \text{COH}$. 1 Atom Blausäure und 3 Atome Wasser bilden demnach 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Ameisensäure; das Resultat dieser Reaction würde also, wenn keine Salzsäure vorhanden wäre, ameisen-saures Ammoniak seyn. Diese merkwürdige chemische Metamorphose der Blausäure wurde auch von unserm Geiger **) beobachtet: derselbe schreibt mir nämlich, dass er reines Cyankalium dargestellt und gefunden habe, dass beim Kochen desselben mit Wasser Ameisensäure gebildet werde. — Ob auch durch partielle Desoxydation der Kohlensäure auf nassem Wege, welche im Proceß der Gährung einer mit Eisendraht in Berührung gesetzten Zuckerauflösung Statt zu finden scheint, Ameisensäure gebildet werde, habe ich noch nicht näher untersucht.

*) Man sehe die Versuche von Pelouze dieser Annalen 2ten Band p. 84.

**) Vergl. B. I. S. 44. dieser Annalen.

d. Red.