

Acetum aromaticum. Gewürzessig.

Nimm: Rosmarinkraut,
Salbeikraut,
Pfeffermünzkraut, von jedem zwei Unzen,
Gewürznägelchen,
Zittwerwurzel,
Angelikawurzel, von jedem eine halbe Unze,
zerschneide und zerstoppe alles zusammen, und giesse
sechs Pfund rohen Essig
darauf.

Lasse das Ganze vier Tage in einem verschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur stehen, presse aus und filtrire. Bewahre in wohl verschlossenen Gefässen auf.

Er soll klar und von rothbrauner Farbe sein.

Ueber die Bereitung dieses Essigs ist kaum etwas zu sagen. Man setze diese Stoffe in einem gläsernen Kolben, oder einem sogenannten Setzkolben, wohl auch in einem steinzeugenen Gefässe bedekt zur Maceration hin, presse die nach dem Ablaufen der Flüssigkeit übrig bleibenden Species zwischen Zinnplatten aus, und filtrire nach gewöhnlicher Art. Die neue Pharmacopoe schreibt *macera* statt *digere* der 5ten Auflage. Sie will also auch die Anwendung einer gelinden Wärme vermieden haben, wofür sie die Zeit des Ausziehens um einen Tag erhöht. Statt gekochten Essigs nimmt die 6te Auflage gewöhnlichen rohen Essig; es ist auch nicht einzusehen, was der gekochte Essig nutzen soll, als höchstens, dass er durch Zerstörung der Vibrionen weniger dem Verderben unterworfen wäre. Ungleich besser wäre es, den fertigen filtrirten Gewürzessig in verschlossenen Flaschen eine Zeitlang der Wärme des Wasser- oder Dampfbades auszusetzen, nachdem bereits fernerer Zutritt von Luft beim Auspressen und Filtriren nicht mehr stattfindet. Vor allem nehme man keinen zu schwachen Essig zu diesem Präparate, weil die Verdünnung durch Wasser gerade am meisten zur Entmischung veranlasst.

Der Gebrauch des aromatischen Essigs hat in letzter Zeit bedeutend gegen früher abgenommen, seitdem man durch Ventilation in Hospitälern und Krankenhäusern weit zweckmässiger, als durch Verdunstung von Essig, die bösen Gerüche zu entfernen gelernt hat. Denn durch den Essig werden sie bloss verhüllt, während sie durch Luftwechsel entfernt werden. Die Sage geht, dass zur

Zeit der Pest in Marseille vier Männer, welche sich durch die Wirkung dieses Essigs gegen die Ansteckung geschützt hielten, die Pestkranken in den Hospitälern beraubt hätten, wodurch er auch den Namen *Vinaigre des Quatres-Voleurs*, *Acetum quatuor latronum* erhalten hat. Mehrere ähnliche Vorschriften sind schon in älteren Pharmacopoeen unter den Namen *Acetum pestilentielle*, *Acetum bezoardicum*, — *antisepticum*, — *prophylacticum*, — *Allii compositum* aufgeführt worden. Der eigentliche Vierräuberessig enthält noch Knoblauch und Campher, die unserer Vorschrift fehlen.

Henry und Guibourt geben folgende Vorschrift, die vielfach verbreitet ist: Wermuth 3 Unzen, Lavendelblumen 2 Unzen, Krauseminze, Rosmarin, Raute, Salbei, von jedem $1\frac{1}{2}$ Unze, Calmuswurzel, Zimmt, Nägelehen, Muscatnüsse, Knoblauchzehen, von jedem 2 Drachmen, sollen mit 8 Civilpfund starken Essigs macerirt und nach 14 Tagen ausgepresst werden; es werden noch 4 Drachmen Campher in 2 Unzen concentrirten Essigs gelöst hinzugefügt.

Acetum concentratum. Concentrirter Essig.

Nimm: Essigsaures Natron drei Pfund,
rohe englische Schwefelsäure zwei Pfund,
die vorher mit
einem Pfunde gemeinen Wassers
verdünnt worden.

Dies Gemenge werde in einem gläsernen Gefässe der Destillation ausgesetzt, bis dreiunddreissig Unzen übergegangen sind.

Das Destillat werde mit destillirtem Wasser verdünnt, bis es das specifische Gewicht von 1,040 hat, so dass eine Unze desselben im Stande ist, drei Drachmen trocknes, reines, kohlen-saures Kali zu sättigen.

Bewahre ihn in wohlverschlossenen Gefässen auf.

Der concentrirte Essig soll klar, farblos, frei von brenzlichem Geruche, von Schwefelsäure und schwefliger Säure sein.

Er enthält 25 Procent wasserleere Essigsäure.

Man führe diese Arbeit in der folgenden Art aus. Man bringe die vorgeschriebene Menge essigsaures Natron in eine gläserne Retorte von passender Form, und giesse die mit zwei Drittheil des Wassers verdünnte und wieder abgekühlte Säure mittelst einer langen Glasröhre in die Retorte mit der Vorsicht, weder beim Eingiessen noch beim Herausziehen der Röhre den Hals der Retorte zu verunreinigen. Zur grösseren Sicherheit nehme man für das letzte Drittheil des zuzusetzenden Wassers destillirtes, und lasse es an dem Halse der Retorte herabrinnen, um sie vollständig zu reinigen. Wenn dies nicht gehörig ausgeführt ist, wird das Destillat schwefelsäurehaltig und erfordert eine Rectification, welche Arbeit sonst unnöthig, auch in der Pharmacopoe nicht vorgesehen ist. An die Retorte lege man eine passende Röhrenkühlung vor, deren mehrere in meiner pharmaceutischen Technik beschrieben sind.

Concentrirter Essig ist leicht abzukühlen, und könnte deshalb noch am leichtesten mit der gewöhnlichen Kolben-Vorlage, wenn sie gut kühl gehalten wird, aufgefangen werden.

Nachdem eingesetzt und verbunden ist, wird das Feuer unter dem Sandbade angezündet, und die Destillation eingeleitet. Die ganze Masse kommt zum Schmelzen und wallt bei richtiger Leitung des Feuers regelmässig auf. Die Retorte darf nur am Anfange der Operation zur Hälfte von den Substanzen erfüllt werden, weil die Masse gegen Ende sich aufbläht. Die Destillation geht sehr leicht vor sich.

Die ersten, bei gut geleiteter Destillation übergehenden 33 Unzen haben ein specifisches Gewicht von 1,052, sind vollkommen rein und frei von Schwefelsäure und schwefliger Säure. Um die richtige Menge von 33 Unzen in Gewicht zu rechter Zeit abnehmen zu können, ohne wiederholte Wägungsversuche machen zu müssen, tarire man sich im Auffanggefässe 31 Unzen 3 Drachmen Wasser ab, und bezeichne die Linie der Oberfläche durch ein Streifchen Gummipapier, welches darüber angeklebt, gerade bis an diese Stelle reicht. 31 Unzen 3 Dr. destillirtes Wasser nehmen nämlich eben so viel Raum ein, als 33 Unzen einer Flüssigkeit von 1,052 specif. Gewicht.

Nach der Pharmacopoe sollen die ersten 33 Unzen des Destillats mit so viel destillirtem Wasser verdünnt werden, dass sie das specif. Gewicht von 1,040 haben. Dazu sind nach Versuchen 9 Unzen nothwendig, so dass das ganze Product 42 Unzen beträgt.

Setzt man die Destillation bis zur Trockne fort, so gehen 8 bis 9 Unzen Flüssigkeit über, die sehr schwach sind, ein specif. Gewicht von 1,009 haben, und unangenehm brenzlich riechen. Man kann sie nur zur Darstellung krystallisirbarer, essigsaurer Salze gebrauchen.

Obige Vorschrift der Pharmacopoe ist ein Fortschritt gegen die in der 3ten, 4ten und 5ten Auflage enthaltenen. Dort sollte kohlen-saures Kali, mit Essig gesättigt, zu einem bestimmten Gewichte eingedampft und diese Flüssigkeit unter Zusatz von Schwefelsäure und Braunstein destillirt werden. Diese Methode litt an verschiedenen Gebrechen. Das kohlen-saure Kali enthält immer Chlormetalle, welche, da das essigsaurer Kali nicht krystallisirt werden kann und soll, darin bleiben und das Destillat unvermeidlich mit Salzsäure verunreinigen, die nun nicht mehr leicht und sicher entfernt werden kann. Man kann wohl mit Bestimmtheit sagen, dass kein denkender und erfahrener Apotheker sich jemals dieser Methode des Zwekes halber bedient habe. Das essigsaurer Natron ist ein wohlfeiles, im Handel vorkommendes Salz, das sich durch Krystallisation von fremden Salzen reinigen lässt. Da das Atomgewicht des Natrons im Verhältniss zu Bleioxyd und Kali klein ist, so ist im gleichen Gewichte essigsaurer Natrons mehr Essigsäure und weniger Basis enthalten.

Das essigsaurer Natron enthält:

1 Atom Essigsäure ($C_4H_3O_3$)	= 51
1 Atom Natron (NaO)	= 31,2
6 Atom Wasser 6 HO	= 54

136,2

Zur Zersetzung desselben gehört mindestens 1 Atom Schwefelsäurehydrat ($SO_3 + HO$) = 49, also auf 3 Pfund oder 36 Unzen nach diesem Verhältnisse 12,9 Unzen, und in runder Zahl 13 Unzen. Die Pharmacopoe schreibt 24 Unzen vor, oder nahezu das Doppelte der zur Zersetzung nöthigen Menge. Sie geht unstreitig davon aus, bei der Zersetzung doppelt schwefelsaures Natron zu erzeugen. Dazu liegt aber kein Grund vor, da sich Salze mit so schwachen Säuren, wie die Essigsäure, Ameisensäure, Blausäure und ähnliche auch durch ein Atom Schwefelsäure vollständig zersetzen lassen. Man kann dies schon aus einem anderen Präparate der Pharmacopoe, nämlich *Acidum aceticum*, erschliessen, wo essigsaurer Natron mit doppelt schwefelsaurem Kali zersetzt werden soll.

Hier fängt die Zersetzung mit demjenigen sauren Salze an, womit sie bei *Acetum concentratum* aufhören soll. Wenn 1 Atom Schwefelsäure nicht im Stande wäre, das essigsaure Natron vollständig zu zerlegen, so würde es auch das doppelt schwefelsaure Kali nicht sein, worin nur 1 Atom Schwefelsäure disponibel ist.

Bei einem Atom Schwefelsäure ist die Gefahr einer Verunreinigung durch Schwefelsäure und schweflige Säure noch entfernter gelegt.

Unter der Voraussetzung, dass die concentrirteste Schwefelsäure des Handels niemals das specif. Gewicht 1,85 hat, kann man dem einen Atom etwas zufügen. Es wurde deshalb ein Destillationsversuch mit folgenden Verhältnissen gemacht: 12 Unzen essigsaures Natron, 5 Unzen (statt 8 Unzen der Pharmacopoe) englische Schwefelsäure und 3 Unzen Wasser. Es gingen bei leichter und gutwilliger Destillation über

9 Unzen Flüssigkeit von 1,0475 specif. Gewicht

4 Unzen $5\frac{1}{2}$ Drachmen von 1,04 specif. Gewicht.

Beide Flüssigkeiten waren vollkommen rein von Geruch und frei von Schwefel- und schwefeliger Säure; vermischt hatten sie ein specif. Gewicht von 1,046 und es mussten noch 2 Unzen destillirtes Wasser zugesetzt werden, um das specif. Gewicht von 1,04 hervorzubringen. Das ganze Product wog demnach 15 Unzen $5\frac{1}{2}$ Drachmen, und es würde die dreifache Menge, wie sie in der Vorschrift der Pharmacopoe steht, 47 Unzen $\frac{1}{2}$ Drachme gegeben haben, während die Vorschrift der Pharmacopoe nur 42 Unzen Product gab. Dabei sind 9 Unzen Schwefelsäure weniger angewendet worden, und der Rest in der Retorte, welcher sich ebenso leicht mit warmem Wasser auflösen lässt, ist weit leichter zu Glaubersalz zu verarbeiten, weil er nicht so viel freie Säure enthält. Der Grund, warum bei einem kleineren Verhältnisse von Schwefelsäure mehr nutzbares Product erhalten wird, liegt darin, dass die Destillationsproducte nicht durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure so bald verändert werden, und einen widerlichen Geruch annehmen. Es dürfen deshalb nach der Pharmacopoe nur 33 Unzen übergezogen werden, während hier ganz leicht 40 Unzen übergezogen werden können.

Ueber meinen gegen diese Vorschrift der Pharmacopoe gerichteten Tadel habe ich mündliche Einwürfe mehrerer geehrten Collegen in Berlin erfahren. Die Schwefelsäure wäre so wohlfeil, und die Destillation ginge so leicht mit 2 Atomen Schwefelsäure von Statten. Mag auch die Schwefelsäure noch so wohlfeil sein, so ist doch kein Grund vorhanden, sie wegzuerwerfen, und eine grössere Menge derselben anzuwenden, als gerade nothwendig ist. Zudem wird das Destillat bei der grössen Menge Schwefelsäure viel leichter mit schwefliger Säure verunreinigt, und der Rückstand in der Retorte ganz unbrauchbar, da man ihn wegen des grossen Ueberschusses an Säure nicht mit kohlensaurem Natron sättigen kann, um ihn als Glaubersalz zu verwerthen. — Ich kann den Collegen in Berlin meine Hochachtung nicht besser bezeugen, als wenn ich ihre Einwürfe einer praktischen Untersuchung unterziehe.

Ich habe demnach von Neuem die folgenden Versuche unternommen.

24 Unzen *Natrum aceticum cryst.*, 10 Unzen *Acid. sulphur. crudum*, 6 Unzen Wasser wurden in einer Retorte der Destillation unterworfen. Diese ging ohne Stossen und Spritzen sehr gutwillig vor sich.

Das erste Destillat wog $19\frac{1}{2}$ Unzen und hatte das specif. Gewicht 1,058, die zweite Portion wog 7 Unzen $1\frac{1}{2}$ Drachm. und hatte das Gewicht 1,056. Beide Producte waren also stärker als der Essig der Pharmacopoe. Der Rückstand reagirte stark sauer und erhielt keine Spur Essigsäure, indem er, mit Weingeist und Schwefelsäure erhitzt, nicht den Geruch von Essigäther erzeugte. Da die Producte noch zu stark waren gegen das von der Pharmacopoe vorgeschriebene

specif. Gewicht, so wurde bei einem neuen Versuche die Menge des Wassers vermehrt.

24 Unzen rohes *Natrum aceticum cryst.*, 10 Unzen *Acid. sulphur. crudum* und 8 Unzen Wasser wurden destillirt. Erste Portion 18 Unzen von 1,054, zweite Portion 9 Unzen 1 Drachme von 1,0407. Hier waren beide Producte ebenfalls stärker als die Pharmacopoe verlangt. Das berechnete specif. Gewicht nach der Mengung beträgt 1,0496 und zeigte sich auch genau so in der Wägung. Diese 27 Unzen Product stehen also ganz nahe an 1,05. Nach dem Verdünnungsgesetz mussten zu dieser Menge noch $6\frac{1}{2}$ Unze Wasser hinzugefügt werden, um das specif. Gewicht von 1,04 herauszubringen. Es wurden 6 Unzen Wasser hinzugefügt und das Gemenge wog nach der Vermischung 1,0405, war also reichlich stark genug. Aus 24 Unzen *Natrum acet.* sind demnach 33 Unzen *Acet. concentratum* erhalten worden; es wären also von 36 Unzen *Natrum acet.* $49\frac{1}{2}$ Unzen *Acet. concentr.* erhalten worden; während nach der Vorschrift der Pharmacopoe nur 42 Unzen erhalten wurden.

Der Rückstand in der Retorte erforderte noch $7\frac{1}{2}$ Unzen *Natrum carbon. cryst.* zur Sättigung. Diese Versuche deuteten den Weg an, auf dem man noch günstigere Resultate erzielen konnte. Da das rohe essigsäure Natron auch nicht ganz rein ist, so waltet deswegen die Schwefelsäure noch zu stark vor, weil diese absichtlich etwas zu hoch genommen worden war. Es wurde deshalb noch der folgende Versuch angestellt:

- 24 Unzen *Natrum acetic. cryst.*,
- 9 Unzen *Acid. sulphur. crudum* und
- 8 Unzen Wasser wurden destillirt.

Die Destillation ging sehr gutartig und wurde bis zur Trockenheit fortgesetzt. Das Destillat war ganz rein schmeckend und riechend und vollständig farblos.

Es wurden erhalten 17 Unzen 7 Drachmen von 1,050
und 7 Unzen 6 Drachmen von 1,0396.

Das arithmetische Mittel beider specifischer Gewichte mit Bezug auf die Mengen ist 1,047, wie auch der Versuch nachwies. Es war also auch noch diese Essigsäure stärker als die vorgeschriebene.

Zur Sättigung des aufgelösten Salzrestes in der Retorte wurden $4\frac{1}{2}$ Unze *Natrum carbon. cryst.* erfordert.

Ein fernerer Versuch, wobei 24 Unzen *Natrum aceticum cryst.*, 9 Unzen *Acid. sulph. crud.* und 10 Unzen Wasser genommen wurden, welche aber 36 Stunden vor der Destillation gemischt standen, zeigte die Erscheinung eines heftigen Stossens, so dass die Destillation nicht zu Ende geführt werden konnte. Es hatte sich durch das Kochen ein feinkörniges Salz ausgeschieden und an den Boden gesetzt, welches, wie ein dichtes Pulver, durch die Dampfblasen in die Höhe geworfen wurde, und augenblicklich wieder zu Boden fiel. Dieses Salz war wasserleeres Glaubersalz. Ein Theil desselben wurde zwischen Filtrirpapier gepresst und etwas an der Luft abtrocknen gelassen. 1,17 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 1,13 wasserleeres Salz. Der Wassergehalt betrug also nur 3,4 Procent und war offenbar nur zufällig oder hygroskopisch, indem keine der bekannten Verbindungen des Glaubersalzes mit Wasser damit im entferntesten verglichen werden kann.

Man ersieht aus diesem Versuche, dass man die Destillation nach der Mischung der Stoffe sogleich vornehmen muss. Die Zersetzung des Salzes und Destillation geht alsdann gleichzeitig vor sich, während bei lange vorhergegangener Mischung die Zersetzung bereits stattgefunden hat, und die gesättigte Glaubersalzlösung beim Erhitzen augenblicklich das wasserleere Salz absetzt.

Nachdem dieser Versuch gezeigt hatte, dass die Vermehrung des Wassergehaltes beim Gemenge die Destillation durch stossweises Kochen erschwere, wurde der entgegengesetzte Weg eingeschlagen und dadurch unerwartet das einfachste Verhältniss gefunden, welches bei der geringsten Mühe und dem sichersten Gange der Operation das reichlichste und reinste Product liefert. 10 Unzen krystallisirtes essigsaures Natron wurden mit 4 Unzen Schwefelsäurehydrat übergossen und das Gemenge der Destillation unterworfen. Indem das Salz in seinem Krystallwasser schmolz, wurde die Masse ganz mit Flüssigkeit durchdrungen und die Destillation ging mit einer auffallenden Leichtigkeit über. Es wurde bis zur Trockne destillirt. Das wasserleere Glaubersalz lag wie ein leichter Schwamm in der Retorte war vollkommen weiss. Das Destillat war von sehr reinem Geruche, absolut frei von schwefeliger Säure, und einem specif. Gewicht von 1,062. Es wog 8 Unzen 6 Scrupel. Durch einen Titirversuch wurde sein Gehalt an wasserleerer Essigsäure zu 44,85 Procent bestimmt. Um sie auf 25 Procent zu verdünnen, müssen noch 5 Unzen Wasser zugesetzt werden, wo alsdann die ganze Ausbeute 13 Unzen beträgt.

Um zu sehen, ob bei dem kleinen Verhältnisse von Schwefelsäure auch eine vollständige Zersetzung stattgefunden habe, wurde dem Salzrest in der Retorte 2 Unzen Schwefelsäurehydrat und 4 Unzen Wasser zugesetzt. Es löste sich alles und schmolz beim Destilliren zum Trocknen zu doppelt schwefelsaurem Natron zusammen. Als Destillat waren 7 Drachmen Flüssigkeit übergegangen von 1,007 specif. Gewicht und einem Gehalte an wasserleerer Essigsäure von 3,67 Procent. Es steht also gegen alle Einwürfe fest, dass durch 1 At. Schwefelsäure vollständig und mit der grössten Leichtigkeit das essigsaure Natron zersetzt wird. Da nun auch zugleich diese Operation am leichtesten geht und das reinste Product liefert, so fasse ich alles Gesagte in dem praktischen Resultate zusammen, dass zur Destillation von *Acetum concentratum* am besten auf 10 Theile krystallisirtes essigsaures Natron 4 Theile Schwefelsäurehydrat ohne Wasserzusatz angewendet werden.

Von anderen Methoden, die concentrirte Essigsäure darzustellen, mögen noch folgende erwähnt werden. Insbesondere aus dem Gesichtspunkte der Oeconomie und um die Verunreinigung mit Salzsäure zu vermeiden, hat man sich vielfach des essigsauren Bleioxyds oder des Bleizuckers bedient. Darauf bezügliche Vorschriften sind in vielen Pharmacopoeen und Lehrbüchern der Pharmacie und Chemie enthalten. Der Bleizucker kann aber jetzt, wo der Handel andere essigsaure Salze wohlfeil liefert, füglich nicht mehr angewendet werden. Obgleich derselbe sehr wohlfeil ist, so ist es die daraus bereitete Essigsäure doch nicht.

Erstlich ist das Atomgewicht des Bleioxyds sehr gross und demnach relativ weniger Essigsäure in diesem Salze enthalten. Im Bleizucker verhält sich die wasserleere Essigsäure zum Gewicht des ganzen Salzes wie 1 : 3,72, im krystallisirten essigsauren Natron wie 1 : 2,67, d. h. in 372 Bleizucker ist ebenso viel Essigsäure, wie in 267 des essigsauren Natrons enthalten. Den relativen Werth eines chemischen Stoffes, in Bezug auf den Preis, findet man, wenn man das Atomgewicht mit dem Preise multiplicirt. Je grösser das Atomgewicht, desto mehr muss man von diesem Körper anwenden, um einen gleichen Effect zu erreichen, wie mit einem Körper von kleinerem Atomgewichte. Gesetzt, man hätte zwei Oxyde von gleichem Preise per Pfund, das eine Oxyd habe aber ein doppelt so grosses Atomgewicht als das andere, so müsste man von diesem die doppelte Menge anwenden, um dieselbe Menge Säure zu sättigen. Es würde also doppelt so theuer wie das zweite sein, wenn auch der Pfundpreis bei beiden gleich wäre. Dies ist nun auch in unserm Falle zu berücksichtigen, und es wurde dadurch das Missverhältniss des Bleizuckers etwas ausgeglichen, da das

essigsäure Natron etwas theurer war, als es im Verhältnisse mehr Essigsäure enthielt. Nehmen wir an, das Pfund reines essigsäures Natron koste 9 Sgr., was vor wenigen Jahren noch stattfand, das Pfund Bleizucker aber $4\frac{1}{2}$ Sgr., so dürfte das Atomgewicht des Bleizuckers doppelt so gross als das des essigsäuren Natrons sein, um für gleichen Preis gleichviel Essigsäure zu enthalten. Multipliziert man das Atomgewicht des Bleizuckers mit $4\frac{1}{2}$, das des essigsäuren Natrons mit 9, so ist das zusammengesetzte Verhältniss aus Atomgewicht und Preis beim Bleizucker 2, und beim essigsäuren Natron 3, woraus man ersieht, dass alsdann die Essigsäure im Bleizucker um $\frac{1}{3}$ wohlfeiler, als im essigsäuren Natron enthalten war. Allein dies Verhältniss hat sich bedeutend geändert. Der Zentner rohes essigsäures Natron, sogenanntes Rothsatz, welches zur Darstellung von *Acetum concentratum* rein genug ist, kostet jetzt 12 Thlr. und der Zentner Bleizucker 13 Thlr. Nehmen wir beide zum gleichen Preise an, so ist in dem essigsäuren Natron die Essigsäure im Verhältnisse wie 136 zu 190 wohlfeiler enthalten, und auf 6 Thlr. 10 Sgr., die man für Bleizucker ausgiebt, erspart man von vorn herein 1 Thlr. 24 Sgr. wenn man das Natronsalz kauft. Noch mehr wird dies Verhältniss zu Gunsten des essigsäuren Natrons geändert, wenn man die Umstände in Betrachtung zieht, welche die Trennung der Essigsäure aus beiden Salzen begleiten. Das essigsäure Blei giebt mit der Schwefelsäure einen unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich fest auf den Boden der Retorte ansetzt und das Durchdringen der Wärme hindert. Die Destillation dauert hierdurch viel länger und es wird mehr Brennmaterial verbraucht. Der Kuchen von schwefelsaurem Bleioxyd schliesst noch unveränderten Bleizucker ein, und es findet am Boden der Retorte bei vollständiger Austreibung der Flüssigkeit immer eine Art trockner Destillation statt, wodurch das Destillat brenzlich wird und schweflige Säure enthält. Der Kuchen brennt immer an, und ist unten meistens schwarz, was offenbar nur von zerstörter Essigsäure herrühren kann. Die Destillate aus Bleizucker müssen immer rectificirt werden, da sie unvermeidlich schweflige Säure, brenzliche Stoffe und Blei enthalten. Das erste Destillat ist immer milchig trüb. Die Kosten und Verluste der Rectification kommen noch hinzu, und endlich auch die Möglichkeit einer Verunreinigung mit einem giftigen Metallsalze, die bei Anwendung alkalischer oder erdiger essigsaurer Salze ganz vermieden ist. Das schwefelsäure Bleioxyd haftet so fest an der Retorte, dass es, ohne dieselbe zu zerbrechen, nicht losgelöst werden kann, und da es selbst keinen Werth hat, so bleibt nichts übrig, als die Retorte sammt dem Kuchen zu den Glasscherben zu werfen. Bei Anwendung von essigsäurem Natron kann man nicht nur den Kuchen sehr leicht lösen und die Retorte erhalten, sondern auch die Lösung zu einem, wenn gleich wohlfeilen, doch nutzbaren Salze verarbeiten. Um das Loslösen des Rückstandes in der Retorte möglich zu machen, hat schon sehr frühe Buchholz die Idee gehabt, dem Bleizucker eine gewisse Menge Glaubersalz zuzusetzen, welche durch Zwischenlagerung das Loslösen der einzelnen Theilchen des schwefelsäuren Bleioxyds möglich machen soll. Das Glaubersalz ist fast niemals frei von Kochsalz und bringt unvermeidlich Salzsäure in die Essigsäure. Ausserdem entspricht es aber selbst dem Zwecke, den man zunächst im Auge hatte, nicht ganz, indem sich die Bleivitriolkuchen dennoch festbrennen. Dies ist daraus abzuleiten, dass, wenn das Glaubersalz mit dem Bleizucker und dem Wasser in der Retorte vermischt werden, nothwendig essigsäures Natron und Bleivitriol entstehen müssen, von denen sich das letztere Salz, als das specifisch schwerere, fest auf den Boden setzt, während der übrige Rest von Bleizucker und essigsäurem Natron darüber schwimmen. Erst durch den Zusatz von Schwefelsäure entsteht wieder Glaubersalz, welches sich vorzugsweise in der Lösung befindet und gar nicht mehr oder nur unvollkommen

mit dem Bodensatz von schwefelsaurem Bleioxyd vermengt. Man bemerkt deshalb auch bei dieser Methode immer ein Festbrennen des Kuchens.

Nach allem diesen sollte man es kaum für möglich halten, dass noch immer Apotheker sich nicht vom Bleizucker-Schlendrian trennen wollen, und denselben gelegentlich in pharmaceutischen Zeitschriften wieder empfehlen*), ohne im Stande zu sein, irgend einen der oben angeführten Gründe zu widerlegen. In den meisten Lehrbüchern der Pharmacie wird die Bleizuckermethode neben den anderen als gleichberechtigt beschrieben; ich habe sie zuerst in der ersten Auflage dieses Werkes geradezu verurtheilt. Wenn es nicht absichtlicher Widerspruch gegen meine Darstellungen ist, die bei der pharmaceutischen Assecuirungsgesellschaft keine Gnade finden, so ist es doch handwerksmässige Bornirtheit, die an Recepten klebt, und Unfähigkeit eine selbstständige richtige Beobachtung zu machen. Für diese Menschen gehen denn auch die Beobachtungen Anderer verloren, so wie denn an der eben angeführten Stelle in einer Anmerkung die wohlthätige Wirkung eines Zusatzes von Glaubersalz zum Bleizucker erklärt wird, obgleich derselbe aus den eben angeführten Gründen keinen Dienst leisten kann und erfahrungsmässig auch nicht leistet. Wie kann aber Jemand, der nach Recepten arbeitet, sehen, ob ein Bleivitriolkuchen angebrannt ist oder nicht.

Von bekannten Vorschriften, welche Bleizucker zur Destillation anwenden, wollen wir nur einige anführen. Buchholz schrieb vor, 96 Unzen krystallisirten Bleizucker genau mit 12 Unzen Glaubersalz und 3 Unzen Braunstein zu mengen. Der letzte Zusatz ist sehr unzweckmässig, weil dadurch ein Theil der Essigsäure zerstört wird, ohne dass man die Rectification vermeidet, worauf er doch eigentlich berechnet ist. Zu diesem Gemenge werden 28 Unzen concentrirter Schwefelsäure gesetzt, welche vorher mit 34 Unzen Wasser verdünnt sind. Mit 4 Unzen destillirten Wassers wird noch der Hals der Retorte nachgespült. Die Destillation geschieht bis zur Trockne. Es werden 90 Unzen concentrirten Essigs von 1,045 specif. Gewichte erhalten. Buchholz versichert, dass dieser Essig bei der ersten Destillation ganz rein erhalten werde, was mit meinen Erfahrungen nicht übereinstimmt. Es ist deshalb zweckmässiger, den Zusatz von Braunstein bei der ersten Destillation ganz wegzulassen und das Destillat unter allen Umständen einer Rectification zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke digerirt man das erste Destillat mit feingepulvertem Braunstein einige Tage lang, giesst klar in die Retorte ab, und destillirt bis fast zur Trockne. Ein kleiner Zusatz von essigsaurem Natron vor der Rectification ist nützlich, weil er kleine Spuren von Schwefelsäure aufnehmen kann. Die Gegenwart eines pulverförmigen Körpers in einem Destillate ist immer sehr misslich, da sie ein Aufstossen unvermeidlich macht, wobei oft Theile in den Hals hinübergeschleudert werden, die den Zweck der Rectification ganz aufheben.

Die badische Pharmacopoe von 1841 schreibt nach der *Pharmacopoea universalis* vor: Bleizucker 48 Unzen, Schwefelsäure $13\frac{1}{2}$ Unzen, Wasser 24 Unzen. Sie empfiehlt, das Gemenge 24 Stunden vor der Destillation digeriren zu lassen, was sehr zweckmässig ist, indem die verdünnte Schwefelsäure sich allmählig durcharbeitet und die ganze Zersetzung bereits vor der Destillation stattgefunden hat. Am vollständigsten würde dies stattfinden, wenn man den Bleizucker zuerst in dem beizumengenden Wasser mit Hülfe der Wärme auflösen könnte und nun erst die Schwefelsäure zusetzte. Hierbei muss jedoch zu viel Wasser zugesetzt werden, um einen concentrirten Essig zu erhalten.

Eine ältere, heute ganz verlassene Methode besteht darin, das krystallisirte essigsaure Kupferoxyd für sich, ohne allen Zusatz, zu destilliren. Dieses Ver-

*) Gelegentlich einmal wieder im Archiv d. Pharm. 70, 86.

fahren ist unstreitig zugleich das schlechteste und kostspieligste von allen. Wir werden es bei dem Radicalessig genauer betrachten.

Die Bereitung des concentrirten Essigs im Grossen geschieht fast immer aus dem Holzeßig, der durch trockne Destillation erhalten wird, oder, wenn die Kartoffeln wohlfeil sind, aus einem möglichst starken, durch die Schnellessigbereitung dargestellten Essig, der durch Säuerung von Kartoffelbranntwein erhalten wird. In jedem Falle müssen eine Menge fremder Stoffe, und besonders Wasser, entfernt werden. Dies geschieht dadurch, dass man die flüchtige Essigsäure an eine Base bindet, wodurch sie ihre Flüchtigkeit verliert und gegen die Wirkung einer ziemlich hohen Temperatur geschützt ist. Als Basen werden hier nur zwei angewendet, nämlich Kalkerde und kohlen-saures Natron.

Die Kalkerde wird in Gestalt von Kreide oder von Kalkmilch zugesetzt, am besten in letzter Form, da hier kein Aufbrausen stattfindet, und viele harzige Stoffe von dem überschüssigen Kalke, der absichtlich zugesetzt wird, gebunden und zurückgehalten werden. Die Masse lässt man durch Leinwand durchlaufen, und in flachen eisernen Pfannen zur Trockne verdampfen. Sie trocknet zu einer braunen klumprigen Masse ein, die bei verstärktem Feuer noch einmal zähe wird und stark empyreumatisch riechende Dämpfe ausstösst. Nun wird eine vorsichtige und lange dauernde Röstung dieser Masse vorgenommen, um die harzigen, empyreumatischen, indifferenten Stoffe theils zu verflüchtigen, theils zu zerstören. Diese Operation ist nicht leicht und fordert viele Uebung und Erfahrung. Die zähe, dem Agitakel anhaftende Masse fängt leicht vom Boden aus Feuer, und würde durch die ganze Masse verglimmen, wenn man nicht durch Abkühlen des Bodens und starkes Rühren die glimmenden Stellen wieder löscht. Diese Operation eignet sich nicht für das pharmaceutische Laboratorium. Wird die geröstete Masse sogleich mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man eine noch stark brenzlich riechende Essigsäure. Häufig wird auch das essigsaurer Natron durch Zersetzung des rohen, gerösteten, essig-sauren Kalkes mit schwefelsaurem Natron dargestellt. Dabei bildet sich ein Doppelsalz aus Gyps und Glaubersalz, und von letzterem Körper geht eine nicht unansehnliche Menge dadurch verloren. Aus diesem Grunde und wegen des immer niedriger gewordenen Preises der rohen Soda wird am zweckmässigsten der rohe Essig, gleichgültig ob von Holz oder Branntwein, geradezu mit roher Soda gesättigt und diese auf einem flachen und weitem Heerde von Guss-eisen unter beständigem Rühren einer Röstung, unterworfen, ohne sie zum Schmelzen zu bringen, bis alle brenzliche Stoffe zerstört sind. Dies geröstete essigsaurer Natron wird mit Wasser gelöst, colirt und zu rohem essig-sauren Natron krystallisirt, und aus diesem durch Destillation mit Schwefelsäure die reine Essigsäure gewonnen. Was die Soda hier mehr kostet, als das sonst angewendete Glaubersalz, wird dadurch wiedergewonnen, dass man weniger Soda als Glaubersalz gebraucht, da von dem letzteren viel verloren geht, und dass man keine verdünnten Waschflüssigkeiten erhält, deren Einkochen viel Brennmaterial erfordert.

Destillirt man den essig-sauren Kalk mit Schwefelsäure, so erspart man zwar die Sättigung mit kohlen-saurem Natron oder die Zersetzung mit Glaubersalz; dagegen verliert man die Schwefelsäure ganz, indem ein ganz werthloser Körper, Gyps, erzeugt wird, während bei Anwendung von Schwefelsäure aus dem Rückstande Glaubersalz gewonnen werden kann. Diese Operationen müssen jedoch der chemischen Fabrikation überlassen werden, indem dieselbe dem Pharmaceuten als Material entweder ein reines, essig-saures Natron zur Bereitung des concentrirten Essigs, oder eine wohlfeile, von Empyreuma ziemlich befreite Holzeßigsäure zur Darstellung des essig-sauren Natrons liefern muss.

Die Theorie bei der Destillation des concentrirten Essigs ist in allen

Fallen sehr einfach. Die Schwefelsäure ist eine stärkere und weniger flüchtige Säure als die Essigsäure. Sie bemächtigt sich der Base des essigsauren Salzes, bildet damit ein schwefelsaures Salz, und die in Freiheit gesetzte Essigsäure destillirt mit den Wasserdämpfen über. Um die Essigsäure vollständig auszutreiben, ist in allen Fällen nur ein Atom Schwefelsäure auf ein Atom des essigsauren Salzes nothwendig. Man nimmt jedoch absichtlich einen kleinen Ueberschuss, weil die käufliche Schwefelsäure meistens etwas mehr Wasser enthält, als das einfache Hydrat enthalten soll. Wenn aus der Schwefelsäure ein wasserleeres Salz entstehen kann, so destillirt auch das Wasser der Schwefelsäure mit jenem des krystallisirten Salzes und der Essigsäure über. Entsteht aber ein doppelt schwefelsaures Salz, so hält dies bei der Temperatur, die hier in Anwendung kommt, immer einen Theil Wasser zurück. Die freie Schwefelsäure kann aber auch zerstörend auf einen Theil der Essigsäure wirken, indem sie ein Atom Sauerstoff an dasselbe abgibt und dadurch in schweflige Säure übergeht, die überdestillirt und das Destillat verunreinigt. Die schweflige Säure wird aus dem Destillate durch Digestion mit solchen Körpern, welche Sauerstoff darin abgeben und sie wieder in Schwefelsäure verwandeln können, entfernt. Solche Körper sind das Manganhyperoxyd oder der Braunstein, und das Bleihyperoxyd, wohl auch das *Chamaeleon minerale* oder das mangansaure Kali. Gewöhnlich wird der Braunstein angewendet. Er verwandelt die schweflige Säure in Unterschwefelsäure, welche 2 Atom Schwefel und 5 Atom Sauerstoff enthält. Beim Erhitzen zersetzt sie sich aber durch ungleiche Vertheilung ihrer Bestandtheile in schweflige Säure und Schwefelsäure. Die schweflige Säure wirkt auf eine neue Menge Braunstein in derselben Art ein, bis zuletzt die ganze Menge der schwefligen Säure in Schwefelsäure verwandelt ist. Um dieselbe ausser Wirkung zu setzen, fügt man bei der Rectification eine kleine Menge essigsaures Natron zu. Alle diese Operationen sind bei der Anwendung des essigsauren Natrons nach Anleitung der Pharmacopoe oder mit Beibehaltung der in diesem Artikel gegebenen veränderten Verhältnisse ganz überflüssig.

Die Eigenschaften des concentrirten Essigs sind folgende: es ist eine farblose, klare, stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit von dem bestimmten specifischen Gewichte, vollkommen flüchtig, ohne Hinterlassung eines festen Rückstandes. Der Geruch darf keine Spur von Empyreuma oder schweflicher Säure zeigen.

Die Prüfung auf mögliche Verunreinigungen und die richtigen Eigenschaften können in der folgenden Art vorgenommen werden.

Schwefelsäure wird entdeckt, wenn man zu einer mit gleichem Volum Wasser verdünnten Portion der Säure einige Tropfen einer Lösung von essigsaurem oder salzsaurem Baryt setzt. Ein weisser Niederschlag, oder eine Trübung, die oft erst nach einigen Minuten eintritt, zeigt Schwefelsäure an.

Schweflige Säure erkennt man bei verdünnter Säure am Geruche. Bei concentrirter Säure ist der stechende Geruch der Essigsäure selbst so stark, dass er leicht mit schweflicher Säure verwechselt werden kann. In diesem Falle muss man zu einer Prüfung seine Zuflucht nehmen. Vermengt man gleiche Volume der Säure und eines starken Schwefelwasserstoffwassers mit einander, und erwärmt das Gemenge in einem verstopften Arzneigläschen, so zeigt eine weisse milchige Trübung schweflige Säure an.

Feuerbeständige Bestandtheile entdeckt man, wenn man eine kleine Menge der Säure in einem blanken Silberlöfel oder auf einem Platinbleche über der Spirituslampe verdunstet. Weisse, matte Ringe, die zurückbleiben, zeigen solche Stoffe an.

Blei- oder Kupfergehalt wird durch Schwefelwasserstoffwasser oder -Gas

entdeckt. In beiden Fällen entsteht eine bräunliche Färbung, bei grösserm Gehalte ein schwarzer Niederschlag.

Bleigehalt wird dargethan, wenn man einige Gran Glaubersalz zusetzt, die Säure in einem offenen Gefässe wegkocht und nun erkalten lässt. Ein weisser Niederschlag zeigt Blei an.

Kupfer findet man durch Uebersättigung mit Ammoniak, wodurch eine blaue Färbung ohne Niederschlag entsteht. Gewöhnlich weiss man aus der Bereitung selbst, welches Metall vorhanden sein kann.

Brenzlicher oder empyreumatischer Geruch wird am besten nach der Sättigung mit kohlensaurem Natron und gelinder Erwärmung wahrgenommen. In starker Säure kann er leicht ganz verkannt oder übersehen werden.

Salzsäuregehalt wird durch Zusatz einiger Tropfen salpetersauren Silberoxyds erkannt. Es entsteht in diesem Falle eine milchige Trübung, oder nach Schütteln und Erwärmung ein käsiger Niederschlag, der in zugesetzter Salpetersäure unlöslich ist.

Die Prüfung auf die richtige Stärke kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Bei ermittelter Reinheit des Präparats durch die vorhergegangenen Reactionen ist das richtige specifische Gewicht schon allein hinreichend, und allein auch praktisch erreichbar. Man muss jedoch bemerken, dass das specifische Gewicht bei der Essigsäure sehr kleine Unterschiede bei ziemlich grossen Abweichungen im Gehalte zeigt, und ist deshalb hier besonders Genauigkeit anzuwenden. Die Flüssigkeit muss genau die richtige Temperatur von 14° R. haben, und die Prüfung an einem von dieser Temperatur nicht sehr verschieden warmen Orte vorgenommen werden, weil sich ohne diese Vorsicht während der Prüfung oder der Verdünnungen die Temperatur ändern würde. Die Mittel zur Bestimmung des specifischen Gewichts sollen so genau als möglich sein.

Die Pharmacopoe giebt nun noch zwei verschiedene Verhältnisse an, um die Stärke des concentrirten Essigs genau festzusetzen. Erstlich sagt sie, dass eine Unze des Präparats genau 3 Drachmen reines kohlensaures Kali sättigen müsse, und zweitens, dass dieser Essig 25 Procent wasserleere Essigsäure enthalte. Was den ersten Punkt betrifft, nämlich die Sättigung von reinem kohlen-sauren Kali, so gewährt diese Angabe keine Bestimmtheit, da das reine kohlen-saure Kali mit sehr ungleichen Mengen Wasser versehen sein kann. Das officinelle *Sal Tartari* wird durch Eindampfen bis zur staubigen Trockne in einem porcellanen, silbernen oder eisernen Gefässe erhalten. Wenn es vollkommen staubig trocken ist, enthält es noch 10 bis 12 Procent Wasser. Zwischen diesem Gehalte, von 88 bis 95 Procent des reinen, wasserleeren Salzes, werden die Präparate in den verschiedenen Officinen schwanken, und diese Unsicherheit wird sich natürlich auch auf die Bestimmung der Stärke der Essigsäure übertragen. Ein *Kali carbonicum e Tartaro*, was eben nicht mehr staubig trocken war, aber doch noch sehr gut in der Receptur mitgehen konnte, so wie es in den Standgefässen nach längerer Aufbewahrung wird, verlor, im Platintiegel geglüht, 17,88 Procent Wasser. Man sieht daraus, dass sich dieses Salz gar nicht zur Basis einer Säurebestimmung eignet. Die einfache Folge davon ist, dass man mit den Angaben der Pharmacopoe in einen unlösbaren Widerspruch geräth, indem eine Unze einer Säure, welche das richtige specifische Gewicht von 1,04 hat, statt 3 Drachmen, auch 3½ und 4 Drachmen eines kohlen-sauren Kalis sättigen kann. Dieses Salz soll zwar *siccum* sein, allein *siccum* im pharmaceutischen Sinne bedeutet nicht *anhydrum*, sondern nur äussere, für das Auge und das Gefühl erkennbare Trockenheit, und man ist nicht berechtigt, dafür frisch geglühtes kohlen-saures Kali anzuwenden. Wäre dies eine nothwendige Bedingung, so könnte man diese Bestimmungsart gerade als unpraktisch ver-

werfen, indem man im Allgemeinen keine dazu nöthigen Apparate bei Pharmaceuten voraussetzen darf. Hat man auch das Salz in dieser Trockenheit dargestellt, so lässt es sich dennoch nicht in diesem Zustande abwägen, sondern es wird unbestimmte Mengen von Wasser anziehen und durch Aufbewahrung im Gewichte und Feuchtigkeitszustande zunehmen. Ich schlage deshalb unter allen Umständen statt des trocknen kohlensauren Kalis das krystallisirte kohlensaure Natron vor, welches in genügender Reinheit im Handel zu haben ist, und sich, gut aufbewahrt, lange im selben Zustande der Wässerung behauptet. Um dies zu prüfen, nahm ich das in meiner Officine im Standgefässe vorrätthige Salz und entwässerte eine kleine Menge im Platintiegel durch allmähliges Erhitzen bis zum Glühen. 3,8145 Gramm verloren 2,4235 Gramm Wasser oder 63,48 Procent. Nach den Tafeln sollte es aber 62,88 Procent verlieren, so dass die ganze Differenz noch unter 1 Procent des Wassergehaltes steht. Vergleichen wir damit die Schwankungen im Gehalte des kohlensauren Kalis, die nahe bis 18 Procent gehen, so ist keine Frage, dass es an der Zeit gewesen wäre, an die Stelle des kohlensauren Kalis das krystallisirte kohlensaure Natron zu setzen. Die Zahlenverhältnisse würden sich alsdann in folgender Art gestellt haben: Ein Atom kohlensaures Kali wiegt 69,2; ein Atom zehnfach gewässertes kohlensaures Natron 143,2. Das Aequivalent von 60 Gran oder 1 Dr. kohlensaures Kali ist 124 Gran krystallisirtes kohlensaures Natron. Bedenken wir aber, dass das kohlensaure Kali immer Wasser enthält, was nicht im Atomgewichte mitgerechnet ist, das kohlensaure Natron aber nicht, so könnte man die 4 Gran kohlensaures Natron von den 124 geradezu streichen, und für 1 Dr. kohlensaures Kali 2 Dr. krystallisirtes kohlensaures Natron setzen. Nimmt man aber an, das kohlensaure Kali enthalte in 60 Gran 2 Gran oder $3\frac{1}{3}$ Procent Wasser, was selbst bei sehr gut getrocknetem Salze möglich ist, so trifft das angenommene Zahlenverhältniss haarscharf zu. Bei der Abfassung der neuen Pharmacopoe, wo es sich *de lege ferenda* handelte, hätte man dieses unbedingt annehmen können und wegen der grösseren Bestimmtheit annehmen sollen. Man hätte eine feste Basis erlangt, ohne im Bestehenden etwas Wesentliches zu ändern, was bei Abfassung neuer Pharmacopoeen von grösstem Werthe ist.

Um nun diese Angaben richtig anzuwenden und zu gebrauchen, mache man sich eine Auflösung von bestimmtem Gehalte an krystallisirtem kohlensauren Natron, etwa 4 Gran auf die Drachme Flüssigkeit. Man wäge genau 1 Unze kryst. kohlensaures Natron ab, löse es in 6 bis 8 Unzen heissen Wassers auf und füge durch Tarirung so viel Wasser hinzu, bis das Gewicht des Ganzen 15 Unzen beträgt. 15 Unzen sind 120 Drachmen, diese enthalten 480 Gran Salz, also die Drachme 4 Gran kohlensaures Natron oder 2 Gran kohlensaures Kali.

Nun wäge man von dem Essig genau eine halbe Unze ab, bringe sie in ein weisses Glas, was 10 bis 12 Unzen fasst, füge ein kleine Menge Lackmustinctur hinzu und setze allmählig von der Probeflüssigkeit unter Umschütteln der Flasche hinzu. Wenn der Essig genau die richtige Stärke hätte, so würde $\frac{1}{2}$ Unze genau 3 Drachmen kohlensaures Natron, oder die entsprechende Menge der Probeflüssigkeit, nämlich 45 Drachmen, zur Sättigung erfordern. Sobald man 30 bis 35 Drachmen der Probeflüssigkeit zugesetzt hat, erwärme man den Inhalt der Mischflasche, um das Entweichen der Kohlensäure zu befördern. Nun füge man allmählig immer mehr von der Probeflüssigkeit zu, bis endlich die rothe Farbe der mit Lackmustinctur gefärbten Säure in blau übergegangen ist. Dieser Uebergang ist leider nicht plötzlich, sondern nur allmählig durch zwiebelroth in violet und blau. Hierin liegt auch der grösste Einwurf, den man gegen die Methode machen kann, dass sie zu subjectiv ist und von der

Beurtheilung abhängt. Unterdessen genügt sie zu pharmaceutischen Zwecken, bei denen kein rein wissenschaftliches Interesse obwaltet. Gegen Ende der Sättigung muss man mit dem Zusatze der Natronflüssigkeit vorsichtig sein. Sobald die Herstellung der blauen Farbe erreicht ist, wägt man die Menge der verbrauchten Probeflüssigkeit und rechnet für jede Drachme derselben zwei Gran kohlen-saures Kali und vier Gran kohlen-saures Natron. Man erkennt aus der Vergleichung der verbrauchten Menge mit der in der Pharmacopoe vorgeschriebenen Menge, ob die Säure stark genug ist, oder nicht. Mit gleichem Vortheil kann man eine andere Stärke der Probeflüssigkeit anwenden. Man wäge 5 Drachmen reines kryst. kohlen-saures Natron ab, löse es in destillirtem Wasser und ergänze das Gewicht der Lösung bis auf $12\frac{1}{2}$ Unzen. Diese sind 6000 Gran oder 100 Drachmen oder 300 Scrupel. 5 Drachmen sind aber 300 Gran. Es enthält also jeder Scrupel der Probeflüssigkeit 1 Gran kohlen-saures Natron, und man hat für jeden Scrupel der verbrauchten Flüssigkeit 1 Gran kohlen-saures Natron zu berechnen, würde also für $\frac{1}{2}$ Unze *Acet. concentratum* 180 Scrupel oder 60 Drachmen Probeflüssigkeit verbrauchen müssen.

Bekanntlich hat man in der neueren Zeit die Kunst, durch Messen genau und rasch Analysen zu machen, zu hoher Vollendung gebracht. Ich kann jedoch im Allgemeinen weder diese Fertigkeit noch die nöthigen Apparate bei den Pharmaceuten voraussetzen. Ich werde deshalb in diesem Werke das gewöhnliche Wägen beibehalten, und das Titirverfahren, so wie seine Anwendung auf Pharmacie, einer besondern Behandlung vorbehalten.

Ausser der obigen Bestimmung über die Sättigungsfähigkeit hat die Pharmacopoe noch eine fernere Angabe, dass diese Säure, von der bereits beschriebenen Eigenschaft des specifischen Gewichtes, 25 Procent wasserfreier Essigsäure enthalte. Diese Angabe gehört eigentlich nicht in eine Pharmacopoe, denn sie belehrt, aber sie befiehlt nicht.

Zudem sind so vielfache Angaben gefährlich, indem man nun leicht die einzelnen Bestimmungen gegen einander halten kann. Gehen wir z. B. davon aus, das zur Sättigung anzuwendende kohlen-saure Kali wäre ganz wasserleer, so verbinden sich 180 Gran (3 Drachmen) kohlen-saures Kali mit 133,63 wasserleerer Essigsäure. Diese 133,63 Gran sollen aber in einer Unze oder 480 Gran enthalten sein. Die wasserleere Säure betrüge darnach 27,8 Procent und nicht 25 Procent, wie die Pharmacopoe vorschreibt. Es ist also klar, dass das *Kali carbonicum siccum* Wasser enthalten müsse. Drehen wir nun die Frage um und fragen, wie viel Wasser enthält ein kohlen-saures Kali, von dem 3 Drachmen eine Unze einer 25procentischen Essigsäure enthalten, so haben wir zuerst: Eine Unze (= 480 Gran) Säure von 25 Procent Gehalt an wasserleerer Säure enthält 120 Gran dieser Säure. Diese 120 Gran verbinden sich mit 161 Gran wasserleeren kohlen-sauren Kalis, und diese 161 Gran sind in drei Drachmen oder 180 Gran enthalten. $\frac{161}{180}$ sind aber 89,5 Procent. Wir erfahren hier auf einem Umwege, was die Pharmacopoe unter *Kali carbonicum siccum* versteht, nämlich ein Salz von $10\frac{1}{2}$ Procent Wassergehalt. Dieses stimmt mit unserer oben ausgesprochenen Meinung ganz überein, dass *siccum* nicht wasserleer bedeute, und bestärkt uns in der Ansicht, dass man das krystallisirte kohlen-saure Natron an die Stelle eines mit $10\frac{1}{2}$ Procent Wasser, das nach Umständen bis auf 20 Procent steigen kann, verunreinigten Salzes setzen solle.

Die Geschichte der Essigsäure reicht ziemlich weit zurück. Die erste Bereitung eines stärkeren und reineren Essigs auf chemischem Wege fällt in's funfzehnte Jahrhundert. Dies geschah meistens durch trockne Destillation des Bleizuckers oder Grünspans, wobei man eine mit Aceton und den Metallen verunreinigte Essigsäure erhielt. Man nannte dies Präparat *Acetum acerrimum*, Grünspanessig, Blei- oder Kupfergeist. Stahl zeigte zuerst im Jahre 1697,

dass man den Essig und die verdünnte Essigsäure durch Frostkälte concentriren könne, empfahl aber später selbst (im Jahre 1723), die concentrirte Essigsäure durch Destillation einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali mit Schwefelsäure zu bereiten. Westendorf änderte diese Methode in der Art, dass er trocknes essigsaures Natron mit concentrirter Schwefelsäure destillirte und dadurch eine ganz concentrirte Essigsäure darstellte, die nachher die Namen Westendorf'scher Essig, Radicalessig, Essigalkohol, Essiggeist erhielt. Die preussische Pharmacopoe von 1799 gründete darauf ihre Vorschrift, die noch in den drei folgenden Auflagen beibehalten wurde. Später empfahlen Dollfuss, Piepenbring und Dörfurt, den concentrirten Essig aus Bleizucker durch Destillation mit Schwefelsäure zu gewinnen, und Buchholz gab 1804 die richtigen Verhältnisse dazu an, und durch seine Empfehlung hat sich diese Methode ausgebreiteten Eingang verschafft. Die fabrikmässige Bereitung der essigsauren Salze aus Holzessig wurde in Frankreich besonders durch Molle-rat, in Deutschland durch Stoltze befördert.

*Acetum concentratum**). *Rp. Natri acetici crudi crystallisati Unc. decem; in retortam inmissis affunde Acidi sulphurici crudi Unc. quatuor. Fiat destillatio ex balneo arenae usque ad siccum. Acidum obtentum diluatur ad pondus specificum 1,04.*

Acetum crudum. Roher Essig.

Eine klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche Essigsäure enthält, und einige andere aus dem Wasser und den zur Bereitung angewendeten Stoffen herrührende Substanzen. Sie wird in eigenen Fabriken aus verschiedenen weinigen Flüssigkeiten oder mit Wasser verdünntem Weingeist durch die saure Gährung bereitet. Der rohe Essig soll so stark sein, dass zwei Unzen desselben hinreichen, eine Drachme trocknes, reines, kohlen-saures Kali vollständig zu sättigen; ferner muss er frei von anderen Säuren und Metallen sein.

Der rohe Essig wird auf zwei verschiedene Methoden dargestellt, entweder durch die ältere, weingeistige Flüssigkeiten in halbvollen Gefässen an einem warmen Orte der Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auszusetzen, oder durch die neuere Methode der sogenannten Schnelllessigfabrikation, wobei die weingeistige Flüssigkeit unter Bewegung und Herabrinnen über poröse, viele Oberfläche darbietende Körper der Wirkung des Sauerstoffs dargeboten werden.

Die specielle Beschreibung dieser Methoden gehört in die technische Chemie und braucht hier nur im allgemeinen Umriss gegeben zu werden, da die Essigbereitung nicht im pharmaceutischen Laboratorium vorkommen kann. Der rohe Essig ist unentbehrlich in der Pharmacie und darf in gewissen Fällen, namentlich bei Saturationen, nicht durch verdünnte Essigsäure ersetzt werden, indem diese nach dem Sättigen immer einen unangenehmen Geruch, der von Resten brenzlicher Stoffe herrührt, verbreitet.

*) Um den gerechten Anforderungen der Kritik zu entsprechen, will ich bei dieser neuen Auflage nach dem Rathe des Herrn Dr. Herzog (Archiv der Pharm. 50, 92 vorletztes alinea) die von mir veränderten Vorschriften, um sie leicht auffinden zu können, am Ende jedes Artikels besonders in lateinischer Sprache, als wären sie ein Bestandtheil der Pharmacopoe, aufführen.

Die ältere Essigbereitungsmethode aus ordinärem Weine und anderen gegohrenen spirituösen Flüssigkeiten ist sogar in neueren Zeiten wieder häufiger in Anwendung gekommen, wenn es mehr darauf ankam, ein wohlgeschmeckendes, als ein wohlfeiles, an Essigsäure reiches Product zu erhalten.

Zur Bildung der Essigsäure gehört ausser dem Weingeiste noch die Gegenwart einer stickstoffhaltigen, durch den atmosphärischen Sauerstoff sich oxydierenden Substanz; dieselbe ist ohnehin in allen frischgegohrnen Flüssigkeiten, wie Wein und Bier, enthalten. Dagegen ist sie nicht mehr in sehr alten Weinen und selbst in den jüngeren sehr süssen und geistreichen des Südens, auch nicht mehr in destillirten Flüssigkeiten enthalten. In den letztgenannten Fällen wird die gährungerregende Substanz in Gestalt des frisch ausgepressten Saftes von Pflanzenkörpern, z. B. der Runkekrübe, zugesetzt.

Junge Weine des mittleren Europas, obergähriges Bier werden bei einer erhöhten Temperatur von 25—33° Réaumur unter Zutritt von Luft von selbst in die saure Gährung übergehen. Man wählt dazu niemals werthvollere Weine, die noch als solche gebraucht werden können, sondern nur die geringsten Sorten oder diejenigen, die schon durch zufällige Säuerung nicht mehr als Weine verbraucht oder durch völlige Säuerung als Essig benutzt werden können; sie werden mit etwas Essig vermischt, in halbgefüllten Fässern mit offenem Spunde in einer warmen Kammer, Essigstube, stehen gelassen, bis sie vollständig sauer geworden sind, wozu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Jahr gehört. Auch füllt man wohl die Kufen halb mit Weintrestern an und lässt von Zeit zu Zeit Flüssigkeit unten ablaufen, die man oben wieder aufgiesst. Es tritt Luft an die Stelle der abgelassenen Flüssigkeit, berührt die noch feuchten Tresters und bedingt dadurch eine reichlichere Essigbildung. Durch einen Zusatz von fuselfreiem Branntwein giebt man dem Essig eine beliebige Stärke. Diese letzte Modification nähert sich schon bedeutend der Schnellessigfabrikation, bei welcher das regelmässig und beständig geschieht, was hier nur gelegentlich ausgeführt wurde.

Die der Essigbildung günstigen Bedingungen wurden bei der Schnellessigfabrikation auf eine rationelle Weise herbeigeführt und beständig erhalten, wobei die Zeit der vollendeten Essigbildung ausserordentlich abgekürzt wird.

Man wendet als Substanz bei dieser Operation nur verdünnten Weingeist an, weil alle andere gegohrene Flüssigkeiten die Tröpfellocher zu schnell verstopfen und die Hobelspäne mit einem schleimartigen Ueberzuge bekleiden. 80procentischer Weingeist, der, um ihm den Fuselgeruch zu benehmen, durch ein Holzkohlenfilter gegangen ist, wird mit 4 bis 6 Theilen Wasser verdünnt und demselben anfangs etwas Sauerteig oder Weinessig zugesetzt. Am besten ist es, wenn man die stickstoffhaltige Substanz in Gestalt einer klaren Lösung zusetzen kann, wozu sich der Runkekrübensaft oder die klare Bierwürze am besten eignet.

Der Apparat, dessen man sich zu dieser Arbeit bedient, besteht aus einem hohen cylindrischen Fasse, was unten im Kreise herum, etwa 6 Zoll vom Boden, mit einer Reihe zollgrosser Löcher versehen ist, die man mit einem losen Gewebe verklebt, um das Hineinfliegen der *Musca cellaris* zu verhindern. Das Fass ist oben ganz offen und durch das Gefäss, welches das Gemenge enthält, bedeckt. Das ganze Fass ist mit Holzspänen von Buchenholz gefüllt, die erst reichlich mit Wasser ausgelaugt, dann mit starkem Essig getränkt sind. Diese werden in das Fass mässig fest eingetreten und die zu säuernde Flüssigkeit durch einen durchlöchernten Boden tropfenweise darauf fliessen gelassen, so dass sie mit der Bildung der grössten Oberfläche dem Sauerstoff einen reichlichen Zutritt gewährt. Die Flüssigkeit wird zum ersten Male auf 25° R. erwärmt, worauf sich die Temperatur durch die eingeleitete Oxydation im Inneren des Fasses bis zu 36 und 40° R. erhöht, und bei gutem Gange darauf erhält. Von

besonderer Wichtigkeit ist der Umtand, dass der Zutritt der Luft in einem richtigen Verhältnisse zu der einflussenden Menge Flüssigkeit stehe. Dieses wird sehr erschwert durch die Ungleichheit, womit das Abtröpfeln theils durch den sich vermindernenden Druck der Flüssigkeit, theils durch die sich allmählig verstopfende Poren geschieht. Dieser letzte Punkt ist eine der grössten praktischen Schwierigkeiten, welchem noch nicht vollkommene Abhülle geschafft ist. Bei zu geringem Luftzutritt verwandelt sich ein Theil des Weingeistes durch Hinwegnahme von Wasserstoff nur in Aldehyd, welches im höchsten Grade flüchtig ist und mit dem entweichenden Stickgas der Luft abdunstet und verloren geht. Bei zu reichlichem Sauerstoffzutritt wird auch die Essigsäure oxydirt und der bereits starke Essig fällt wieder ab. Man erkennt den ersten Fall eines zu geringen Luftzutrittes daran, dass man eine nicht zu kleine Portion des Essigs der Destillation aussetzt, mit starker Abkühlung das erste $\frac{1}{16}$ oder $\frac{1}{20}$ besonders abnimmt und mit einem Ueberschuss von Aetzkali versetzt. Wird das Gemenge nach einiger Zeit braun, so zeigt dies einen Gehalt von Aldehyd an, der durch die Bildung von Aldehydharz erkannt wurde.

Bei zu starkem Zutritt von Luft fällt der Essig wieder ab, indem auch die Essigsäure mit Sauerstoff verbrennt und in ganz andere Verbindungen, wahrscheinlich in Kohlensäure und Wasser, übergeht.

Der Essig hat ausser dem sauren Geschmack einen angenehmen, fast geistigen Geruch, der von einer sehr kleinen Spur Essigäther herrühren soll. Man unterscheidet Weinessig, aus rothem und weissem Weine bereitet, wovon jedoch nur der weisse angewendet werden kann, da der rothe bei der Saturation eine unangenehme Missfarbe annimmt, ferner Bier- und Malzessig. Alle diese Essigarten enthalten alle in den Flüssigkeiten, woraus sie bereitet wurden, vorhandene lösliche Substanzen. Der gute Weinessig hat eine licht gelbliche Farbe, ungefähr wie weisser Wein. Er ist nicht ganz flüchtig, sondern enthält extractartige, mit Flamme verbrennbare und auch feuerbeständige Stoffe.

Die Prüfung des Essigs auf seine Reinheit und Güte geschieht in folgender Art. Das specifische Gewicht kann beim rohen Essig niemals als Charakteristik angesehen werden, weil es von verschiedenen anderen Stoffen betroffen wird, die mit der Güte des Essigs in keiner Beziehung stehen. Das specifische Gewicht desselben wird erhöht und von den extractartigen Stoffen und den Salzen des angewendeten Wassers, es wird vermindert von einem Theile noch nicht ganz oxydirten Weingeistes und dem geringen Gehalt an Essigäther. Der Essig könnte sehr ungleich an Bestandtheilen und Stärke sein und dennoch dasselbe specif. Gewicht besitzen. Im Allgemeinen schwankt es zwischen 1,005 und 1,02.

Die eigentliche Stärke des rohen Essigs wird am besten durch Sättigungsversuche bestimmt. Die Pharmacopoe giebt dazu einen Anhaltspunkt, indem sie bestimmt, dass zwei Unzen Essig hinreichen sollen, eine Drachme trocknes, reines, kohlensaures Kali zu sättigen. Wir haben im vorigen Artikel, *Acetum concentratum*, auseinandergesetzt, warum es besser wäre, wenn statt *Kali carbonicum e Tartaro*, *Natrum carbonicum crystallisatum* genommen worden wäre, und dass man statt 1 Drachme kohlensaures Kali 2 Drachmen krystallisirtes kohlensaures Natron nehmen könne. Die letztere Methode ist nur schärfer und der ihr entsprechende Essig etwas stärker, als ihn die Pharmacopoe verlangt. Bei dieser Prüfung kann man die Frage stellen, ist der Essig stark genug oder nicht, oder um wie viel ist der Essig zu stark oder zu schwach. Die erste Frage ist natürlich am leichtesten zu beantworten.

Man tarire genau 2 Unzen Essig in ein Becherglas ab, setze 1 Drachme trocknes kohlensaures Kali oder 2 Drachmen krystallisirtes kohlensaures Natron zu, lasse erst die meiste Kohlensäure entweichen und erwärme nun die

Flüssigkeit gelinde im Wasserbade, oder indem man das Becherglas in einem grösseren Gefässe in warmes Wasser eintaucht. Nun schüttelte man so lange, bis sich keine Gasentwicklung und Schaumbildung mehr zeigt. Erst jetzt ist die Flüssigkeit geeignet, mit Lackmuspapier geprüft zu werden. Wenn weder rothes noch blaues Lackmuspapier davon verändert würde, so hätte der Essig genau die rechte Stärke; würde das rothe Lackmuspapier blau gefärbt, so wäre er zu schwach, und im umgekehrten Falle zu stark. Die Intensität der Farbenveränderung giebt eine Andeutung, in welchem Grade die Stärke zu gering oder zu gross wäre. Das Lackmuspapier lasse man eine Zeit lang in der Flüssigkeit eintauchen und dann auf einer Glasscheibe etwas abtrocknen, wobei sich die flüchtige Reaction von doppelt kohlensaurem Natron verliert und der reine-re des Salzes weicht.

Will man die Stärke des Essigs nach Zahlen bestimmen, so hat man sich mit kohlensaurem Kali immer in der Art geholfen, dass man zur Sättigung von 2 Unzen des Essigs das kohlensaure Kali von einer gewogenen Menge hinwegnahm und so lange zum Essig setzte, als sich Aufbrausen zeigte und die Lackmuspapiere die bekannte Reaction zeigten. Allein da das kohlensaure Kali schnell an der Luft feucht wird, und nicht mehr ohne Verlust von der Wagschale hinweggenommen werden kann, so kann dies Verfahren unmöglich genaue Resultate geben. Es ist deshalb auch hier vorzuziehen, das sättigende Alkali in Gestalt einer titrirten Lösung anzuwenden. Man mache sich deshalb eine Auflösung, die 1 oder 2 Grane kohlensaures Kali in 1 Drachme der Auflösung enthält, sättige das abgewogene Quantum des Essigs vorsichtig mit der titrirten Lösung und bestimme das Gewicht oder Volum der verbrauchten Lösung. Löst man 1 Drachme kohlensaures Kali in so viel Wasser, dass daraus 60 Drachmen oder $7\frac{1}{2}$ Unzen entstehen, und hätte man von dieser Flüssigkeit nur 57 Drachmen zur Sättigung von 2 Unzen *Acetum crudum* verbraucht, so wäre der Essig um 3 Gran kohlensaures Kali zu schwach.

Statt des Lackmuspapieres kann man sich auch der Lackmustinctur bedienen; da dieselbe aber wenig haltbar ist, so wird sie für einen einmaligen Gebrauch selten bereitet. Der Essigfabrikant steht in dieser Beziehung in ganz anderen Verhältnissen als der Pharmaceut. Der letztere hat die in Rede stehende Untersuchung nur dann zu machen, wenn er Essig kauft; der Fabrikant aber fast täglich. Dieser kann sich deshalb auch mit viel vollkommenen Einrichtungen versehen, als der Apotheker, der höchstens einigemal im Jahre diese Arbeit auszuführen hat.

Die Erkennung der Neutralität bei Sättigung einer Säure durch kohlensaures Alkali aus der Aenderung der Farbe der Lackmustinctur ist immer eine sehr missliche Sache, weil sie niemals plötzlich und grell, sondern durch allmähliche Uebergänge in zwischenliegende Farbentöne stattfindet. Dies rührt von der Bildung des doppelt kohlensauren Alkalis her. Sättigt man Aetzkallilauge mit einer Säure und umgekehrt, so geht die Farbe der Lackmustinctur plötzlich aus Blau in Zwiebelroth oder umgekehrt vor sich. Wenn einfach kohlensaures Kali oder Natron in 40 Theilen Wasser gelöst ist, so bleibt die Kohlensäure fast ganz in der Lösung, bis $\frac{11}{20}$ des kohlensauren Kalis gesättigt sind. Bei diesem Punkte wird das Aufbrausen lebhaft, die blaue Farbe geht in die weinrothe über und bleibt so bis zur vollständigen Sättigung, wo sie zwiebelroth wird. Eine Lösung von doppelt kohlensaurem Kali oder Natron, die mit Lackmustinctur versetzt ist, wird schon beim ersten Zwanzigstel von der zu ihrer Sättigung erforderlichen Menge Säure weinroth und bleibt so, bis der Sättigungspunkt überschritten ist. Setzt man die Lackmustinctur zur Säure, die, wie im vorliegenden Falle, vom Alkali gesättigt werden soll, so fängt die Erscheinung mit der zwiebelrothen Farbe an und geht durch Weinroth in Blau

über. Treibt man aber die freie Kohlensäure nicht durch Wärme hinweg, so kann man den Sättigungspunkt schon überschritten haben, ohne dass die ganz blaue Farbe eingetreten ist. Es ist deshalb die Erwärmung der Flüssigkeit niemals zu vergessen, wenn man sich dem Sättigungspunkt nähert, wobei man jedoch auch keinen Verlust an Säure durch Verflüchtigung herbeiführen darf.

Um die Schwierigkeiten der Erkennung der Sättigung mit kohlensaurem Alkali zu vermeiden, haben Mehrere vorgeschlagen, reine Alkalien zu diesem Zwecke zu gebrauchen. Völker hat Kalkwasser angewendet und die Neutralität durch Lackmuspapier bestimmt. Das Kalkwasser ist jedoch zu verdünnt und auch möglicher Weise von wandelbaren Gehalten. Riegel hat Aetzbaryt vorgeschlagen. Derselbe ist jedoch schwieriger zu bereiten, und nicht leicht von überschüssigem Wasser und Kohlensäure frei darzustellen und unverändert zu bewahren. Viel besser ist das von Otto vorgeschlagene und angewendete Ammoniak. Wenn die Probestlüssigkeit titrit ist, so lässt sie nichts zu wünschen übrig, da die Farbenwandlung ziemlich plötzlich stattfindet. Bei dem seltenen Vorkommen dieser Arbeiten ist für den Pharmaceuten gerade dieses Richtigstellen der Stärke eine zu zeitraubende Arbeit, als dass wir sie in unserem Kreise dringender empfehlen könnten. Die Methode von Fresenius und Will, die Stärke einer Säure aus dem Gewichte derjenigen Menge Kohlensäure zu bestimmen, die von einer bestimmten Menge Säure aus überschüssigem doppelt kohlensaurem Natron entwickelt wird, ist genau und bei vorhandenen Apparaten auch leicht auszuführen. Da aber in den meisten Fällen das spezifische Gewicht allein vollkommen hinreicht, so kann man für die wenigen Fälle, wo dies nicht stattfindet, die Einübung auf diese Bestimmungsmethode nicht erzwingen.

Die Verfälschung des rohen Essigs mit Schwefelsäure wird durch Barytsalze entdeckt. Schwefelsäure Salze können und dürfen nur in sehr kleinen Mengen im Essig enthalten sein, wenn sie vom Gypsgehalt des angewendeten Wassers herrühren. Aber auch solches gypshaltiges Wasser ist im Allgemeinen sehr selten, indem das mit doppelt kohlensaurem Kalk verunreinigte ungleich häufiger sich findet. Es giebt kein leichtes Mittel, die an Basen gebundene Schwefelsäure von ganz freier in dem Essige zu unterscheiden, besonders wenn sie in sehr kleiner Menge vorhanden ist. Beim Genusse dieses Essigs findet es sich am schnellsten durch ein Stumpfwerden der Zähne, wodurch sie gegen Druck äusserst empfindlich werden. Beim Abdestilliren und endlicher trockner Destillation des Rückstandes wird sich bei Gegenwart von freier Schwefelsäure schweflige Säure entwickeln, die an ihrem Geruche erkannt wird. Eine schwache Trübung mit Barytsalzen giebt fast jeder Essig. Wenn man Essig unter Zusatz einer kleinen Menge farblosen Zuckers im Wasserbade concentrirt, nimmt er bei Gegenwart von Schwefelsäure sehr bald eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe an.

Salzsäure wird allerdings durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd angezeigt; allein hier ist die Frage, ob sie im freien oder gebundenen Zustande vorhanden ist, noch erheblicher, da das Kochsalz wegen seiner viel häufigeren Verbreitung und grösserer Löslichkeit als Gyps auch leichter vorkommen kann. Ein überzeugender Beweis dürfte nur durch eine Destillation geliefert werden, indem die Salzsäure leicht bei der Destillation übergeht und ihre Reaction im Destillat nachgewiesen werden kann. In diesem Falle kann ihre Gegenwart im freien Zustande als sicher angesehen werden. Eine Auflösung von Brechweinstein soll sich, nach Kühne, mit jedem Essig trüben, der freie Mineralsäuren enthält. Metallische Verunreinigungen, die wohl nur zufällig und nicht absichtlich eintreten können, rühren von Berührung mit Metallgefässen her und sind entweder Kupfer oder Blei.

Kupfer wird am leichtesten durch Uebersättigung mit Aetzammoniak gefunden, welches eine azurblaue Färbung damit hervorbringt. Aufgelöstes Blei wird durch einen Krystall von Glaubersalz entdeckt, der beim Auflösen im Essig eine weisse Trübung hervorbringt. Schwefelwasserstoffwasser zeigt durch eine braune Färbung oder schwarzen Niederschlag beide Metalle an, die durch obige Reaction einzeln erkannt werden. Von unwissenden Fabrikanten wird der rohe Essig häufig nach Recepten gemacht, die schädliche organische Substanzen enthalten und die in gutem Glauben zugesetzt werden. Unter anderen werden spanischer Pfeffer, Bertramwurzel, Seidelbast, Paradieskörner so angewendet. Diese Stoffe haben keine sauren Eigenschaften und behalten ihre Schärfe auch nach dem Sättigen des Essigs mit Natron. Man bedient sich deshalb auch dieser Probe, indem man den mit Natron genau gesättigten Essig bei gelinder Wärme verdunstet, und mit der eingedickten extractartigen Masse Lippe und Zunge bestreicht. Im Falle solche Stoffe vorhanden waren, zeigt sich nach einiger Zeit ein deutliches, scharfes Brennen, welches nach Abspülen der Substanz nicht gleich verschwindet, sondern nachhält.

Die Essigsäure kommt in der Natur nicht vor. Einige angeführte Vorkommnisse sind noch zweifelhaft. Sie findet sich weder in Pflanzen, noch in Thieren und wird durch den Lebensprocess nicht gebildet. Die beim Sauerwerden stärkemehl- oder milchzuckerhaltiger Körper sich bildende Säure ist keine Essigsäure, wofür sie lange gehalten wurde, sondern Milchsäure. Dies findet namentlich beim Sauerkraute, bei den Gurken, beim Stärkekleister Statt.

Die Essigsäure wird in zwei ganz verschiedenen Processen gebildet, einmal durch die Oxydation eines verdünnten, mit stickstoffhaltigen Körpern vermischten Weingeistes an freier Luft, das andere Mal durch trockene Destillation von Holz.

Auf die erste Methode wird der gewöhnliche Essig aus Wein, Bier und Malz und der Schnelllessig bereitet. Reiner Weingeist wird allein bei keiner Verdünnung durch den Zutritt der Luft sauer. Südtliche Weine, die keine Hefe mehr enthalten, sehr alte Weine unserer Gegenden, bairisches Bier werden ebenfalls an der Luft nicht sauer; dagegen junge, noch nicht ganz ausgegohrene Weine, obergähriges Bier, nehmen an der Luft an einem warmen Orte bald einen Geschmack nach Säure an, und gehen, wenn die Bedingungen fortdauern, immer rascher in saure Gährung über. In den letztgenannten Flüssigkeiten findet sich noch eine stickstoffhaltige Substanz in Auflösung, die selbst von dem atmosphärischen Sauerstoff oxydirt wird und diese ihre Oxydation auf benachbarte, mit ihr in unmittelbarer Berührung befindliche Körper überträgt. Allein diese Säuerung des Weingeistes geht nicht direct vor sich, sondern durch eine Zwischenstufe hindurch. Dieser Process ist erst durch Liebig in ein klares Licht gestellt worden. Der reine Weingeist hat die Zusammensetzung $C_4 H_6 O_2$. Hierzu treten 2 Atome Sauerstoff und verbinden sich mit 2 Atomen Wasserstoff zu Wasser. Der eines Theiles seines Wasserstoffs beraubte Weingeist (*Alcohol dehydrogenisatum*) von der Formel $C_4 H_4 O_2$ ist ein neuer für sich darstellbarer Körper, der nach seiner Entstehungsart den Namen Aldehyd erhalten hat. Dieser im höchsten Grade flüchtige und oxydirbare Körper tritt im Essigsbildungsprocess selbst nicht wahrnehmbar auf, indem er sich augenblicklich mit 2 ferneren Atomen Sauerstoff verbindet und Essigsäurehydrat bildet, $C_4 H_4 O_2$ mit 2 Atomen Sauerstoff giebt $C_4 H_4 O_4$, welches die Formel des Essigsäurehydrates ist, bestehend aus $C_4 H_4 O_3$ und $H_2 O$. Uebersetzen wir die Zwischenstufen des Processes, so entstehen aus 1 Atom Weingeist und 4 Atomen Sauerstoff 1 Atom wasserleere Essigsäure und 3 Atome Wasser. Dem Gewichte nach entstehen aus 46 Gewichtstheilen absoluten Alkohols und 32 Sauerstoff 51 Gewichtstheile wasserleere Essigsäure und 27 Gewichtstheile Wasser.

Bei der Entstehung der Essigsäure aus der trocknen Destillation des Holzes lässt sich der Verlauf des Processes nicht so genau verfolgen. Die Producte zeigen, dass sich die Bestandtheile des Holzes durch ungleiche Vertheilung umsetzen. Die sehr sauerstoffhaltigen, theils weniger brennbaren, als die Holzfaser, theils ganz verbrannten, sind Wasser, Kohlensäure und Essigsäure. Sie bedingen, dass andere Producte wieder viel brennbarer, d. h. sauerstoffärmer, als Holz sein müssen. Diese finden sich mit vorwaltendem Wasserstoff im Holzgeist und Brandöl, und mit vorwaltendem Kohlenstoff im Theer und in der übrigbleibenden Kohle. Factisch steht fest, dass die Essigsäure unter den Destillationsproducten sich vorfindet, zwar verlarvt durch viele fremde Substanzen, aber in chemischer Zusammensetzung und Eigenschaften ganz gleich mit der aus der sauren Gährung des Weins und des Branntweins erhaltenen.

Werden beide von ihren Verunreinigungen befreit, so kann man ihnen ihren Ursprung nicht mehr ansehen und sie gleichen sich, wie der absolute Alkohol aus Kartoffeln und dem besten Rudesheimer Bergwein bereitet.

Acetum Digitalis. Fingerhutessig.

Nimm: Zerschnittene Blätter vom Fingerhut eine Unze,
giesse darauf

rohen Essig acht Unzen,

lasse sie kalt sechs Tage lang stehen, presse aus, filtrire und bewahre in einem wohlverschlossenen Glasgefäße sorgfältig auf.

Er sei klar, von etwas röthlicher Farbe.

Diese Vorschrift leidet an einer Unbestimmtheit, indem nämlich nicht gesagt ist, ob frische oder getrocknete Blätter genommen werden sollen. Zwar steht unter *Folia Digitalis* S. 101 des Originals, dass die Blätter getrocknet werden sollen; allein die Unbestimmtheit nöthigt, erst hier nachzusehen und den rechten Sinn zu erfahren. Dieses hätte durch den Zusatz *siccatorum* leicht vermieden werden können. Bei so stark wirkenden Stoffen, wie der Fingerhut, muss jede Unbestimmtheit im Ausdrucke vermieden werden. Der Fingerhutessig ist ein ziemlich entbehrliches Präparat und wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht zu empfehlen.

Acetum purum. Reiner Essig.

(Statt des destillirten Essigs.)

Nimm: Concentrirten Essig ein Pfund,
destillirtes Wasser fünf Pfund.

Mische beide.

Er sei klar, und 2 Unzen desselben sollen hinreichen, 1 Drachme reines, trocknes, kohlen-saures Kali zu neutralisiren.

Dieser *Acetum purum* ist reine verdünnte Essigsäure, deren Stärke sich vor dem *Acetum destillatum* der fünften Auflage der *Ph. Bor.* insofern unterscheidet, als 2 Unzen des neuen Präparates so stark sein sollen, als 3 Unzen des früheren. Der jetzige reine Essig ist $\frac{1}{6}$ so stark als der concentrirte Essig, enthält also $\frac{4}{6}$ Procent wasserleere Essigsäure. Obige sechs Theile

z. B. Unzen, Essig enthalten 1 Theil oder Unze *Acet. concentr.*, welche 3 Drachmen kohlsaures Kali sättigen soll. Es müssen also zwei Unzen Essig eine Drachme sättigen. Bei der früheren Destillation, wo roher Essig in eine kupferne Blase mit zinnernem Helm und Kühlröhre eingesetzt wurden, gingen zuerst die Reste von Weingeist, Essigäther und viel Wasser über; das erste Viertel der übergehenden Flüssigkeit war sehr schwach an Essigsäure und musste entfernt werden. Darauf ging immer stärkerer Essig bis zu Ende über, welcher aufgefangen wurde. Gegen Ende der Destillation blieb eine sehr saure extractartige Masse in der Blase zurück, die früher den Namen *Sapa Aceti* (nicht *Sapo Aceti*, wie es in einigen Büchern heisst) führte. Destillirt man weiter, so entstehen brenzliche Producte, welche das erste Destillat unbrauchbar machen. Man kann zwar diesen Geruch durch etwas Holzkohlenpulver hinwegnehmen, allein solche nachgeflickte Präparate dürfen nicht in der Pharmacie angewendet werden, weil auch noch andere Stoffe dabei gebildet werden können, die von der Kohle nicht hinweggenommen und vom Geruche nicht entdeckt werden. Der rohe und reine Essig wird häufig zu Saturationen gebraucht. Er muss deshalb den strengsten Anforderungen in jedem Sinne genügen. Was die Prüfung dieses Essigs, bei dem das specifische Gewicht keine Gewährleistung mehr darbietet, betrifft, so beziehe ich mich auf dasjenige, was unter *Acetum concentratum* und *crudum* darüber gesagt wurde.

Acetum Rubi Idaei. Himbeeressig.

Nimm: Frische Himbeeren ein Pfund,
rohen Essig zwei Pfunde.

Stelle sie kalt in einem verstopften gläsernen Gefässe hin, bis die Flüssigkeit eine lebhaft rothe Farbe angenommen hat, colire alsdann ohne auszupressen, und bewahre die filtrirte Flüssigkeit in ganz gefüllten, wohl verschlossenen, nicht allzu grossen Gefässen.

Er soll klar sein.

Es ist dies die unveränderte Vorschrift der vorigen Auflage. Der Himbeeressig dient, mit Wasser vermischt, zu einem angenehmen, erquickenden Tranke bei Fieberhitze, um damit dem Kranken die nöthige Menge Wasser beizubringen. Es kommt deshalb besonders auf die Lieblichkeit des Geschmacks an, da Heilkräfte nicht vorhanden sind. Der Himbeeressig muss aus starkem Essig bereitet werden, weil er sonst leicht abfällt und Farbe und Geruch verliert. Die ohne Pressung abgelaufene Flüssigkeit muss durch weisses Filtrirpapier filtrirt werden. Um ihn sicher gegen Verderben zu bewahren, habe ich folgendes Verfahren mit Erfolg beobachtet. Die bis auf einen halben Zoli gefüllten Flaschen werden lose verstopft in kaltes Wasser auf Stroh gestellt und allmählig das umgebende Wasser zum Kochen erhitzt. Nachdem sie 10 Minuten in diesem Bade gestanden haben, werden die Flaschen einzeln herausgenommen, gut verkorkt, die Körke mit hölzernen Hämmern eingetrieben, mit Champagnerknoten befestigt, und nachher durch Eintauchen in geschmolzenes Pech verpicht. Sie werden horizontalliegend aufbewahrt. Durch die Erwärmung ohne Dampfbildung werden alle Keime von Infusorien zerstört, und da in diesem Zustande verkorkt wird, so können auch keine neue hinzukommen. Auf diese Weise habe ich reinen Himbeeressig Jahre lang ohne Verlust der Farbe und des Geruches aufbewahrt.

Guibourt nimmt das Verhältniss der Himbeeren zum Essig gerade umgekehrt, nämlich zwei Theile Himbeeren und einen Theil Essig.

Acetum scilliticum. Meerzwiebeleßig.

Nimm: Meerzwiebel zwei Unzen,
schneide sie klein und lasse sie kalt mit
zwanzig Unzen rohen Essigs
ausziehen.

Nach gelindem Auspressen filtrire und bewahre die Flüssigkeit in gut geschlossenen Flaschen.

Er muss klar und gelb von Farbe sein.

Der Meerzwiebeleßig ist dem Verderben unterworfen, indem er Bodensatz bildet, und darf deshalb nicht in zu grossen Quantitäten vorrätig bereit werden. Wahrscheinlich liesse sich auch der Meerzwiebeleßig nach der Appert'schen Methode, wie der Himbeeressig, haltbarer machen.

Acidum aceticum. Essigalkohol. Essigsäure. Eißessig.

Nimm: Gepulvertes schwefelsaures Kali dreizehn
Unzen,

rohe concentrirte Schwefelsäure sieben und
eine halbe Unze,

mische sie und dampfe zur Trockne ein, schmelze sie dann mit stärkerem Feuer. Wenn die Masse erkaltet und gepulvert ist, so mische hierzu vollkommen ausgetrocknetes

essigsäures Natron zwölf Unzen,

die aus ungefähr zwanzig Unzen des krystallisirten Salzes durch gelinde Wärme bereit worden sind.

Die Destillation geschehe aus dem Sandbade bei gelinder Wärme und guter Abkühlung der Vorlage, bis sieben Unzen übergegangen sind, die in einem mit gläsernem Stopfen verschliessbaren Glase aufbewahrt werden sollen.

Sie müssen klar und farblos sein, in der Kälte zu Krystallen anschliessen, von brenzlichem Geruche und schwefeliger Säure frei sein.

Das specifische Gewicht beträgt 1,058 bis 1,060. In 100 Theilen sind 84 bis 85 Theile wasserfreier Essigsäure.

Diese Vorschrift ist so speciell, dass man darnach arbeiten kann. Allein die zur Darstellung gewählte Methode ist nicht so leicht auszuführen und giebt zu verschiedenen Bemerkungen Veranlassung. Das Schmelzen des sauren schwefelsauren Kalis zu einer so trocknen Masse, dass sie sich pulverisiren lässt, kann nur in einer Schale aus gutem Porcellan auf freiem Kohlenfeuer oder in einem hessischen Tiegel geschehen. Im ersten Falle ist wegen der hohen Temperatur Gefahr, dass das Gefäss Schaden nimmt; in einem hessischen Tiegel ist ein vollkommenes Austrocknen fast unmöglich, weil die Masse

aus dem mehr hohen als weiten Gefässe immer übersteigt, und wegen der Dicke der Wände eine schnelle Regulirung des Feuers unmöglich ist. Ausserdem ist es nicht möglich, die geschmolzene Masse aus dem Tiegel ohne grossen Verlust herauszubringen. Die festen Stücke müssen zu einem feinen Pulver gestossen und durchgeseiht werden, damit eine innige Mengung mit dem trocknen essigsauren Natron möglich werde. Ohne diese würde die Zersetzung sehr unvollkommen sein, weil die Masse nicht zum Schmelzen, sondern nur zum Zusammensintern kommt.

Alle diese Operationen sind schwierig auszuführen und erreichen ihren Zweck nicht. Beim Sieben und dem nachherigen Zusammenreiben mit dem trocknen essigsauren Natron zieht die Masse wieder Feuchtigkeit an.

Das saure schwefelsaure Kali besteht in seiner reinsten Form aus neutralem, wasserleerem schwefelsaurem Kali und Schwefelsäurehydrat. Es ist nicht einzusehen, was das neutrale schwefelsaure Kali für einen Zweck in dem Gemenge hat, und aus welchem Grunde das Schwefelsäurehydrat nicht allein denselben Zweck solle erreichen lassen.

Bei mehrmaligen, genau nach den Vorschriften der Pharmacopoe gemachten Versuchen wurden von der angegebenen Menge der Ingredienzen $6\frac{1}{2}$ Unzen eines Destillats von 1,059 specif. Gewicht und einem unangenehmen Geruche erhalten. Das Salzgemenge sinkt in der Retorte zu einem festen Klumpen zusammen und schrumpft ein, wodurch es sich nicht ohne Gefahr für die Retorte leicht von derselben löst; die Zersetzung geschieht bei einer viel höheren Temperatur, als wenn man Schwefelsäurehydrat statt des doppelt schwefelsauren Kalis nimmt. Dies Destillat ist brenzlich, enthält meistens schweflige Säure (Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3te Aufl. II. Bd., S. 132), und ist ohne Rectification niemals sogleich zu gebrauchen. In dem Rückstande befindet sich noch viel essigsaures Salz unzersetzt, denn wenn man ihn auflöst und mit Eisenchlorid versetzt, so wird er braunroth von gebildetem essigsauren Eisenoxyd.

Aus diesen Gründen glaube ich, dass die Verfasser der Pharmacopoe keine gute Wahl unter den bekannten und etwa noch zu ermittelnden Methoden zur Darstellung des Radicalessigs getroffen haben. Die gewählte Methode ist die umständlichste, zeitraubendste und kostspieligste von allen, und dem Producte nach nichts weniger als die beste.

Zur Feststellung einer bessern Methode wurden folgende Versuche angestellt.

16 Unzen krystallisirten essigsauren Natrons wurden in einer kupfernen Pfanne ohne feurigen Fluss zur Trockenheit gebracht. Das Gewicht des trocknen Salzes betrug $9\frac{1}{2}$ Unzen. Die noch vorhandenen Klümpchen lassen sich mit einer Pistille zerdrücken, aber nicht sieben, weil das Pulver, wie Magnesia, die Poren des Siebes verstopft. Auch zieht es bei dieser Operation zu viel Wasser an. Man brachte das vollkommen trockne Salz noch warm in die Retorte. Nun wurden 6 Unzen (1 Atom würde 5,9 Unzen betragen) käufliche concentrirte Schwefelsäure allmählig aufgegossen. Hierbei entwickelten sich reichlich heisse Dämpfe von Essigsäure, die man durch ein langes Glasrohr, das mit einem Kork an den Hals der Retorte befestigt, verdichtete und in die Retorte zurücklaufen liess. Den Hals der Retorte und die Kühlröhre hält man während dessen etwas aufwärts gerichtet, wodurch er sich von allen Resten des Salzes und der Schwefelsäure reinspült. Es wurde ins Sandbad eingesetzt und die Destillation vorgenommen. Es gingen 4 Unzen 6 Dr. einer Essigsäure von 1,068 specif. Gewicht über. Das Nachfolgende betrug noch einige Drachmen, war aber unangenehm von Geruch. Das erste Destillat war vollkommen frei von schwefliger und Schwefelsäure und sehr rein von Geruch.

Bei Wiederholung desselben Versuches wurden 5 Unzen einer sehr reinen Essigsäure gewonnen, aus der sich bei $+ 4\frac{1}{2}^{\circ}$ R. viel krystallisirte Säure abschied. In dem Kühlrohre waren noch $1\frac{1}{2}$ Drachmen Eisessig erstarrt.

Als zu dem Salzlückstand noch einmal Schwefelsäure und Wasser gesetzt und destillirt wurde, gingen noch 5 Unzen einer sehr dünnen Essigsäure über. Wenn auch die angewandte Schwefelsäure zum Zersetzen des essigsauren Natrons hinreichend war, so war sie doch zur allseitigen Berührung und Durchdringung nicht genügend, und aus diesem Grunde blieb ein Theil des essigsauren Salzes unzersetzt. Es bildet sich nämlich sogleich wasserleeres Glaubersalz, was die ausgeschiedene Essigsäure verschluckt und dem Durchdringen der übrigen Schwefelsäure Hindernisse entgegensetzt.

Es musste demnach die Menge der Flüssigkeit vermehrt werden, damit alle Theile zur Wirkung kämen. Eine andere Flüssigkeit als concentrirte Schwefelsäure konnte nicht gewählt werden. Es wurden demnach zu derselben Menge von $9\frac{1}{2}$ Unzen trocknem essigsauren Natron noch ferner 3 Unzen, im Ganzen also 9 Unzen Schwefelsäure zugefügt und eine Destillation eingeleitet. Es fand eine vollständige Durchdringung und leichte Destillation statt und es wurden in zwei Versuchen jedesmal 7 Unzen von 1,0637 specif. Gewicht erhalten. Da dieser Versuch so günstig abgelaufen war, so wurde er, um ihn festzustellen, in grösserem Maassstabe wiederholt.

12 Pfund, zu 16 Unzen, krystallisirtes essigsaures Natron wurden durch Erhitzen und Schmelzen vom Krystallwasser befreit und warm in eine Retorte gebracht. Die ausgetrocknete Masse wog 7 Pfund 6 Unzen; hierzu wurden 7 Pfund Schwefelsäure von 1,847 specif. Gewicht gebracht. Die Substanzen erhitzen sich in dem Masse, dass die Destillation der Essigsäure ohne Feuer anging. Nachdem diese erste stürmische Einwirkung, welche übrigens mit keinem Steigen verbunden war, nachgelassen hatte, wurde die Retorte im Sandbade erhitzt und die Producte fractionsweise aufgefangen. Die ersten fünf Portionen waren im specif. Gewichte sehr wenig verschieden. Die zweite war die leichteste. Sie wogen zusammen 3 Pfund 10 Unzen, hatten ein specif. Gewicht von 1,066 und waren vollkommen frei von schwefeliger und Schwefelsäure. Die Jahreszeit (Mai 1852) erlaubte nicht, sie frieren zu lassen. Die zwei letzten Portionen waren weniger rein, rochen etwas schwefelig, und die letzte war sogar gelblich. Sie hatten ein specif. Gewicht von 1,071 und 1,0734.

Um die Wirkung eines noch höheren Verhältnisses von Schwefelsäure zu prüfen, wurden noch zwei Gemenge eingesetzt. 6 Pfund trocknes essigsaures Natron wurden mit 9 Pfund Schwefelsäure übergossen. Die Einwirkung war auch hier so heftig, dass ohne weiteres Feuer etwa 6 Unzen Säure überdestillirten. Die Destillation ging sehr leicht.

Die specifischen Gewichte waren der Reihe nach 1,064; 1,060; 1,0569; 1,0605; 1,0646 und 1,067. Hier war also das dritte Product das leichteste und gerade gleich der Säure von van der Toorn.

6 Pfund trocknes essigsaures Natron wurden mit 12 Pfund Schwefelsäurehydrat übergossen und die Destillate einzeln gesammelt. Die specif. Gewichte waren der Reihe nach 1,0627; 1,0586; 1,0575; 1,0591; 1,0625; 1,0683. Auch hier war das dritte das leichteste.

Man ersieht, dass mit der zunehmenden Menge Schwefelsäure die Producte allerdings in ihrem specif. Gewicht sich dem van der Toorn'schen nähern und diese Thatsache möchte für denjenigen von Interesse sein, welcher sich das reine Hydrat zum Zweck einer Analyse bereiten wollte. Für die Pharmacie hat diese Untersuchung bereits hier schon keinen praktischen Werth mehr, da das Essigsäurehydrat keine medicinischen Kräfte hat, und es zu seiner Anwen-

dung als Riechmittel schon mit mehreren Procenten Wasser vermisch vollkommen brauchbar ist.

Nachdem wir also durch unsere Versuche die Wirkung verschiedener Mengen von Schwefelsäurehydrat auf das Gemenge geprüft haben, müssen wir daraus ein practisches Resultat ziehen. Wir wollen die einzelnen Operationen jedesmal auf 12 Unzen trocknes essigsaures Natron, welche aus 20 Unzen krySTALLISIRTEM entstehen, beziehen.

12 Theile trocknes essigsaures Natron und 7,5 Schwefelsäure zeigten zu wenig Durchdringung, unvollständige Destillation, brenzliche Producte. Es blieb dabei essigsaures Natron im Rückstand, und deswegen wurde das Verhältniss aufgegeben.

12 essigsaures Natron und 11 Schwefelsäure durchdringen sich vollständig, geben ein reichliches sehr reines Product, die Salzmasse lässt sich sehr leicht auswaschen. Es ist das kleinste Verhältniss von Schwefelsäure, welches dem Zwecke vollkommen entspricht.

12 essigsaures Natron und 18 Schwefelsäure geben vortreffliche Producte, aber mit Verschwendung von $\frac{1}{3}$ der angewandten Schwefelsäure.

12 essigsaures Natron und 24 Schwefelsäure geben constant die stärkste Säure, aber mit Verschwendung von mehr als der Hälfte der angewandten Säure.

Aus diesem Grunde würde ich das zweite Verhältniss von 12 trockenem essigsaurem Natron und 11 Schwefelsäure festhalten und es allenfalls der Einfachheit wegen in gleiche Theile verwandeln.

Die Säure ist ohne Weiteres bei der ersten Destillation fertig und frei von schweflicher Säure. Es ist als ein Unglück anzusehen, wenn dies nicht eintritt.

Zuweilen ereignet es sich, dass die letzten Producte trübe werden. Dies rührt davon her, dass in zu starker Hitze Glaubersalz durch Reste von Essigsäure zerstört wurde, und aus dem gebildeten Schwefelnatrium durch Hinzutreten von Säure Schwefelwasserstoff entstehen kann. Bei der nun allgemein eingeführten fractionsweisen Abnahme der Producte kann hieraus nicht leicht ein Schaden entstehen, und wer die Abnahme in kleineren Portionen versäumt, mag sich die Folge selbst beismessen.

Bei Bereitung von *Acetum concentratum* aus rohem essigsaurem Natron sind häufig die ersten Producte trüb. Hier rührt es von kleinen Resten unterschwefligsaurer Salze her, welche aus der rohen Soda abstammen. Indem die schweflige Säure sich auf Kosten des Wassers oxydirt, wird im selben Augenblick der Wasserstoff des Wassers auf den sich sonst ausscheidenden Schwefel übertragen und dieser als Schwefelwasserstoff verflüchtigt.

Wenn die Essigsäure schweflige Säure enthält, so digerirt man sie einige Tage mit feingeriebenem Braunstein, und rectificirt sie durch eine gelinde Destillation, aber nicht bis zur Trockne. Braunes Bleioxyd (Bleihyperoxyd) eignet sich ebenfalls sehr gut zu diesem Zwecke. Saures chromsaures Kali löst sich aber nicht auf.

Bei der Rectification der starken Essigsäure geht die schwächere zuerst über, und die stärkere zuletzt. Ein Versuch, die Säure mit einem Zusatz von Schwefelsäure durch die Destillation zu verstärken, hatte, wie vorauszusehen, keinen günstigen Erfolg, und lieferte ein unerträglich riechendes Product, was nur sehr schwierig wieder brauchbar zu machen war. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure bei fertiger Essigsäure muss also unter allen Umständen sehr vermieden werden. Dagegen eignet sich zur Verstärkung der Säure das geschmolzene essigsaure Kali. Man erhitzt es in einem kupfernen Kessel auf freiem Feuer bis zum Schmelzen der Masse, setzt vom Feuer ab, rührt beständig bis zum Kaltwerden derselben, wobei man sie möglichst vertheilt, zuletzt drückt man alle Klümpchen mit einem Pistill zu Pulver. Dieses Pulver bringt

man noch heiss in eine gut zu verschliessende Flasche. Um die Säure zu rectificiren, giesst man sie in eine Retorte, in die man vorher $\frac{1}{4}$ oder die Hälfte vom Gewicht der Säure an geschmolzenem essigsauren Kali hineingebracht hat. Die Säure wird rasch von dem Salze verschluckt und gesteht damit zu einer festen Masse. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in der Säure und die Destillation geht so leicht, wie von einer reinen Flüssigkeit, aus dem Sand- oder Chlorcalciumbade vor sich. Jedoch ist hiervon, wie überhaupt von allen Entwässerungsmitteln, nur bei einer nicht allzu concentrirten Säure etwas zu erwarten. Bei der beinahe stärksten leisten sie gar nichts mehr, ja sie bringen noch neue Gefahren hinzu. So kann das essigsaure Kali bei nicht aufmerksam geleiteter Destillation Aceton erzeugen, und das Chlorcalcium, dessen Unanwendbarkeit van der Toorn deutlich ausgesprochen hat, Chlorwasserstoffsäure in die Essigsäure bringen. Der Radicalessig muss wie die Minerva fix und fertig auf die Welt kommen, und das ist nach obiger Vorschrift immer der Fall.

Ich muss hier noch eines Versuches erwähnen, das trockne schwefelsaure Natron zur Verstärkung der Essigsäure anzuwenden. $4\frac{1}{2}$ Unzen trocknes Salz wurden in einem Kolben noch einmal erhitzt und die Luft ausgesaugt, um alle Spuren von Feuchtigkeit zu vertreiben. Dann wurde Essigsäure von 1,062 specif. Gewicht, die durch Titiren zu 80 Proc. wasserleerer Essigsäure bestimmt war, aufgegossen, bis das schwefelsaure Natron bedeckt war. Es waren 2 Unzen Säure hinzugekommen. Die Destillation ging sehr leicht bis zur Trockne. Es wurden einige Drachmen Vorlauf weggenommen, welche die hygroskopische Feuchtigkeit der Kühlröhre enthalten konnten. Die zweite und dritte Portion waren hinreichend, um gemessen und analysirt zu werden. Sie zeigten 79 und 81 Proc. an wasserleerer Säure; es war also durch diesen Versuch nichts Wesentliches erreicht worden und man sieht ein, dass die Essigsäure auf den ersten Schlag fertig erhalten werden muss, und dass jedes fernere Behandeln und Umgiessen sie eher schwächt als verstärkt. Die Trennung der Säure in 79 und 81procentische würde auch durch blosse Rectification für sich erreicht worden sein.

Das krystallisirte essigsaure Natron enthält 1 Atom Essigsäure ($C_4H_4O_4 = 51$), 1 Atom Natron ($NaO = 31,2$) und 6 Atome Wasser ($6 HO = 54$), sein Atomgewicht ist also 136,2. Bei einem desfalls angestellten Versuche gaben 26,4 Gramm des krystallisirten Salzes 15,4 Gramm des geschmolzenen wasserleeren. Nach dem Atomgewicht hätten 15,17 erhalten werden müssen, was die Richtigkeit der Formel bestätigt. Bei einem anderen Versuche gaben 16 Unzen des krystallisirten Salzes 9 Unzen 3 Drachmen = 9,38 Unzen des getrockneten, aber nicht geschmolzenen Salzes. Nach der Formel hätten 9,64 Unzen übrig bleiben müssen. Bei diesem grösseren Versuche, wo das Austrocknen nicht ohne Rühren vor sich gehen konnte, erklärt sich der kleine Verlust durch Verspritzen und Stäuben; aber man sieht leicht, dass die Formel ebenfalls dadurch bestätigt wird.

Beim Austrocknen des Salzes durch Wärme schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser, dann wird es zu einem trocknen Pulver; bei gesteigerter Hitze wird dieses Pulver zähe, klebend, und schmilzt endlich zu einer grauen Flüssigkeit. Sobald die letzten Theile des schwimmenden Salzes geschmolzen sind, entfernt man dasselbe vom Feuer und lässt erstarren. Hierbei dehnt es sich bedeutend aus; die oberste bereits erstarrte Schicht wird von dem noch flüssigen Salze durchbrochen, und dieses dringt lavenartig, immer höher steigend, aus der Mitte aus, besonders schön bei mehr hohen als weiten Gefässen, wo es sich durch blosse Hebung der oberen Schicht Raum machen kann. Das Salz stellt in diesem Zustande eine atlasartig glänzende, zähe, blättrig krystallinische, wie Asbest biegsame, etwas graue Masse dar.

Durch den feurigen Fluss geht keine Spur Essigsäure verloren, wie theils die Analyse beweist, theils der Umstand, dass in einem geschlossenen Zimmer bei den Versuchen nicht der geringste Geruch wahrgenommen wurde.

Die Schmelzung des essigsauren Natrons ist leichter als die des doppelt schwefelsauren Kalis auszuführen, da sie in kupfernen, messingenen und eisernen Gefässen ausgeführt werden kann. Allein zu pharmaceutischen Zwecken ist sie ganz entbehrlich, da kein Essigsäurehydrat zu einer chemischen Analyse, sondern zu bestimmten medicinischen Zwecken dargestellt werden soll.

Wenn das geschmolzene und gepulverte essigsaure Natron mit concentrirter Schwefelsäure destillirt wird, so erhält man das Essigsäurehydrat oder den Eisessig. Diese Verbindung ist eine ganz bestimmte; 1 Atom (51) wasserleere Essigsäure, die als solche nicht frei dargestellt werden kann, verbindet sich mit 1 Atom (9) Wasser zu 60 Essigsäurehydrat.

Der Eisessig enthält demnach in 60 Theilen 51 Theile wasserleere Essigsäure. $\frac{51}{60}$ sind aber genau $\frac{85}{100}$. Die Pharmacopoe verlangt nun einen solchen

Radicalessig, der 84 bis 85 Procente der wasserleeren Säure enthalte.

Wenn das essigsaure Natron nicht bis zum feurigen Flusse gekommen ist, so wird es niemals gelingen, eine 85procentische Essigsäure zu erhalten, da es während des Schmelzens bis zum letzten Körnchen des festen Salzes immer noch Wasser verliert, was sowohl an Gewichtsverlust, als durch das beständige Blasenwerfen ersichtlich ist. Eben so wenig wird dies gelingen, wenn die Schwefelsäure, was immer der Fall, mehr als 1 Atom Wasser enthält.

Die Pharmacopoe macht ferner die Bedingung, das specif. Gewicht der Säure soll 1,058 bis 1,060 sein. Diese Angabe verdient eine nähere Beleuchtung. Bis jetzt hat man geglaubt, dass der Radicalessig bei einer mittleren Temperatur ein specif. Gewicht von 1,063 habe, und dass, von diesem Punkte an, ein Zusatz von Wasser das specif. Gewicht bis zu 1,079 erhöhe, von wo es bei noch grösserem Gehalte an Wasser wieder sinke.

Diese Angabe rührt bekanntlich von Mollérat (*Ann. de Chim. et Phys.* 68, 88) her, von wo sie in alle Lehrbücher der Chemie, unter anderen auch in das von Berzelius (3te Aufl. 2, 133) übergegangen ist. Auch bei meinen Versuchen über das specif. Gewicht der Essigsäure (*Annalen der Pharmacie*, 31, 284) konnte ich keine leichtere Säure als von 1,063 specif. Gewicht hervorbringen. Thompson bestimmt das specif. Gewicht der aus 1 Atom Säure und 1 Atom Wasser bestehenden Verbindung zu 1,06296, also ebenfalls so gut wie 1,063. Nur eine einzige Angabe weicht von dieser Zahl bedeutend ab, nämlich die von van der Toorn, welche in Erdmann's Journal für praktische Chemie, VI, 171, aus dem *Report of the fourth meeting of the british association*, S. 571 mitgetheilt ist. Sie bestimmt die Dichtigkeit einer Säure von 85,11 Procent Gehalt an wasserleerer Säure bei 59° Fahrenheit = 12° R. zu 1,057; die einer Säure von 85 Procent zu 1,0574; von 84 Procent zu 1,0603; von 83 zu 1,0626 und von 82 zu 1,0646. Offenbar hat der Angabe der Pharmacopoe diese Tabelle zu Grunde gelegen, und es erhellet daraus, dass das Essigsäurehydrat aller obigen Beobachter zwischen 82 und 83 Procent wasserleere Essigsäure enthalten habe.

Die Frage, ob das wirkliche einfache Hydrat ein specif. Gewicht von 1,057 oder von 1,063 habe, ist eine rein wissenschaftliche, und nicht mit jener zu verwechseln, ob man vom Pharmaceuten verlangen könne, eine so leichte Säure darzustellen. Ich bin geneigt, die erste Frage zu Gunsten der Tabelle von van der Toorn, die zweite entschieden mit Nein zu beantworten.

Welches ist denn das specifische Gewicht des reinen Essigsäurehydrates?

Diejenigen, welche über diesen Gegenstand gearbeitet haben, nahmen ge-

wöhnlich die stärkste von ihnen dargestellte Säure als das reine Hydrat an. Beweise, dass die als Hydrat angenommene Säure wirklich diese Zusammensetzung gehabt habe, finde ich nirgends. Selbst van der Toorn giebt keine Analysen an, wornach er die Zusammensetzung ermittelt habe. Das Frieren beweist auch nichts, da bekanntlich die gefrorenen Eisessige bei sehr ungleichen Temperaturen aufthauen, also noch ungleiche Mengen Wasser enthalten können. Es blieb mir nichts übrig, als selbst eine Reihe von Versuchen anzustellen, um den wirklichen Gehalt an wasserleerer Essigsäure zu ermitteln.

Ein Versuch, die Essigsäure mit kohlensaurem Baryt zu sättigen und das Filtrat mit Schwefelsäure zu fällen, gab ein zu geringes Resultat, offenbar wegen zu grosser Flüchtigkeit der Säure, welche mit dem kohlensauren Gase entwich. Aetzbaryt gab etwas mehr, aber noch immer viel zu wenig. Ein Versuch, die aus doppelt kohlensaurem Natron ausgetriebene Kohlensäure zu bestimmen, entsprach auch nicht seinem Zwecke. Die Resultate stimmten unter einander nicht genau, und erreichten nicht die wahrscheinliche Höhe des Gehaltes.

Da ich 12 Destillate vor mir hatte, deren Gehalt genau zu ermitteln, mir von grossem Interesse war, so versuchte ich meinen Zweck durch Titriren zu erreichen. Als Titirflüssigkeit wurde ein verdünntes Ammoniak genommen. Um denselben aber eine bestimmte Stärke zu geben, musste ich eine Normalsäure von bestimmtem Gehalte haben. Ich wählte dazu die krystallisirte Kleesäure. Dieselbe ist nach der Formel $C_2O_3 + 3 Aq = 63$ zusammengesetzt.

Wenn Kleesäure mit überschüssigem Manganhyperoxyd in Wechselwirkung tritt, bildet sie 2 Atome Kohlensäure. Aus 63 krystallisirter Kleesäure entstehen 44 Kohlensäure. Der Versuch wird in dem gewöhnlichen Apparate der Braunsteinanalyse gemacht. Die entweichende Kohlensäure wird durch concentrirte Schwefelsäure ausgetrocknet.

Bei einem desfallsigen Versuche wurden 4 Grm. krystallisirte Kleesäure mit überschüssigem Braunstein behandelt. Der Gewichtsverlust betrug 2,797 Grm.; der Berechnung nach beträgt er 2,793, also nicht mehr davon abweichend, als dies bei Analysen dieser Art vorkommen kann.

Man ersieht hieraus, dass die Kleesäure vollkommen ihrer Formel entspricht. Diese Bestimmtheit des Wassergehaltes eignet diese Säure ganz vorzüglich zur Basis der Alkali- und Acidimetrie. In Gmelin's Lehrbuch der Chemie (IV, 826) findet sich die Beobachtung Richter's verzeichnet, dass die ausgetrockneten Krystalle der Kleesäure an der Luft wieder ihren ganzen Wassergehalt anziehen. Diese Eigenschaft schützt vollkommen gegen jede Befürchtung eines allmäligen Eintrocknens.

Von dieser Kleesäure wurden genau 2 Grm. abgewogen und diese mit dem Probeammoniak abtitirt. In 3 ganz übereinstimmenden Versuchen wurden jedesmal 32,3 Cub. Cent. Ammoniak verbraucht, wo bei dem letzten Tropfen plötzlich die Farbe aus Violett in Blau umschlug.

Obige 2 Grm. krystallisirte Kleesäure (Atom = 63) entsprechen in wasserleerer Essigsäure (Atom = 51) 1,619 Gramm. Es deuten also 32,3 C. C. Ammoniak 1,619 Grm. wasserleere Essigsäure an, und zwar ganz genau mit derselben Schärfe, als die Kleesäure ihrer Formel entspricht. Es berechnet sich daraus der Werth eines Cub. Centimeters Ammoniak = 0,050124 Grm. wasserleerer Essigsäure, und indem man diese Zahl mit den 9 einfachen Zahlen multiplicirt, erhält man ein Täfelchen, mittelst dessen man durch Addition jede Zahl Cub. Cent. Ammoniak in wasserleere Essigsäure verwandelt.

Es wurden nun von den zwei letzten Versuchsreihen jedesmal zwei Cub. Cent. Essigsäure in einer Pipette abgefasst, mit Lackmustinctur geröthet und nun scharf autitirt. Das Gewicht der Essigsäure ergab sich, indem man das

sehr scharf bestimmte specif. Gewicht mit 2 multiplicirte. Man erfuhr so den Gehalt der Probe an wasserleerer Essigsäure, welcher durch eine Berechnung in Procente verwandelt wurde. Es ergaben sich nun folgende Resultate:

Erste Versuchsreihe.

Nummer.	Specif. Gewicht.	Verbrauchte Cub. Cent. Ammoniak.	Procente an wasserleerer Essigsäure.
1	1,064	35	82,440
2	1,060	35	82,750
3	1,0568	35,6	84,425
4	1,0605	35,3	83,365
5	1,0646	34,2	80,500
6	1,067	33,2	78,210

Zweite Versuchsreihe.

1	1,0627	35,1	82,770
2	1,0586	35,4	83,808
3	1,0575	35,7	84,600
4	1,0591	35,6	84,242
5	1,0625	35,5	83,730
6	1,0683	34,5	80,930

Aus dieser Tafel ergibt sich:

dass die übergehende Säure in der Mitte der Operation am stärksten ist, zu Anfang und Ende aber schwächer an Gehalt ist;

dass das specif. Gewicht gar kein praktisch festzuhaltendes Merkmal des Gehaltes ist;

dass bei 14° R. das specif. Gewicht des Essigsäurehydrats von 84,6 Procent wasserleerer Essigsäure 1,0575 ist.

Zu bemerken ist noch, dass in den ersten Versuchsreihen die erste und zweite Probe bei gleichem Verbrauch an Ammoniak dennoch verschiedenes specif. Gewicht zeigten. Dies rührt davon her, dass die Proben gemessen wurden, also nach dem specifischen Gewicht ungleiche Mengen angewandt wurden. Die zweite Probe war stärker von Gehalt, aber schwächer an specif. Gewicht, deshalb konnten doch gleiche Mengen Ammoniak verbraucht werden. Der Unterschied giebt sich in der vierten Columnne.

Nr. 3 der ersten Reihe zeigte bei einem kleinern specif. Gewichte einen etwas schwächern Gehalt als Nr. 3 der zweiten Reihe. Der Unterschied beträgt jedoch nur 0,175 Procent. Jeder, der sich mit solchen Versuchen abgegeben hat, wird die Schwierigkeit der Uebereinstimmung zu bemessen wissen, wenn es sich um Zehntel-Procente handelt. Ich ziehe es aber vor, die wirklichen Zahlen ohne Hehl zu geben.

Aus der ganzen Verhandlung ersieht man, dass bei der sorgfältigsten Bereitung nur kleine Mengen des Productes den Anforderungen der Pharmacopoe entsprechen, und dass, wenn man das ganze Product zusammengiesst, man niemals ein den Bedingungen der Pharmacopoe entsprechendes Präparat erhält. Wollte man den unter *Acetum concentratum* gegebenen Andeutungen folgen, und, da eine Unze 25procentischer Säure drei Drachmen kohlen-saures Kali sättigen soll, annehmen, dass eine 85procentische 3,4 mal so viel sättigen solle, so kommt man dabei ganz gut weg, da das erwähnte kohlen-saure Kali

10 Procent Wasser enthält. Allein dies ist auf der einen Seite nur eine Laxität der Redaction, und bei dem Eisessig eine ganz überflüssige Strenge. Da aber gar nicht angegeben ist, wie man ermitteln soll, dass der Eisessig 84—85 Procent wasserleere Essigsäure enthalte, so bin ich geneigt anzunehmen, dass eine solche Untersuchung gar nicht von den Bearbeitern der Pharmacopoe vorgenommen worden ist, und die Angaben nur auf das Zeugniß der Lehrbücher hingestellt worden sind.

Man kann vom Pharmaceuten nicht verlangen, dass er eine stärkere Säure darstelle, als analytische Chemiker zu ihren Versuchen erhielten und gebrauchten; erstlich ist es unmöglich, zweitens ganz überflüssig.

Wozu endlich diese Rigorosität? Eine Säure von 1,063 bis 1,069 specif. Gewicht löst Campher, ätherische Oele mit einer vollkommenen Leichtigkeit auf, sie riecht so unerträglich stechend und sauer, dass man eher über zu grosse Stärke klagen möchte; ihr Einathmen versetzt den Athem und presst Thränen in die Augen; es ist wirklich schmerzhaft.

Da also auch äusserlich kein Bedürfniss nach einer so grossen Stärke und einem so praktisch unerreichbaren specif. Gewichte ist, so glaube ich, die Pharmacopoe hätte das specif. Gewicht des *Acidum aceticum* richtiger zu 1,063 bis 1,068 oder gar 1,069 setzen sollen.

Bei dieser Gelegenheit ist es am rechten Platze, anzuführen, dass das specif. Gewicht allein kein Kriterium für die Stärke der Säure abgibt, weil bis zu einem gewissen Punkte ein Gehalt von Wasser das specif. Gewicht vermehrt, jenseits desselben aber wieder vermindert. So zeigt die Tabelle von van der Toorn das höchste specif. Gewicht zu 1,0766 bei einer Säure von 67, 68 und 69 Procent wasserleerer Säure. Mollerat giebt das höchste specif. Gewicht von 1,0791 für eine Säure, die 110 Theile wasserfreie Essigsäure und 32,5 Wasser enthielte, also $\frac{100}{142,5} = 77$ Procent wasserleere Essigsäure enthielte. Diese Angabe weicht von der van der Toorn's bedeutend ab, zeigt aber jedenfalls das Factum eines steigenden specif. Gewichtes bei einem gewissen Wassergehalte.

Wollte man das specif. Gewicht graphisch darstellen, so würde seine Linie eine Curve darstellen, die eine höchste Spitze hätte. Fängt die Linie mit 1 oder dem specif. Gewichte des Wassers an, so wird sie den Gipfel des Berges bei 1,0766 erreichen, und von da an wieder bis auf 1,000 sinken. Das specif. Gewicht des *Acidum aceticum* von 1,058 bis 1,060 ist also über dem Berge gemeint, da alle Zahlen von 1,057 bis 1,0766 zweimal in der Tabelle vorkommen müssen.

Vor dem Berge bedeutet 1,058 eine Essigsäure von 38 Procent wasserleerer Säure, und 1,06 eine von 40 Procent nach der Tabelle von van der Toorn.

Der Bereitung nach kann man jedoch niemals zweifelhaft sein, ob die eine oder die andere Säure gemeint sei, und sollte ein solcher Zweifel dennoch einmal Platz greifen können, so muss die Gefrierbarkeit der Säure oder eine Analyse die Entscheidung geben. Ich habe auch noch den Verdacht, dass in den Bestimmungen des specif. Gewichts der Essigsäure, unbewusst den Beobachtern, bedeutende Fehler eingelaufen sind. Die Essigsäure dehnt sich durch Wärme sehr stark aus, und während man operirt, erwärmen sich die Flüssigkeiten durch die Nähe des Körpers und die Berührungen der Hand. Ich habe zur Feststellung dieser Thatsache die stärkste Essigsäure von 84,6 Procent Gehalt an wasserleerer Säure in dem Keller erkaltet und dann allmählig erwärmend die specif. Gewichte bei den einzelnen Temperaturen bestimmt. Das Resultat war folgendes:

Eisessig von 1,0575 specif. Gewicht bei 14° R. (17½° C.) wog bei

10° R. 1,063

11° R. 1,061

12° R. 1,060

13° R. 1,059

14° R. 1,0575

15° R. 1,0565

16° R. 1,0555

17° R. 1,054

18° R. 1,0525

19° R. 1,0512

20° R. 1,0498

21° R. 1,048

Wir haben also hier von 10—21° R. die specif. Gewichte von 1,063 bis 1,048, eine Grösse der Bewegung, die bei officinellen Flüssigkeiten nur das Chloroform und der Schwefeläther haben.

Die Essigsäure der Pharmacopoe, oder das Essigsäurehydrat ($C_4H_3O_2 + HO$) ist eine wasserklare, sehr bewegliche Flüssigkeit. Ihre Dämpfe lassen sich entzünden und brennen mit blauer Farbe, fast wie Weingeist. Sie muss vollkommen flüchtig sein. Sie raucht an feuchter Luft. Ihr Geruch ist stechend und sehr stark, aber frei von brenzlichem und schwefligem Beigeruch. Sie darf weder Schwefelsäure noch Salzsäure enthalten, welche in der verdünnten Säure durch Baryt- oder Silbersalze entdeckt werden. Schweflige Säure kann durch concentrirtes und klares Schwefelwasserstoffwasser entdeckt werden, mit dem sie, besonders bei einiger Erwärmung, eine milchige Trübung hervorbringt. Setzt man etwas Chlorwasser hinzu, so verwandelt sich die schweflige Säure in Schwefelsäure und lässt sich nun durch Barytsalze entdecken. Durch den Geruch allein kann man sie, wenn sie nicht in sehr grossem Maasse vorhanden ist, nicht bestimmt erkennen, da die Essigsäure einen starken, stechenden, der schwefligen Säure sehr ähnlichen Geruch besitzt.

In früheren Zeiten wurde die starke Essigsäure durch trockne Destillation vom krystallisirten essigsauren Kupferoxyd bereitet. Diese schlechte Methode ist noch in dem Pariser Codex von 1837 aufgenommen. Zuerst geht viel Wasser über, welches man abnimmt, dann eine verdünnte Essigsäure, zuletzt eine starke mit Aceton gemengte und mit Kupfersalz verunreinigte. Das Product der ersten Destillation ist immer grün von mit übergegangenem Kupfersalz gefärbt, und muss rectificirt werden. Die Säure ist um so stärker, je später gegen das Ende sie aufgefangen. Viel besser als aus dem Kupfersalze kann die Säure aus vollkommen getrocknetem Bleizucker mit concentrirter Schwefelsäure und einmaliger Rectification mit Bleihyperoxyd erhalten werden.

Acidum aceticum. Rp. Natri acetici crudi crystallisati Unc. viginti, fac exsiccare in catino ferreo leni igni inter assiduum triturationem donec sal in pulverem aequabilem dilapsum fuerit, quem in cucurbitam collo humili instructamingere. Affunde Acidi sulphurici crudi Uncias duodecim, tum cito impone, ope suberis antea adaptati, tubum vitreum pollicis dimidii diametri, extra suberem repentine curvum, et angulo obliquo descendentem. Crus descendens tubi vitrei pedem circa et dimidium longum in lagenam, externe aqua frigida circumdata frigefactam, ingere. Suber externe fasciis chartaceis vel luto conglutinetur. Fiat destillatio ex balneo arenae leni igni ad siccum, rejectis uncis duabus ultimis prodeuntibus.

Acidum aceticum aromaticum. Aromatische Essigsäure.

Nimm: Nelkenöl eine Drachme,
 Lavendelöl,
 Citronenöl, von jedem zwei Scrupel,
 Bergamottöl,
 Thymianöl, von jedem einen Scrupel,
 Zimmtöl zehn Tropfen,

löse sie in

einer Unze Essigsäure.

Es soll eine klare Flüssigkeit von gelbbraunlicher Farbe sein.

Die Essigsäure löst ätherische Oele auf, wenn sie eine bedeutende Stärke hat. Sie löst um so weniger davon auf, als sie mehr Wasser enthält. Die vorstehende Vorschrift ist unverändert aus der 5ten Auflage der Pharmacopoe herübergenommen. Letztere enthält ausserdem noch ein *Acetum aromaticum camphoratum* von folgender Zusammensetzung: Campher eine halbe Drachme, Nelkenöl 20 Tropfen, Citronenöl 10 Tropfen in 4 Unzen *Acidum aceticum* gelöst. Beide Mittel sind Analeptica, die im Ganzen selten gebraucht werden. Ein weit angenehmeres Mittel dieser Art besteht aus gleichen Theilen Essigäther und Essigsäure mit einigen Tropfen Nelkenöl versetzt. Es ist das angenehmste und belebendste Riechmittel, was man zusammensetzen kann.

Acidum benzoicum. Benzoesäure. Benzoeblumen.

Nimm: Gröblich gepulverte Benzoe ein Pfund, streue sie gleichmässig auf den flachen Boden eines runden eisernen Grapens, der acht bis neun Zoll Durchmesser und einen bis zwei Zoll hohe Wände hat. Ueber den Rand des Grapens breite ein lockeres Filtrirpapier aus, dessen Ränder ausserhalb des Grapens mit Stärkekleister angeklebt werden. Ueber den Grapen klebe einen Cylinder oder Kegel von sehr dichtem Papier ohne alle Oeffnung mit Stärkekleister fest, und binde die Ränder mit Bindfaden an. Den so zubereiteten Grapen setze auf eine eiserne Platte, die mit einer Sandschicht bestreut ist, und zünde unter der Platte ein leichtes Feuer an, was vier bis sechs Stunden zu unterhalten ist. Wenn der Apparat erkaltet ist, so kehre ihn um, löse den Bindfaden ab, und nimm den papiernen Cylinder ab, in welchem sich die Benzoesäure findet, die in einem wohlverschlossenen Glase zu bewahren ist.

Es sollen weisse, fast durchsichtige Krystalle sein, von seidenartigem Glanze und angenehmem Benzoegeruche.

Ich spreche den Verfassern der neuen Pharmacopoe meinen Dank dafür aus, dass sie mir die Ehre angethan, diese Vorschrift unverändert aus meiner *Pharmacopoea universalis* (Bd. II, S. 432) zu entnehmen. Sie haben dadurch zu-

gleich der Heilkunst einen Dienst erwiesen, indem sie an die Stelle eines durch chemische Kunst unbrauchbar gewordenen Heilmittels ein heilkräftiges gestellt haben. Die reine Benzoesäure übt keine Art von Wirkung auf den Organismus aus, als dass sie Hippursäure in den Harn bringt. Bei den desfallsigen Versuchen ist sie unzenweise ohne alle Wirkung und Unbehaglichkeit genommen und wieder entleert worden. Nur mit einer gewissen Menge des bei der Destillation gebildeten ätherischen Oeles gemischt, wirkt sie als kräftiges Expectorans, und leistet dem Arzt diejenige Hülfe, die er bei dem im Todeskampfe Ringenden davon erwartet.

Sehr anzuerkennen ist ebenfalls, dass in der Pharmacopoe die Vorschrift zu reiner Benzoesäure, welche in das chemische und analytische Laboratorium gehört, ganz unterdrückt ist.

Die angegebene Bereitungsart bezweckt, eine mit gleichbleibenden Mengen des ätherischen Oeles versehene Benzoesäure darzustellen. Die ältere Methode, welche darin bestand, aus einem Tiegel die Benzoesäure in eine lange Papiertute oder Röhre zu sublimiren, entsprach in vieler Beziehung ihrem Zwecke nicht. Die Höhe des Tiegels veranlasste, dass im unteren Theile trockene Destillation stattfand, ehe im obern die Benzoesäure verflüchtigt wurde. Die im unteren Theile verflüchtigten Dämpfe der Benzoesäure verdichteten sich wieder in der kälteren Masse des Harzes im oberen Theile. Die sublimirte Säure haftete schwach an den senkrechten Wänden der Tute und fiel wieder in den Tiegel zurück. Die Papiertute bot nicht genug Raum zur Abkühlung und Verdichtung der Säure dar; sie stand selbst im heissen Luftzuge des Feuers, wurde heiss und liess die Dämpfe der Säure durch ihre Poren entweichen. In der That war auch das Product sehr wenig, und mit vielen, in dem Benzoecharze gar nicht enthaltenen, sondern durch trockene Destillation erzeugten stinkenden Oelen verunreinigt.

Um diesen Uebelständen entgegen zu treten, wurden die Anordnungen des in der Vorschrift enthaltenen Apparates getroffen.

In einem weiten und flachen Gefässe liegt das Benzoecharz in gleichmässiger geringer Höhe ausgebreitet. Die gebildeten Dämpfe der Säure können leicht durch die Masse durchbrechen. Das über dem Grapen ausgespannte Löschpapier giebt der sublimirten Säure eine Unterstützung, dass sie nicht in die flüssige Masse zurückfallen kann, und nimmt zugleich das Uebermaass der öligen Bestandtheile auf. Die unter dem Sublimirgefässe angebrachte breite Eisenplatte lenkte die heisse Luft des Feuers seitlich ab, und hält sie von dem papiernen Hute entfernt. Dieser, aus dichtem Papier geformt, bietet zur Abkühlung grosse Wände dar, stellt den Dämpfen eine ziemlich undurchdringliche Wand entgegen, und bietet den genügenden Raum zur lockeren Absetzung der krystallinischen Säure dar.

Die Zusammenstellung des ganzen Apparates geht aus der untenstehenden Fig. 1 (s. f. S.) hervor.

Bei lebhafter Feuerung können nichts desto weniger noch Benzoesäuredämpfe durch das dicke Papier dringen, und ich habe aus diesem Grunde noch eine andere Anordnung des Apparates versucht, die mich mehr befriedigte. Unmittelbar auf den Sublimirgrapen setzte ich einen weiten Trichter aus Weissblech, welcher mit seiner weiten Oeffnung den Grapen genau schloss. Die Fugen wurden mit Papier überklebt. Auf die nach oben gerichtete Oeffnung des Trichters, welche die Weite eines Infundirbüchsenloches hat und nur einen Zoll hoch zu sein braucht, wird mit einem genau darüber passenden Loche eine Schachtel aus Pappe oder ein hölzerner Kasten gesetzt, welcher innen mit Glanzpapier ausgeklebt ist.

Der Durchschnitt dieses Apparates ist in Fig. 2 (s. f. S.) abgebildet.

Die durch die weite Oeffnung in *a* gedrunghenen Dämpfe der Säure verbreiten sich in dem hölzernen Kasten, kühlen sich ab und fallen auf den Boden des-

Fig. 1.

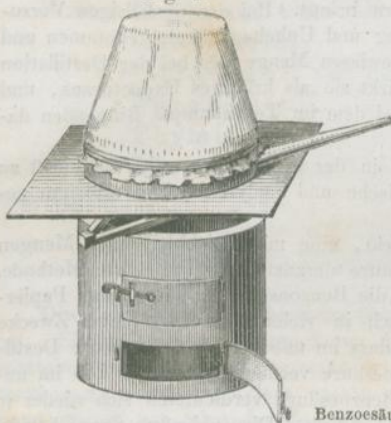
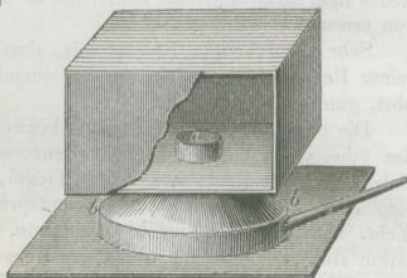


Fig. 2.



Benzoesäuresublimation.

selben seitlich der Oeffnung herunter. In diesem Kasten sind sie gegen Erwärmung und Verflüchtigung geschützt, weil der leere, von wechselnder Luft bespülte Raum *b* die Erwärmung des Bodens des Kastens unmöglich macht. Damit nichts in das Destillationsgefäss zurückfalle, kann man die Oeffnung *a* mit lockerem Tüll überspannen. Die grösste Schwierigkeit bleibt immer, die gebildeten Dämpfe schnell an einen Ort hinzuführen, wo sie sich ruhig abkühlen können, und wo sie keiner neuen Einwirkung der Wärme ausgesetzt sind. Sie schmelzen sonst zu einem dünnen Liquidum zusammen, und lassen sich nicht mehr von den Wänden entfernen, wenigstens nicht in einer brauchbaren Gestalt. Bei beiden beschriebenen Apparaten stagniren die Dämpfe allerdings etwas in dem unteren Raume. Wittstock hat diesem Umstande seine Aufmerksamkeit geschenkt, und den Apparat verbessert, wie man aus der sehr bedeutenden Ausbeute ersieht. Seiner Gewohnheit nach hat Wittstock hierüber nichts veröffentlicht, und es liegt uns deshalb nichts vor, als eine Beschreibung des Apparates von Matekowitz im Archiv der Pharm. Bd. 66, S. 276, welche noch manches dunkel lässt. Nach dieser Beschreibung hat Wittstock seine Verbesserung an der ersten Modification meines Apparates Fig. 4 angebracht. Sein verbesserter Apparat besteht aus einem runden Pappkasten mit flachem Deckel. Zu beiden Seiten des Kastens befinden sich gegenüber Glasscheiben. In die beiden 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll von einander entfernten Böden sind genau übereinander runde Oeffnungen von 4—5 Zoll Durchmesser eingeschnitten. Im Innern des Kastens hängt an Schnüren ein Deckel, der etwas grösser ist als die Oeffnungen, etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hoch über der oberen. Zwischen beiden Böden sind an den Seiten Löcher angebracht, welche mit Korken verschlossen werden können, um die Luft durchströmen zu lassen, und auf diese Weise eine Abkühlung des oberen Bodens zu bewirken, auf welchem sich viel Säure ansammelt. Im Deckel befinden sich ebenfalls zwei solche Oeffnungen, welche geschlossen bleiben, bis keine Säure mehr sublimirt, was man durch die Scheiben wahrnehmen und bei Oeffnung eines Loches im Deckel riechen kann. Man klebt den Apparat mittelst eines vorstehenden Randes von Pappdeckel auf den flachen Grapen, worin sich die gröblich gepulverte Benzoe befindet und giebt anfangs gelindes Feuer, welches man allmählig steigert. Ist die Operation beendigt, so nimmt man auch die Korke von den Oeffnungen im Deckel, um durch die Luftströmung eine raschere Abkühlung zu bewirken.

Hierbei ist nun nicht klar, was die seitlichen Löcher nutzen sollen, wenn die oberen verschlossen sind. Es kann sich kein Luftzug bilden, und es kann aus den seitlichen Oeffnungen nur Benzoesäuredampf entweichen. Wenn aber die Operation beendigt ist, so hat der Zug keinen Zweck mehr, denn ob man den Apparat einige Minuten früher oder später auseinander nehme, ist gleichgültig. Wollte man während der Operation beide Oeffnungen frei machen, so würde allerdings ein Luftzug entstehen, so dass viel Benzoesäure entweichen müsste. Die Bereitung der Benzoesäure ist eine von jenen Operationen, welche jedesmal ein anderes Gesicht haben. Entweder ist das Harz von anderer Beschaffenheit, oder die Hitze ist verschieden. Einmal glaubt man dieses, ein andermal jenes zu beobachten. Es hängt gar zu viel von der Leitung des Feuers dabei ab. Im Ganzen kann ich an Wittstock's Apparat gegen den zweiten von mir angegebenen keinen grossen Unterschied bemerken. Der obere Kasten ist bei mir noch vollständiger gegen Ueberhitzung geschützt als bei Wittstock, und das Loch in der Mitte ist bei beiden gleich. Würde man in dem Deckel des Grapens bei c in Fig. 2 einige Oeffnungen, so wie in dem Deckel des Kastens anbringen, so wären doch alle Theile daran, die auch bei Wittstock's Apparat sind. Ueberhaupt aber kommt es nicht darauf an, dass einzelne Beobachter in einzelnen Fällen von ausgesuchtem Harze grosse Ausbeuten erhalten haben, sondern darauf, die Umstände festzuhalten, welche in allen Fällen ein vollständiges Gelingen sichern. Das ist nun leider in den wenigsten Fällen geschehen, und deshalb wird selten aus den Mittheilungen ein dauernder Nutzen erlangt*).

Die durch Sublimation erhaltene Säure ist häufig im Anfang blendend weiss,

*) Im Archiv der Pharmacie, Bd. 63, S. 143 theilt ein gewisser Herr Bohm Bemerkungen über Bereitung der Benzoesäure mit. Dabei sagt er, das Harz hätte bei 20—22° R. zu schmelzen angefangen, sei bei 40° R. vollkommen geschmolzen gewesen, habe sich aufgebläht, und bei 45° R. habe die Sublimation angefangen. Dies übersteigt nun jeden Begriff von Fahrlässigkeit bei Anstellung von Versuchen und bei Redactionsgeschäften. So etwas geht unbemerkt hin.

Ein Benzoeharz, was bei 22° R. schmilzt, ist ja noch dünnflüssiger als Butter, und müsste, da die Blutwärme 28½° R. beträgt, in der Hand geschmolzen werden können. Ich frage Jeden, der einmal Benzoe in der Hand hatte, ob ihm so etwas begegnet wäre. Die Benzoe wird auf den Materialstuben häufig 23—24° R. warm, es ist aber doch noch Niemand Benzoe im Kasten zusammengeflossen. Das Aufblähen bei 45° R. zeigt nun deutlich an, dass Alles von Bohm Gesagte baar gelogen ist. Aufblähen kann nur bei innerer Verdampfung stattfinden, und diese nur, wenn eine Flüssigkeit den Siedepunkt erreicht hat. Welche Flüssigkeit in der Benzoe soll denn unter 45° R. kochen und sich nicht bei jeder Temperatur verflüchtigen. Warum giebt Hr. Bohm nicht an, in welcher Art er diese Thatsachen ermittelt hat. Ich stelle diesen Dingen folgende Erfahrung entgegen. Eine sehr schöne *Benzoe amygdaloides* wurde in eine Glasröhre gebracht, diese in Wasser getaucht, ein Thermometer hineingestellt und nun das Wasser erhitzt. Bei 56° R. (70° C.) zeigte sich das erste Zusammenbacken des Harzes, bei 71,2° R. (89° C.) klebte es am Glase an, und 5 Minuten lang im kochenden Wasser erhitzt, kam es nicht zum dünnen Schmelzen, sondern floss noch nicht, wenn man die Röhre umkehrte. Es wurde nun in's Oelbad übergegangen. Bei 96° R. (120° C.) zeigte sich Aufblähen und Wasser schlug sich in der Röhre an. Wegen der Cohäsion des Harzes muss das Aufblähen erst über dem Siedepunkt des Wassers stattfinden. Bis 144° R. (180° C.) dauerte immer das Aufblähen und die Wasserentwicklung. Sobald sich die Röhre abkühlte, sanken die Blasen zusammen und man erkannte die Holzspänchen in dem zähen Harze schwimmend. Benzoesäure schmilzt nicht im Wasserbade, und man kann die reine Säure, geschweige denn die im Harz eingeschlossene, nicht aus dem Wasserbad sublimiren. Ebensowenig ist Benzoeharz sublimirbar, wie Bohm meint. Was bei starker Hitze oben anhängt, ist der Rückstand eines durch trockene Destillation gebildeten Benzoetheeres.

nimmt aber mit der Zeit eine gelbliche Färbung an und kann ohne einen Verlust ihrer besten Eigenschaften nicht ferner gereinigt werden. Es haben deshalb die Verfahrensarten, durch chemische Agentien, wie Salpetersäure, Schwefelsäure Chlor, den Geruch der sublimirten Benzoesäure zu zerstören, für den Pharmaceuten gar keinen Werth, indem sie dessen Zwecke geradezu entgegen sind.

Das zweimal der Sublimation ausgesetzte und ganz schwarz gebrannte Harz enthält immer noch Benzoesäure. Wenn es mit Aetzkalk gekocht und das eingedickte Filtrat mit Salzsäure versetzt wird, entsteht noch ein dicker Absatz von ausgeschiedener Benzoesäure. Diese ist blendend weiss, und riecht angenehm nach Benzoe.

Die Benzoesäure kann auch auf nassem Wege aus der Benzoe ausgezogen werden, und zwar erhält man auf diese Weise eine grössere Menge des Productes, aber, wie gesagt, von geringerem arzneilichem Werthe. Die beste Methode, die Benzoesäure auf nassem Wege aus dem Harze zu ziehen, ist die älteste von Scheele angegebene, wornach die Säure mit Kalk gebunden wird. Nach angestellten Versuchen habe ich folgende Verfahrensart als zweckmässig gefunden, und in der *Pharmacopoea universalis* aufgenommen.

1 Unze gebrannten Kalk werde mit 4 bis 6 Unzen heissen Wassers in eine zarte Kalkmilch verwandelt. Dieser werden 4 Unzen feingepulvertes Benzoeharz und 30 Unzen Wasser zugefügt, und das Ganze eine halbe Stunde lang unter beständigem Rühren gekocht, dann durch Leinwand colirt. Der Rest auf dem Colatorium wird noch einmal mit 20 Unzen gekocht und colirt, und zum drittenmale mit 10 Unzen.

Die vereinigten klaren Flüssigkeiten sollen auf den vierten Theil ihres Volums eingedampft und dann bis zum Eintreten eines deutlich sauren Geschmacks mit Salzsäure versetzt werden. Nach vollkommenem Erkalten der Flüssigkeit über Nacht sollen die Krystalle oder Nadelchen auf einem Leinentuch gesammelt, leicht mit kaltem Wasser abgespritzt und ausgepresst, dann in destillirtem Wasser gelöst und durch Erkalten krystallisirt werden. Fügt man die niederschlagende Säure zu einer concentrirten und kalten Lösung des benzoesauren Salzes, so fällt die Säure sogleich als ein weisses Pulver nieder. Ist aber die Lösung des benzoesauren Salzes verdünnt und warm, so kann, je nach der Verdünnung und Erwärmung, die ganze Menge der Benzoesäure oder ein Theil derselben in Auflösung bleiben.

Im ersten Falle entstehen durch Abkühlung die grössten Krystalle, und zwar um so grösser, je dünner die Flüssigkeit ist, und je langsamer sie erkaltet, weil alsdann weniger, aber grössere Krystallplatten entstehen. Wird aber schon beim Zusetzen der Säure trotz Wärme und Verdünnung ein Theil Benzoesäure gefällt, so sind schon viele Anfänge von Krystallen vorhanden, die nachher gleichmässig wachsen, und deshalb nicht so gross werden können wie im erstgenannten Falle.

Zur Darstellung einer reinen Benzoesäure auf nassem Wege ist der Kalk jeder anderen Base vorzuziehen, weil er sich mit den harzartigen Bestandtheilen zu unlöslichen Verbindungen vereinigt, weil er durch seine Unlöslichkeit und Zwischenlagerung das Zusammenbacken des Benzoe pulvers in der Hitze verhindert, und weil ein Ueberschuss sich in der Lösung in einem sehr geringen Verhältniss löst, also im Filtrat wenig Säure zu seiner Sättigung erfordert.

Dennoch bleibt es auch auf diesem Wege immer sehr schwierig, die Benzoesäure ganz auszuziehen. Bei einem Versuche, der mit 48 Unzen Benzoe angestellt wurde, enthielt die fünfte und sechste Abkochung noch bedeutende Mengen Säure. Selbst durch acht Abkochungen war das Harz nicht erschöpft. Die Flüssigkeiten wurden mit jeder späteren Abkochung brauner und enthielten mehr Harz, aber auch immer noch Säure.

Man hat sich früher häufig des kohlensauren Natrons zum Ausziehen der

Benzoessäure bedient, und namentlich ist diese Vorschrift noch in der 5ten Auflage der Preussischen Pharmacopoe enthalten. Allein sie bietet gar keine Vortheile dar, sondern im Gegentheile viele Unannehmlichkeiten, indem die gepulverte Benzoe in der klaren Auflösung durch Erhitzen zusammenbackt. Ohne Siedhitze ist aber ein Aufschliessen des Harzes nicht möglich. Das Natron löst ferner einen grossen Theil des Harzes auf, der mit durch das Colatorium geht, und sich beim Erkalten in zähen Massen ausscheidet, und endlich läuft bei säurearmer Benzoe die ganze Masse des überschüssigen kohlensauren Natrons mit durch, und muss vor der Fällung mit Säure neutralisirt werden.

Um durchaus alle Säure zu gewinnen, da selbst beim Kochen mit Kalk und Natron etwas in den feinsten Körnchen des Harzes zurückbleibt, hat Stoltze empfohlen, erst das Harz in Weingeist zu lösen und dazu eine mit Weingeist versetzte Lösung von kohlensaurem Natron zu setzen, dann den Weingeist durch Destillation abzuziehen, und aus der wässerigen, vom Harze getrennten Lösung des benzoesauren Natrons die Säure mit verdünnter Schwefelsäure zu fällen. Diese Methode giebt allerdings die grösste Ausbeute an Säure, aber auch mit Aufopferung von Zeit, Mühe und Substanz, so dass sie in öconomischer Beziehung selbst hinter der Scheele'schen Methode mit Kalk steht. Sie ist insofern interessant, als man mittelst derselben den ganzen Gehalt der Benzoe an Säure kennen lernen kann, für pharmaceutische Zwecke eignet sie sich aus den obigen Gründen nicht.

Da bei der Sublimation immer weniger Benzoessäure, als auf dem nassen Wege, erhalten wird, so ist zu vermuthen, dass selbst bei der grössten Vorsicht ein Theil Benzoessäure entweder zerstört oder von dem immer dicker werdenden Harze eingeschlossen und zurückgehalten werde. Ich habe deshalb versucht, die Methode des nassen Weges mit der Sublimation zu vereinigen, in der Art, dass ich erst mit Kalk die Benzoe kochte und die Säure nach obiger Methode niederschlug und auspresste, die ausgepressten trockenen Kuchen mit $\frac{1}{6}$ frischer Benzoe in dem beschriebenen Apparate unsublimirte.

Das Product war blendend weiss, sehr reichlich an Menge, und noch genügend nach Benzocöl. Dieses Präparat gefiel dem pharmaceutischen Visiteur besser, mir aber gefiel das etwas gelbliche und in geringerer Menge erhaltene besser, weil es seinem Zwecke mehr entsprach.

Die pharmaceutische Benzoessäure stellt ein lockeres Gewebe atlasglänzender Blättchen und Schüppchen von starkem Geruche dar. Sie ist fast farblos oder schwach gelblich gefärbt, stechend von Geschmack, mit süslichem Nachgeschmack, verursacht ein Brennen und Kratzen im Schlunde, röthet schwach Lackmus, schmilzt bei 120° R. (150° C.), wobei sie sich schon bei Luftzutritt verflüchtigt; etwas darüber erhitzt, sublimirt sie reichlich, im Dunkeln unter Lichterscheinung. Sie lässt sich beim Sieden mit einer Flamme entzünden, und brennt mit leuchtender, russender Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Die chemisch reine Säure ist farblos und geruchlos, wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure und durch Chlor nicht verändert, durch rauchende Salpetersäure hingegen in eine gelbe harzähnliche Masse verwandelt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und ist durch Wasser daraus fällbar. Sie löst sich in 200 Theilen kalten und 25 Theilen kochenden Wassers, und verflüchtigt sich reichlich mit den Wasserdämpfen, selbst noch unter der Siedhitze. Man kann deshalb verdünnte Lösungen der Säure nicht durch Eindampfen concentriren, ohne vorher der Säure durch Bindung an eine Base ihre Flüchtigkeit genommen zu haben.

Die Erklärung der obigen Vorgänge ist folgende: Die Benzoessäure ist fertig in dem Benzoecharze enthalten, also ein Product des Lebensprocesses der Pflanze. Durch Sublimation wird sie als der flüchtigste Theil des Harzes zuerst verflücht-

tigt, und erst später folgen ölige Theile, theils schon im Harze vorhanden, theils auch durch die Hitze gebildet, die das anfangs farblose Sublimat mit gelblicher Farbe tingiren, und ihm seinen eigenthümlichen Geruch verleihen. Unterbricht man die Sublimation vor ihrer gänzlichen Vollendung, so findet man in dem Papierhute ganz farblose, seidenglänzende Krystallblättchen von sehr angenehmem Vanillengeruch. Erst gegen Ende der Sublimation treten die riechenden und gefärbten Oele in grösserer Menge auf.

Die Bereitung der Benzoesäure auf nassem Wege gründet sich auf die grössere Acidität der Benzoesäure im Vergleich zur Kohlensäure, wodurch sie die Kohlensäure der kohlensauen Alkalien austreiben kann. Die Benzoesäure ist im Allgemeinen eine schwache Säure, jedoch noch stärker als Kohlensäure. Unter Anwendung von Siedhitze ist sie im Stande, die Kohlensäure auszutreiben, daher das Kochen des Gemenges. Bei Anwendung von Kalkhydrat verbindet sich die Kalkerde direct mit der durch das Pulvern blossgelegten und durch das Kochen gelösten Säure zu einem im Wasser löslichen Salze.

Durch Filtriren oder Coliren wird diese Lösung von dem entweder ungelösten Harze oder seiner Verbindung mit Kalk und dem überschüssigen Kalkhydrat getrennt. Alle Mineralsäuren sind stärkere Säuren als die Benzoesäure; letztere wird deshalb durch erstere aus ihren Salzen ausgeschieden. In Freiheit gesetzt, zeigt sie sich in ihrer natürlichen Gestalt, fällt entweder aus der kalten concentrirten Lösung als Pulver nieder, oder aus der heissen krystallisirt sie beim Erkalten allmählig heraus. Das benzoesaure Natron kann man mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzen, den benzoesauren Kalk aber nur mit Salzsäure, indem durch Schwefelsäure zugleich Gyps gefällt werden würde.

Man prüft die Benzoesäure in der folgenden Art. Selbstbereitete, nach der Vorschrift der Pharmacopoe dargestellte, kann mit keinen fremden Stoffen verunreinigt sein. Bei einem Mittel von so grosser medicinischer Wirksamkeit, von dem der Arzt in den wenigen Fällen des Gebrauchs augenblickliche Hülfe verlangt, soll nur die höchste Güte ohne alle Nebenrückichten maassgebend sein. Es darf deshalb auch nur selbstbereitete, die mit den richtigen äusseren Eigenschaften begabt ist, angewendet werden.

Die Prüfung der auf nassem Wege bereiteten konnte demnach ganz füglich hier wegleiben. Jedoch wollen wir der Vollständigkeit wegen einige der möglichen Verunreinigungen genauer betrachten.

Die Benzoesäure muss vollkommen flüchtig sein, ohne einen kohligen Rest oder Aschenbestandtheile zu hinterlassen. Im ersten Falle könnte sie Hippursäure, im letzten unausgewaschene Bestandtheile von der Bereitung her enthalten.

Man löse einen kleinen Theil in warmem Wasser und setze einige Tropfen Salpetersäure zu. Diese Lösung wird mit salpetersaurem Silberoxyd auf Salzsäure, mit salzsaurem Baryt auf Schwefelsäure, mit Ammoniak und kleeaurem Kali auf Kalk geprüft. In allen drei Fällen dürfen keine Niederschläge oder Trübungen entstehen. Für die in der Officine zu gebrauchende Säure kann jedoch niemals von diesen Reactionen Gebrauch gemacht werden, weil diese Verunreinigungen bei eigner und richtiger Bereitung ganz unmöglich sind.

Die Benzoesäure ist in chemischer Beziehung von einer ganz besondern Wichtigkeit, denn ihre genaue Untersuchung durch Liebig und Wöhler gab Veranlassung zu der Entdeckung der ternären Radicale.

Ein Radical nennt man in der organischen Chemie dasjenige, was in der unorganischen ein Element heisst, d. h. ein zusammengesetzter Körper, der mit Beibehaltung seiner Eigenschaften verschiedene Verbindungen eingeht, und häufig wieder unverändert aus denselben dargestellt werden kann. Ein Radical ist also, wenn man will, ein zusammengesetztes Element. Dass ein unorganisches Element, ein chemisch einfacher Körper, seine Eigenschaften durch Verbindungen

nicht ändere, liegt in seinem Begriffe, der allerdings aus der Erfahrung abgeleitet ist. Dass aber ein zusammengesetzter Körper sich ebenso verhalten könne, ist eine Entdeckung der Wissenschaft. In der Benzoessäure, welche die Zusammensetzung von $C_{14}H_5O_3$ hat, und deren Atom also $14 \cdot 6 + 5 + 3 \cdot 8 = 84 + 5 + 24 = 113$ wiegt, wird ein Radical angenommen, welches 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als die Säure, also die Formel $C_{14}H_5O_2$. Man nennt es Benzoyl (von Benzoe und *ὀλη*, Wald, Stoff, Materie). Es ist noch nicht gelungen, dasselbe isolirt darzustellen, und ob dies je gelingen werde, steht dahin. Sicher ist nur, dass ein Theil des Sauerstoffs durch seine Pairs Schwefel, Chlor, Jod, Brom, Cyan vertreten werden kann, ein anderer aber nicht. Die Existenz des Benzoyls, wird auf inductive Weise begründet, nämlich durch die Existenz einer Reihe von Verbindungen mit Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, Schwefel, Cyan, in denen allen ein Körper von der Zusammensetzung des Benzoyls enthalten ist. Von allen diesen Verbindungen kommt nur die Benzoessäure in der Natur fertig gebildet vor. Der Benzoylwasserstoff oder das flüchtige Bittermandelöl wird bei Destillation bitterer Mandeln mit Wasser erhalten. Von diesem wusste man, dass es durch Oxydation an der Luft in Benzoessäure sich verwandelt. Der Zusammenhang dieser Erscheinung ist durch die Analyse festgestellt. Der Benzoylwasserstoff verliert 2 Atome Wassertoff, die sich mit 1 Atom Sauerstoff der Luft zu Wasser verbinden, gleichzeitig verbindet sich aber das Benzoyl mit einem ferneren Atom Sauerstoff zu Benzoessäure. Wenn dieses zweite Atom nicht vorhanden wäre, so würde auch das erste nicht im Stande sein, die 2 Atome Wasserstoff wegzunehmen, kurz auf diesem Wege kann man bis jetzt das Benzoyl nicht darstellen, weil es nicht eher den mit ihm verbundenen Körper loslässt, bis es sich mit einem anderen Körper von stärkeren Affinitäten, wie Sauerstoff, Chlor, Brom, verbinden kann. Leitet man Chlorgas durch wasserfreies Bittermandelöl, so entsteht wasserleeres chlorwasserstoffsäures Gas und Chlorbenzoyl.

Die Benzoessäure war lange ohne genaue Kenntniss ihrer Natur unter dem Namen *Flores Benzoës* bekannt. Sie wurde theils durch Sublimation, theils durch Destillation mit Wasser erhalten. Scheele lehrte die oben beschriebene Methode bereits im Jahre 1775.

Göttling wandte zuerst kohlensaures Kali und Natron zum Ausziehen der Säure an, Fischer und Buchholz verbesserten dies Verfahren, und Stoltze gab in einer ausführlichen Arbeit über diese Säure die bezeichnete Methode an, den ganzen Gehalt an Benzoessäure zu gewinnen.

Acidum hydrochloratum. Chlormwasserstoffsäure.

Salzsäure. Saurer Salzgeist.

Nimm: Getrocknetes Kochsalz dreissig Unzen, bringe sie in einen hinreichend weiten gläsernen Kolben, und giesse dazu

rohe Schwefelsäure funfzig Unzen, die vorher mit neun Unzen gemeinen Wassers verdünnt sind.

In die Mündung des Kolbens, der in ein Sandbad gestellt ist, werde mit Hülfe eines Kautschuckbeutels eine gebogene Glasröhre angebracht, die fast auf den Boden der Zwischenflasche, welche

mit drei Hälsen versehen ist, und ungefähr zwanzig Unzen Wasser fasst, hinabreicht. Diese Flasche sei mit einer geraden Glasröhre, welche einerseits fast den Boden der Flasche berührt, und anderseits offen ist, versehen, und werde durch die dritte, aber (doppelt) gebogene Röhre mit der Vorlage, die vierzig Unzen Wasser halten kann, in der Art verbunden, dass das Ende dieser Glasröhre ein wenig in das in der Flasche enthaltene Wasser eintaucht.

Die Zwischenflasche soll

vier Unzen gemeines Wasser

enthalten, die Vorlage hingegen

dreissig Unzen destillirtes Wasser.

Wenn die Fugen gut geschlossen sind, soll das Gas vollständig entwickelt werden, indem das Feuer allmählig verstärkt, und die Vorlage gut abgekühlt wird.

Die in der Zwischenflasche enthaltene Säure werde beseitigt, da sie nicht hinreichend rein ist; die in der Vorlage dagegen enthaltene werde mit destillirtem Wasser bis zum specif. Gewichte von 1,120 verdünnt.

Die Säure werde in Glasflaschen, die mit Glasstöpseln geschlossen sind, aufbewahrt.

Sie muss klar, ganz farblos, weder mit Schwefelsäure, schwefeliger Säure, noch Eisen oder Chlor verunreinigt sein, und genau das bezeichnete specif. Gewicht haben.

Sie enthält 24,35 Procent wasserleere Säure.

Die eben beschriebene Operation wird auf mannigfache Weise ausgeführt. Die in dem Texte enthaltene ist ganz zweckmässig, und man erhält bei genauer Befolgung derselben gute Resultate.

Das anzuwendende Kochsalz soll vorher getrocknet werden, wenigstens scheint dies unter dem Worte *sicci* zu verstehen zu sein. Diese Vorsicht schadet nicht, ist aber auch entbehrlich, da man kein wasserleeres Gas, sondern überhaupt nur Gas darstellen will, und da der Schwefelsäure noch 9 Unzen Wasser zugesetzt werden sollen. Die Feuchtigkeit des gewöhnlichen Kochsalzes beträgt zwischen 3 und 8 Procent.

Die Vorschrift empfiehlt einen Kolben (Cucurbita, von der Form des Kürbis so genannt) anzuwenden. Zu einem Kolben gehört eine zweimal gebogene Glasröhre. Sie wird mit einem Kautschuckbeutel auf den Kolben befestigt. Derselbe wird in dieser Art angewendet; man taucht den Beutel in heisses Wasser ein, bis er ganz weich geworden ist, alsdann schneidet man von der Grösse eines Thalers ein Stück im Boden heraus, zieht den Beutel mit diesem Loche über den Hals des Kolbens und bindet ihn in dem warmen und weichen Zustande mit starkem Bindfaden an den Hals des Kolbens fest. Es ist übrigens schwierig, passende Beutel zu finden, und dieselben leiden sehr durch die Operation. Der nicht vulcanisirte Kautschuck wird mit der Zeit schmierig und ganz unbrauchbar.

In den Hals des Beutels steckt man das kurze Ende der doppelt gekrümmten Röhre, und verbindet diese Stelle gleichfalls mit Faden.

Man sieht diese Anordnung in den beiden Figuren 3 und 4.

Die Schwefelsäure hat man vorher in den Kolben gegossen, nachdem Alles so vorbereitet war, dass mit dem Einbinden der Glasröhre in den Hals des Beutels die Operation vor sich gehen konnte.

Fig. 3.



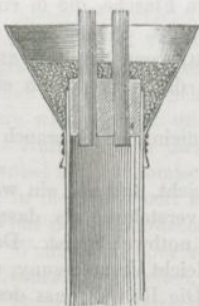
Kolbenschluss.

Fig. 4.



eine offene Papiertüte $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll unter dem Rande des Kolbenhalses fest, und giesse einen frischgemachten Brei aus gebranntem Gyps und Wasser in diese Tüte, dass derselbe den ganzen Kork mit allen daran befindlichen Fugen bedeckt. Der Apparat muss nun unberührt bis zum völligen Erhärten des Gypses stehen

Fig. 5.



Kolbenschluss.

bleiben, und darf auch nachher keine bedeutende Erschütterungen erfahren. Um noch die Säure nachgießen zu können, bringe man ein kleines Stück einer etwas weiten Glasröhre vorher in dem Kork an, welches mit einem dünneren Korkstöpsel geschlossen wird. Diese Anordnung ist in der nebenstehenden Fig. 5 gezeichnet. Der Hals des Kolbens wird bedeutend verstärkt, wenn man lange, etwa einen Zoll breite Streifen von starkem Papier mit einem dicken Leime anstreicht und mehrmals fest übereinander um den Rand des Halses herumklebt. Das Papier zieht sich durch das Austrocknen zusammen und giebt dem Rande eine grosse Stärke gegen inneren Druck und äussere Gewalt.

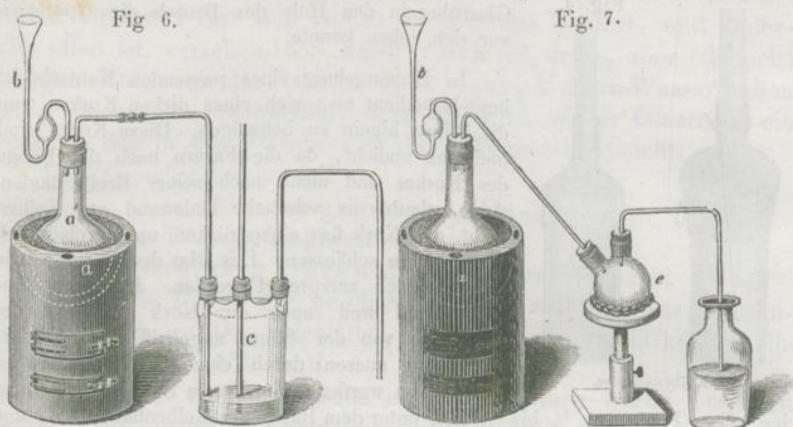
Statt eines Kolbens kann man auch eine Retorte anwenden. Dadurch wird die erste Röhre viel kleiner, nur einmal in einen rechten Winkel gebogen, und lässt sich wegen der grösseren Enge des Retortenhalses mit einem guten Bouteillenkork befestigen. Ferner bietet der Tubulus an der Retorte die Bequemlichkeit dar, die Säure jederzeit eingiessen zu können, wenn der ganze Apparat schon zusammengestellt ist.

Die Zwischenflasche oder Waschflasche soll drei Hälse haben, einen, um die Röhre, die das Gas aus der Retorte bringt, aufzunehmen, einen für die Sicherheitsröhre, und den dritten für die zwischenklige Glasröhre, die das Gas in die Vorlage führt. Diese Flasche hat den Zweck, das Gas von solchen Bestandtheilen zu reinigen, die aus dem Kolben durch zu starke Hitze in kleinen Mengen verflüchtigt werden könnten, namentlich Eisenchlorid und Schwefelsäure.

Man sieht die Anordnung des ganzen Apparates, wie ihn die Pharmacopoe vorschreibt, in Fig. 6 (s. f. S.) abgebildet. Statt der Zwischenflasche kann man sich auch eines kleinen tubulirten Kolbens bedienen. Diese Modification ist in Fig. 7 dargestellt.

Das salzsaure Gas kann nicht eher in die Vorlage übergehen, bis das Wasser in der Zwischenflasche damit gesättigt ist. Dieser Verlust ist aber nicht

gross, denn da gegen Ende der Operation auch heisse Wasserdämpfe mit übergehen, und die Zwischenflasche äusserlich nicht abgekühlt wird, so reisst sich



Salzsäuredestillation aus Kochsalz.

das meiste salzsaure Gas durch die Hitze dennoch wieder los, und geht in die Vorlage über. Die unreine Salzsäure der Zwischenflasche ist deshalb nie stärker gesättigt, als der hohen Temperatur gegen Ende der Operation entspricht.

Als Vorlage bedient man sich einer grossen gläsernen Flasche, die in einem hölzernen Kübel steht und mit kaltem Wasser umgeben ist. Sobald sich das Kühlwasser erwärmt, was übrigens erst gegen Ende eintritt, wenn bereits Wasserdämpfe mit übergehen, erneuert man dasselbe, indem man das warme durch einen Heber oder einen Hahn ablässt, und neues aufgiesst.

Bei einer so wenig gesättigten Säure, als der medicinische Gebrauch erheischt, ist die vollständige Abkühlung eine leichte Sache.

Die Glasröhre, welche in das Wasser der Vorlage reicht, soll nur ein wenig in dasselbe eintauchen. Dies ist jedoch nicht anders zu verstehen, als dass ein tiefes Eintauchen keinen besondern Nutzen hat und nicht nothwendig ist. Da es aber den Druck im ganzen Apparate vermehrt, so ist es leicht Veranlassung, dass das Gas durch Kork und Fugen sich Auswege sucht. Die Röhre muss deswegen nicht tief eintauchen, weil die durch Absorption von Gas gebildete flüssige Salzsäure specifisch schwerer ist als reines Wasser, und nachher jedesmal schwerer als die bereits vorher gebildete verdünntere Säure, und deshalb zu Boden sinkt, wodurch die leichteren und weniger gesättigten Schichten immer oben an der Mündung der Röhre sich befinden werden.

Bei dem Aufgiesen der concentrirten, mit nur wenig Wasser verdünnten Schwefelsäure entwickelt sich sogleich eine grosse Menge salzsaures Gas; es ist deshalb nützlich eine Vorrichtung zu haben, um die Schwefelsäure eingiessen zu können, ohne den Apparat öffnen zu müssen, wodurch ein Theil des Gases während des Eingiessens entweichen würde. Dies erreicht man durch die S-förmige Röhre mit langem Eingussrohre und Zwischenkugel, wie in der Fig. 6 und 7 abgebildet ist.

Was die zur Anwendung kommenden Quantitäten der Substanzen betrifft, so ist die Pharmacopoe davon ausgegangen, im Rückstande doppelt schwefelsaures Natron zu erzeugen. 1 Atom Chlornatrium ($\text{Na Cl} = 58,6$) erfordert nach dieser Ansicht 2 Atome Schwefelsäurehydrat [$2 (\text{SO}_3 + \text{aq.}) = 98$], also 30 Unzen Kochsalz genau 50 Unzen Schwefelsäure. Bei diesem Verhältniss geht die Entwicklung des salzsauren Gases ungemein leicht vor sich, und das in der Retorte

oder dem Kolben bleibende Salz lässt sich leicht ohne Verlust des Gefässes lösen und herausschaffen.

Unterdessen ist die Anwendung von 2 Atomen Schwefelsäure weder so unentbehrlich noch so nothwendig, als bei der Bereitung der Salpetersäure aus salpetersaurem Kali, da in diesem letzten Falle die zuletzt übergehende Salpetersäure durch die Hitze zerstört wird und also verloren geht, was bei der Destillation der Salzsäure nicht der Fall ist. Da die erhaltene Salzsäure noch auf ein bestimmtes Gewicht verdünnt werden muss, so ist es eine reine Sache der Oeconomie, welche Verhältnisse man annimmt, ob man das Kochsalz mit etwas mehr als 1 Atom Schwefelsäure und Anwendung grösserer Hitze, oder mit 2 Atomen Schwefelsäure zersetzt. Die Zersetzung kann in beiden Fällen vollständig sein, jedoch unter ganz verschiedenen Umständen. Diese Verhältnisse sind am genauesten von Mitscherlich erforscht worden.

Setzt man nur so viel Schwefelsäure zu, dass bei der Zersetzung des Chlornatriums neutrales schwefelsaures Natron gebildet wird, auf 10 Kochsalz 9 englische Schwefelsäure, so wird die erste Hälfte des Chlornatriums ebenso zerlegt, als wie bei dem Verhältnisse von 2 Atomen Schwefelsäure; die spätere Zerlegung entsteht alsdann dadurch, dass das Chlornatrium und saures schwefelsaures Natron auf einander wirken. Bei der gewöhnlichen Temperatur findet zwischen ihnen keine Zersetzung Statt; bei der erhöhten ungefähr in demselben Verhältnisse, wie das erhitzte saure schwefelsaure Natron die überschüssige Schwefelsäure von selbst abgibt, so dass eine vollständige Zersetzung noch nicht bei der Temperatur, bei welcher die Glasgefässe schmelzen, eingetreten ist. Da die überschüssige Schwefelsäure, welche das schwefelsaure Natron zuletzt abgibt, nicht mehr so viel Wasser enthält, als dass Chlornatrium in Natron und Chlorwasserstoff sich zerlegen kann, so findet alsdann eine ähnliche Zerlegung wie zwischen wasserfreier Schwefelsäure und Chlornatrium Statt; ein Theil der Schwefelsäure wird zersetzt und es bilden sich schweflige Säure, Chlor und schwefelsaures Natron. Aus diesem Grunde hat die Pharmacopoe bei einem Arzneimittel, wobei der öconomische Gesichtspunkt zurücktreten muss, 2 Atome Schwefelsäure in die Vorschrift aufgenommen.

Vom pharmaceutischen Standpunkte aus darf hiervon nicht abgewichen werden. Wollte man aber zu chemischen Zwecken sich aus Kochsalz und Schwefelsäure Salzsäure bereiten, so wäre die Benutzung des Rückstandes ein Gegenstand einer besondern Betrachtung. Das saure schwefelsaure Natron kann in der Pharmacie zu fast gar keinem Gebrauche verwendet werden. Zur Destillation von Essigsäure eignet es sich nicht wegen seines möglichen Rückhaltes von Chlornatrium, zur Sättigung behufs Bereitung von Glaubersalz ebenso wenig, weil es mehr kohlen saures Natron in Anspruch nehmen würde, als das zu erhaltende Glaubersalz werth wäre. Destillirt man hingegen aus steinzeugenen Gefässen mit gegen Ende sehr verstärkter Hitze und einem Schwefelsäureverhältnisse von $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Atomgewicht (10 Kochsalz und 12 — $13\frac{1}{2}$ englische Schwefelsäure), so kann man aus dem Rückstande nach vorgängiger Sättigung mit kohlen saurem Natron, viele Pfunde eines sehr schönen Glaubersalzes darstellen, welches in Verbindung mit dem Mindergebrauch an Schwefelsäure und kohlen saurem Natron die Kosten des stärkeren Feuers deckt.

Noch ist die Verdünnung der Schwefelsäure zu betrachten. Nimmt man die Schwefelsäure unverdünnt, so ist die Reaction bei ihrem Aufgiessen auf Kochsalz äusserst heftig. Es entwickelt sich schon in der Kälte stürmisch Chlorwasserstoffsäuregas unter starkem Schäumen; erhitzt man später, um die Zersetzung zu vollenden, die Masse bis zum Schmelzen, so droht dieselbe wegen der zu dickflüssigen Beschaffenheit überzustiegen. Wasserdampf tritt auch gegen das Ende des Zersetzungsprocesses, ungeachtet der ziemlich hohen Temperatur, nicht

oder doch nur in sehr geringer Menge auf, da das zweifach schwefelsaure Natron sogar 3 Aequivalente Wasser zu binden vermag. Wendet man die Schwefelsäure mit $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt an, wo sie ein specif. Gewicht von 1,72 bis 1,66 hat, so findet ebenfalls in der Kälte Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuregas Statt, aber die Masse schäumt weit weniger stark, wird wegen des vorhandenen Wassers leichter flüssig und steigt bei vorsichtigem Erhitzen nicht bedeutend. Auch in diesem Falle geht die Chlorwasserstoffsäure zum grössten Theil als Gas, frei von heissem Wasserdampf, über; nur die letzten Antheile werden von dem Antheile Wasser, den das zweifach schwefelsaure Natron nicht bindet, zurückgehalten und treten in Verbindung mit diesem als heisser Salzsäuredampf auf. Nimmt man endlich die Schwefelsäure mit $\frac{1}{8}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt, wo sie ein spec. Gewicht von 1,6 hat, wie es insbesondere Gregory (Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Wöhler, Bd. 41, S. 375) empfiehlt, so findet in der Kälte so gut wie keine Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuregas Statt, beim Erwärmen giebt das Gemisch Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge, aber ein nicht unbeträchtlicher Theil der Säure geht erst beim Sieden der Masse mit Wasser als heisser Salzsäuredampf über. Wenn man nicht zu viel Wasser vorlegt, so erhält man aus den ersten $\frac{2}{3}$ der Säure eine rauchende Säure von 1,21 specif. Gewicht; was später kommt, das letzte Drittheil, ist von der Stärke der destillirten Säure und hat ungefähr 1,12 specif. Gewicht. Schwefelsäure geht bei diesem Verhältnisse weder in die Zwischenflasche noch in die Vorlage über, und die ganze Menge der Säure ist farblos und chemisch rein.

Bei unverdünnter Schwefelsäure geht das Destillirgefäss meistens verloren, bei richtig verdünnter wird es fast immer erhalten. Das geschmolzene trockene saure schwefelsaure Natron dehnt sich nämlich beim Erstarren etwas aus und sprengt dadurch die Gefässe.

Die Stärke, Concentration, der erhaltenen Säure hängt natürlich von dem Verhältnisse des vorgeschlagenen Wassers zum angewandten Kochsalz ab. 10 Theile Kochsalz geben bei vollständiger Zersetzung 6,2 Theile Chlorwasserstoffsäuregas.

Da nun bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser höchstens so viel Chlorwasserstoffsäure absorbirt, dass eine flüssige Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht entsteht, welche 38,3 Procent Chlorwasserstoffsäuregas enthält, so können von 10 Pfund Kochsalz 16 Pfund einer solchen Säure gewonnen werden, denn $38,3 : 100 = 6,2 : 16$. Es wären demnach etwas weniger als 10 Pfund Wasser vorzuschlagen. Weil aber das Kochsalz niemals absolut trocken ist, und da ein kleiner Theil des salzsauren Gases verloren gehen kann und auch geht, so bekommt man in der Praxis vom Pfunde Kochsalz, wenn das gleiche Gewicht Wasser vorgeschlagen ist, reichlich $1\frac{1}{2}$ Pfund flüssige Salzsäure von 1,162 specif. Gewicht. Die Pharmacopoe befiehlt dieselbe bis zum specif. Gewichte von 1,12 oder einem Procentgehalte von 24,35 zu verdünnen. Dies kann man nun durch öfteres Probiren tastend erreichen, indem man in die allmählig verdünnte Flüssigkeit die Ariometer-Spindel eintaucht, bis sie das richtige specif. Gewicht erreicht hat. Dagegen kann man auch die zuzusetzende Menge Wasser aus dem Procentgehalte der erhaltenen Flüssigkeit und der durch Mischen darzustellenden nach der Tabelle des specif. Gewichtes berechnen.

Angenommen, man habe 10 Theile Kochsalz in Arbeit genommen und daraus 15 Theile Säure von 1,162 specif. Gewichte erhalten. Man wollte sie zu einer Säure verdünnen, die, wie die Pharmacopoe selbst vorschreibt, nur 24,35 Procent enthalte. 15 Theile Salzsäure von einem Procentgehalte von 32,62 enthalten an wasserleerer Salzsäure 15 . 32,62.

Füge ich dazu x Theile Wasser, so erhalte ich $15 + x$ Theile verdünnte

Säure, von einem neuen Procentgehalte von 24,35. Die $15 + x$ Theile enthalten also an wasserleerer Säure $(15 + x) \cdot 24,35$. Da nun durch die Verdünnung die ganze Menge der wasserleeren Säure sich nicht geändert hat, so müssen wir diese beiden Grössen gleich setzen, um x daraus zu entwickeln.

Wir haben also

$$15 \cdot 32,62 = (15 + x) \cdot 24,35$$

woraus

$$15 \cdot 32,62 = 15 \cdot 24,35 + x \cdot 24,35$$

$$\text{und } x = \frac{15 \cdot 32,62}{24,35} - 15$$

$$x = 20 - 15 = 5.$$

Es müssten also zu 15 Destillat noch 5 Theile Wasser gesetzt werden, wodurch 20 Theile vom richtigen specif. Gewichte erhalten werden. Der allgemeine Ausdruck dieser Formel wäre: die zuzusetzende Wassermenge ist gleich dem Gewicht des Destillats, multiplicirt mit seinem Procentgehalt, dividirt durch den Procentgehalt der zu machenden Verdünnung, und vom Quotient die Zahl des ersten Destillats abgezogen.

Die bei der Zersetzung des Kochsalzes behufs Erzeugung schwefelsauren Natrons als Nebenproduct gewonnene Salzsäure steht so niedrig im Preise, dass man sich durch Rectification derselben mindestens ebenso vorthellhaft als mittelst Kochsalz und Schwefelsäure die reine Säure darstellen kann. Dies kann aber nur dann ohne Weiteres geschehen, wenn die rohe Salzsäure frei ist von Chlor, schwefliger Säure und Arsenik.

Chlor und schweflige Säure können zusammen in einer wässerigen Flüssigkeit nicht vorkommen, indem sie sich auf Kosten des Wassers in Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen würden. Es giebt viele rohe Salzsäure, welche von beiden frei ist. Findet sich Chlor in einer rohen Salzsäure, so liesse sich dasselbe durch Zusatz eines Metallchlorürs binden, welches ein Chlorid bilden könnte, wie Calomel, Zinnchlorür, Eisenchlorür oder Eisenvitriol. Pulverförmig zugesetzte Körper würden eine nur unsichere Hülfe leisten. Diese drei Metallsalze eignen sich jedoch, aus anderen Gründen, schlecht zu diesem Zwecke; das Calomel bringt ein zu gefährliches Metall in die Arbeit und würde durch seine pulverförmige Gestalt Aufstossen veranlassen. Zinnchlorid und Eisenchlorid sind etwas flüchtig und dadurch in der Anwendung immer misslich. Das Beste möchte sein, die erste Portion, die das freie Chlor enthält, abzunehmen und ein reines Gefäss vorzulegen.

Die schweflige Säure ist nicht durch oxydirende Mittel in Schwefelsäure zu verwandeln, ohne zugleich einen Theil der Salzsäure in Chlorgas zu verwandeln. Es dürfte also auch hier das Abnehmen der ersten Portion des Destillats am gerathensten erscheinen, oder eine kleine Menge Braunstein zuzusetzen und das gebildete Chlor durch Abnahme der ersten Portion des Destillats zu entfernen.

Die rohe Salzsäure hat meistens ein specif. Gewicht von 1,16—1,19 und giebt beim Destilliren zuerst reines Gas aus. Wenn dieselbe demnach unverdünnt destillirt würde, so müsste man hinter die Vorlage, welche zur Aufnahme der flüssigen Säure bestimmt ist, mit der zweimal gekrümmten Glasröhre ein Gefäss mit Vorschlagwasser luftdicht anbringen. Hierdurch wird der Apparat sehr zusammengesetzt und schwer zu handhaben, da man eine kolbenförmige Vorlage weder leicht mit einer Retorte luftdicht verbinden, noch unter Wasser befindlich sicher befestigen kann. Es ist deshalb diese anscheinend so leichte

Arbeit von vielen Praktikern aufgegeben, und die gewöhnliche Methode der Erzeugung aus Kochsalz und Schwefelsäure wieder angenommen worden. Und dennoch lag der öconomische Vortheil so nahe. Der Sodafabrikant erzeugt die Salzsäure, weil er den Salzrest gebraucht; der Apotheker aber muss den Salzrest als für ihn unbrauchbar wegwerfen. Der Apotheker muss beinahe doppelt so viel Schwefelsäure als der Fabrikant anwenden, und verliert sehr häufig sein Gefäss, während der Fabrikant mit keinem zerbrechlichen Gefässe arbeitet. Bei einer wiederholten Prüfung dieses Gegenstandes Behufs Revision dieses Artikels habe ich diejenige Modification gefunden, welche dem Zwecke entspricht. Es handelte sich darum, die ganze Arbeit in eine Destillation ohne Absorption zu verwandeln. Zu diesem Zwecke musste die rohe Säure mit Wasser verdünnt werden.

Es wurden demnach die folgenden Versuche angestellt.

Durch Vermischen von 25 Theilen rauchender Salzsäure mit 5 Theilen Wasser (5 : 1) wurde ein Gemenge von 1,13 specif. Gewicht erhalten.

Als dasselbe der Destillation mit einer sehr guten Röhrenkühlung ausgesetzt wurde, zeigte sich noch reichlich salzsaures Gas an den Fugen.

Die erste Portion des Destillats von 26 Unzen 6 Drachmen hatte ein specif. Gewicht von 1,1263.

Die zweite Portion von 2 Unzen 3 Drachmen zeigte 1,104 specif. Gewicht. Es waren demnach von 30 Unzen Substanz 29 Unzen 1 Drachme zurückgehalten worden, welche gemischt ein specif. Gewicht von 1,125 hatten, also noch stark genug waren.

Es wurde nun ein Gemenge aus 24 Unzen roher Salzsäure und 6 Unzen Wasser (4 : 1) eingesetzt, und destillirt. Das specif. Gewicht desselben war vorher 1,1234. Nur im Anfange der Destillation entwich etwas salzsaures Gas.

Es gingen über 13 Unzen von 1,140 specif. Gewicht,

14 Unzen 7 Drachmen von 1,102 specif. Gewicht.

Hier sind die specif. Gewichte der einzelnen Portionen verschieden von jeden in der ersten Operation, indem sie anders gebrochen waren. Die ersten 13 Unzen waren rauchend, die letzten 14 Unzen nicht. Man ersieht, dass die stärkste Säure zuerst übergeht und dass das nachfolgende um so mehr verdünnt wird, je grösser man die erste Portion nimmt.

Bei Wiederholung desselben Versuches mit gleichen Verhältnissen wurden

12½ Unze von 1,1435 specif. Gewicht und

14½ Unze von 1,1035 specif. Gewicht erhalten.

Gemischt zeigten sie ein specif. Gewicht von 1,1205, waren also stark genug.

Man erhält also aus 24 Unzen rauchender roher Salzsäure im Durchschnitt 27—28 Unzen officineller reiner Säure von 1,12 specif. Gewicht, und das beste Mischungsverhältniss ist 4 Theile rohe Salzsäure und 1 Theil Wasser.

Die bestimmte Vorschrift stellt sich also dahin. Man verdünne rohe Salzsäure bis zum specif. Gewichte von 1,12, bringe sie in eine Retorte und destillire mit kräftigem Feuer mit Röhrenkühlung $\frac{3}{4}$ ab, und fange das letzte Viertel getrennt auf. Um das Eisen zurückzuhalten, bringt man auf 2 Pfund rohe Salzsäure, die man einsetzt, 1 Unze doppeltschwefelsaures Kali in die Retorte. Man kann bis zur Trockne destilliren. Die getrennte Abnahme des letzten Viertels hat den Zweck, das specif. Gewicht von 1,12 unter allen Umständen für die Hauptmasse zu sichern. Ist dieses zu hoch, so verdünnt man mit dem letzten Viertel. So erhielt ich von einer mit 1,12 specif. Gewicht eingesetzten Säure ein Destillat von 1,122 specif. Gewicht, bloss weil ich die letzten 3 Unzen getrennt aufgefange.

Die wässrige Salzsäure zeigt beim Sieden einige besondere Verhältnisse.

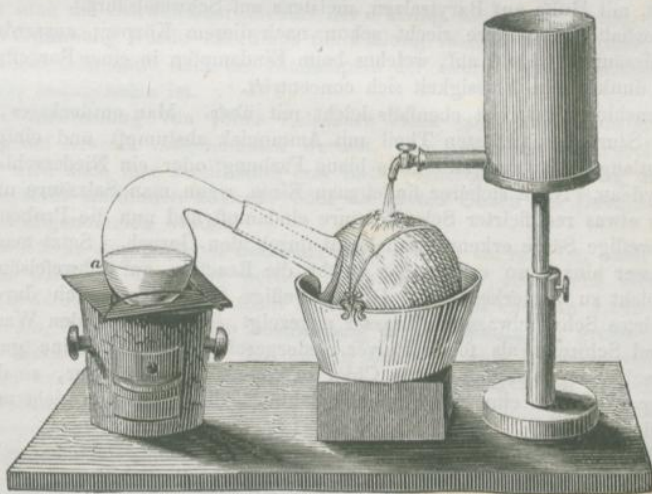
Destillirt man eine Säure, die schwerer ist als 1,104, so steigt allmählig der Siedepunkt, indem eine stärkere Säure übergeht und eine schwächere zurückbleibt. Wenn endlich der Siedepunkt auf 88° R. (110° C.) gestiegen ist, hat das Uebergehende gleiche Stärke mit dem Zurückbleibenden, und bleibt so bis zur Trockne. Destillirt man eine Säure, die leichter ist als 1,104, so findet genau dasselbe statt. Eine starke Säure wird also durch Kochen schwächer und eine schwache stärker.

In der Säure von dem constanten specif. Gewicht 1,104 halten sich die Spannung des salzsauren Gases und die chemische Affinität zum Wasser eben das Gleichgewicht. Beide Stoffe werden flüchtig, ohne sich von einander loszureissen. Diese Säure enthält 20—21 Procent wasserleere Salzsäure.

Um die Destillation der Salzsäure ausgiebiger zu machen, bedient man sich einer tubulirten Retorte, in welche man durch Tubulus mittelst einer Röhre von der auf 1,12 verdünnten rohen Salzsäure nachfliessen lässt. Man kann dadurch bedeutende Mengen Salzsäure in einer Operation und in einem kleinen Gefässe darstellen.

Zur Rectification benutzt man in Ermangelung einer guten Röhrenkühlung den Fig. 8 abgebildeten Apparat. Es ist zu bemerken, dass der Hals der Re-

Fig. 8.



Salzsäuredestillation aus roher Salzsäure.

torte ziemlich tief in die Vorlage reichen und dass das Kühlwasser gleichmässig und reichlich strömen muss, da die Dämpfe der Salzsäure sehr heiss sind, und die eine Zeit lang unbenetzten Stellen der Vorlage sich stark erhitzen und bei plötzlichem Begiessen mit Wasser unvermeidlich springen würden. Ueberhaupt ist bei Destillationen mit hohem Siedepunkte der Kolben in viel grösserer Gefahr als die Retorte, und deshalb auch eine Röhrenabkühlung bei weitem vorzuziehen. Hat man eine solche zur Disposition und kann man den Hals der Retorte durch einen reinen Kautschukbeutel mit dem Kühlrohr verbinden, so ist diese Abkühlungsmethode sehr anzuempfehlen. Man kann sich alsdann mit keinen anderen Unkosten als der Feuerung die grössten Mengen reiner Salzsäure bereiten. Das Auffangen fractionirter Portionen ist ebenfalls

sehr zu empfehlen, da Verunreinigungen entweder in den ersten oder letzten Portionen übergehen und sich leicht getrennt halten lassen, und da man die Vereinigung aller Portionen, wenn sie rein sind, leichter vornehmen kann, als eine Verunreinigung aus dem ganzen Destillate entfernen. Durch Bestimmen des specifischen Gewichtes der einzelnen Portionen und durch Prüfung ihrer Reinheit belehrt man sich am sichersten über die Vorgänge und den Verlauf der ganzen Operation. Diese Arbeiten sind ebenso instructiv als nützlich.

Die reine officinelle Salzsäure ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht. Sie hat einen scharf sauren Geschmack, ist vollkommen flüchtig, ohne einen feuerbeständigen oder auch sublimirbaren Salzrest zu hinterlassen.

Ihre möglichen Verunreinigungen sind die folgenden.

Sie kann Schwefelsäure enthalten. Man entdeckt dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen einer Chlorbaryumlösung, nachdem man vorher mit destillirtem Wasser die Säure verdünnt hat. Ohne diese Vorsicht entzieht die Salzsäure dem Chlorbaryum sein Lösungswasser und schlägt das Salz nieder. Durch Zusatz von Wasser löst sich indessen dieser Niederschlag wieder auf. Bleibt hingegen eine milchige Trübung, so wird Schwefelsäure dadurch angezeigt.

Es kann Kochsalz oder Glaubersalz mit übergespritzt sein. Die Salzsäure lässt alsdann beim Verdunsten auf Platinblech oder einem Uhrglase einen Salzrückstand von sehr saurem Geschmacke. Derselbe reagirt, in wenig Wasser aufgelöst, mit Hülfe auf Barytsalzen, meistens auf Schwefelsäure.

Chlorhaltige Salzsäure riecht schon nach diesem Körper; ausserdem löst diese Salzsäure Blattgold auf, welches beim Eindampfen in einer Porcellanschale als eine dunkelgelbe Flüssigkeit sich concentrirt.

Eisenchlorid destillirt ebenfalls leicht mit über. Man entdeckt es, indem man die Säure zum grössten Theil mit Ammoniak abstumpft und einige Tropfen Blutlaugensalz zusetzt. Eine blaue Färbung oder ein Niederschlag zeigt Eisenoxyd an. Noch sicherer findet man Eisen, wenn man Salzsäure unter Zusatz von etwas rectificirter Schwefelsäure eindampft und nun die Proben macht.

Schweflige Säure erkennt man leicht durch den Geruch. Setzt man reines Chlorwasser hinzu, so erhält man leicht die Reaction auf Schwefelsäure, die vorher nicht zu bemerken war. Die schweflige Säure wird auch durch sehr concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser angezeigt, indem aus beiden Wasser gebildet und Schwefel als feines Pulver niedergeschlagen wird. Eine ganz ähnliche Erscheinung bringt übrigens Chlor in kleiner Menge hervor, so dass gerade hier, wo beide einzeln vorkommen können, diese Reaction nicht angewendet werden kann.

Endlich kann die Salzsäure noch Arsenik enthalten. Derselbe gelangt in Gestalt von Chlorarsenik durch die Destillation in die Salzsäure und stammt jedenfalls aus der Schwefelsäure her, wenn dieselbe aus arsenikhaltigem Schwefel oder aus arsenikkieshaltigem Schwefelkies bereitet wurde. Sehr leicht und häufig ist Arsenik in der rauchenden Schwefelsäure vorhanden, da diese immer durch trockene Destillation von calcinirtem Eisenvitriol, der selbst wieder durch Verwitterung natürlicher Eisenkiese, Strahlkies gewonnen wird, bereitet wird. Man entdeckt den Arsenik, der als arsenige Säure oder das derselben entsprechende Chlorarsenik mit überdestillirt, durch Schwefelwasserstoffgas. Zu diesem Zwecke verdünnt man die Salzsäure mit dem gleichen Volum Wasser, bringt sie in ein weisses Arzneiglas, was nur zur Hälfte oder einem Drittheil von der Flüssigkeit gefüllt wird, und leitet einen mässigen Strom von Schwefelwasserstoffgas hinein. Nach einiger Zeit schüttelt man die Flüssigkeit mit aufgesetztem Finger tüchtig durch, wiederholt dies einigemal und stellt die Flasche gut verstopft an einen warmen Ort.

Eine Trübung tritt fast in allen Fällen ein von dem in der Flüssigkeit

vorhandenen Sauerstoff, der einen Theil des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoffgase niederschlägt. Allein dieser Niederschlag lässt sich sehr leicht von Schwefelarsenik unterscheiden. Letzterer bildet Flocken, die sich zu Boden setzen und welche die Flüssigkeit klar darüber stehen lassen. Der reine Schwefel bleibt suspendirt, und wenn er sich auch nach sehr langer Zeit absetzt, so geschieht dies nicht in Gestalt von Flocken, sondern nur als Pulver.

Aus der Untersuchung dieses Gegenstandes durch Wackenroder*) geht hervor, dass aus einer arsenikhaltigen Schwefelsäure immer eine arsenikhaltige Salzsäure erlangt wird. Kein Durchströmenlassen des Gases durch Wasser entzieht ihm allen Gehalt an Arsenik, und es bleibt also nichts übrig, als entweder eine arsenikfreie Schwefelsäure, die glücklicher Weise noch reichlich im Handel zu haben ist, anzuwenden, oder dieselbe vor der Anwendung von Arsenik zu befreien.

Wackenroder verdünnte zu diesem Zwecke die Schwefelsäure mit ungefähr 36 Procent ihres Gewichtes an Wasser und leitete einen starken Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch. Nach dem Absetzen des schleimigen Schwefelarseniks wurde die Schwefelsäure durch Sand filtrirt, in einer offenen Schale zum Vertreiben des Schwefelwasserstoffs erwärmt und nun ohne Weiteres zur Destillation angewendet. Das Product war vollkommen frei von Arsenik. Dieses Resultat ist insofern interessant, als es zeigt, mit wie wenig Wasser man die Schwefelsäure Behufs der Fällung verdünnen könne. Bei stärkerer Verdünnung würde allerdings die Fällung rascher von Statten gegangen sein, allein man hätte auch ein Eindampfen der Säure vornehmen müssen, was jedenfalls unangenehm ist.

Bei Anwendung von roher Salzsäure muss unter allen Umständen eine Prüfung auf Arsenik vorgenommen werden. Sie geschieht auf dieselbe Weise, und es wird auch ihre Destillation erst nach vorheriger Entfernung des Schwefelwasserstoffs stattfinden können, oder die ersten Unzen des Destillats müssen getrennt abgenommen werden.

Die Stärke der flüssigen Salzsäure kann, wenn sie rein ist, nach dem specifischen Gewichte bestimmt werden. Da aber das specifische Gewicht der stärksten darstellbaren Säure nicht sehr hoch ist, und eben an 1,200 steigt, so leuchtet ein, dass man bei der Bestimmung dieses Factors mit grosser Genauigkeit zu Werke gehen müsse. Es müssen also sehr gute Ariometerspindeln angewendet werden, oder die Gewichte, Gläser und Wagen bei Anwendung anderer Bestimmungsmethoden müssen sehr genau und richtig sein. Man bedient sich, wenn man das specifische Gewicht bestimmt hat, der Tabellen, um den Procentgehalt der Säure zu finden. Solcher Tabellen werden zwei in den chemischen Lehrbüchern mitgetheilt. Die eine kleinere Tabelle rührt von E. Davy her und bestimmt den Gehalt an wasserleerer Säure.

Umstehend folgt sie.

*) Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 13, S. 241 ff.

Tabelle

über den Gehalt an Säure in der flüssigen Salzsäure, bei verschiedenen specifischen Gewichten, von E. Davy.

Temperatur 12° R. (15° C.)

Specif. Gew.	Procente an Säure.	Specif. Gew.	Procente an Säure.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,40	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Dieses Tafelchen ist sehr merkwürdig wegen des einfachen Verhältnisses, was zwischen specif. Gewicht und dem Procentgehalt an Säure stattfindet. Es sind 21 specif. Gewichte hervorgehoben, welche alle um 1 in der dritten Stelle wachsen, so dass das niedrigste specif. Gewicht 1,01 ist und durch 1,02, 1,03 bis 1,21 steigt.

Für jedes Hundertstel des specif. Gewichtes steigt der Procentgehalt um zwei Procent und einen Bruch. Betrachtet man die Zahlen genau, so findet man überall dieselbe Zahl in den Ganzen, wie als Decimale des Procentgehaltes, und zwar ist die Zahl überall das Doppelte von den Hundertsteln des specif. Gewichtes. Man kann die Beziehung ganz einfach in einer Gleichung ausdrücken, welche heisst:

Der Procentgehalt wasserleerer Säure = 202. (specif. Gew. — 1).

Beispiel: Wie viel ist der Procentgehalt einer Säure von 1,16 specif. Gewicht? Specif. Gewicht — 1 = 0,16; 202. 0,16 ist 32,32, welches den dem specif. Gewichte 1,16 entsprechenden Procentgehalt darstellt.

Eine bedeutend umfangreichere Tabelle, welche 5 Stellen berechnet, nach demselben Plane und mit der Ausdehnung, dass auch der in der Salzsäure enthaltene Chlorgehalt in einer besonderen Columnne angegeben ist, ist von Ure ausgearbeitet worden. Sie stimmt ziemlich gut mit der obigen von Davy überein, auch lässt sich unsere kleine Formel sehr gut auf dieselbe anwenden. Wir lassen sie hier folgen.

Tabelle

über den Gehalt an Säure und Chlor in der flüssigen Salzsäure, bei verschiedenen specifischen Gewichten, von Ure. Temperatur 12° R. (15° C.)

Specif. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäure- Gas.	Specif. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäure- Gas.
1,2000	39,675	40,777	1,1123	22,218	22,834
1,1982	39,278	40,369	1,1102	21,822	22,426
1,1964	38,882	39,961	1,1082	21,425	22,019
1,1946	38,485	39,554	1,1061	21,028	21,611
1,1928	38,089	39,146	1,1041	20,632	21,203
1,1910	37,692	38,738	1,1020	20,235	20,796
1,1893	37,296	38,330	1,1000	19,837	20,388
1,1875	36,900	37,923	1,0980	19,440	19,980
1,1857	36,503	37,516	1,0960	19,044	19,572
1,1846	36,107	37,108	1,0939	18,647	19,165
1,1822	35,707	36,700	1,0919	18,250	18,757
1,1802	35,310	36,292	1,0899	17,854	18,349
1,1782	34,913	35,884	1,0879	17,457	17,941
1,1762	34,517	35,476	1,0859	17,060	17,534
1,1741	34,121	35,068	1,0838	16,664	17,126
1,1721	33,724	34,660	1,0818	16,267	16,718
1,1701	33,328	34,252	1,0798	15,870	16,310
1,1681	32,931	33,845	1,0778	15,474	15,902
1,1661	32,535	33,437	1,0758	15,077	15,494
1,1641	32,136	33,029	1,0738	14,680	15,087
1,1620	31,746	32,621	1,0718	14,284	14,679
1,1599	31,348	32,213	1,0697	13,887	14,271
1,1578	30,946	31,805	1,0677	13,490	13,863
1,1557	30,550	31,398	1,0657	13,094	13,456
1,1537	30,153	30,990	1,0637	12,697	13,049
1,1515	29,757	30,582	1,0617	12,300	12,641
1,1494	29,361	30,174	1,0597	11,903	12,233
1,1473	28,964	29,767	1,0577	11,506	11,825
1,1452	28,567	29,359	1,0557	11,109	11,418
1,1431	28,171	28,951	1,0537	10,712	11,010
1,1410	27,772	28,544	1,0517	10,316	10,602
1,1389	27,376	28,136	1,0497	9,919	10,194
1,1369	26,979	27,728	1,0477	9,522	9,786
1,1349	26,583	27,321	1,0457	9,126	9,379
1,1328	26,186	26,913	1,0437	8,729	8,971
1,1308	25,789	26,505	1,0417	8,332	8,563
1,1287	25,392	26,098	1,0397	7,935	8,155
1,1267	24,996	25,690	1,0377	7,538	7,747
1,1247	24,599	25,282	1,0357	7,141	7,340
1,1226	24,202	24,874	1,0337	6,745	6,932
1,1206	23,805	24,466	1,0318	6,348	6,524
1,1185	23,408	24,058	1,0298	5,951	6,116
1,1164	23,012	23,650	1,0279	5,554	5,709
1,1143	22,615	23,242	1,0259	5,158	5,301

Specif. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäure- Gas.	Specif. Gewicht.	Chlorgehalt.	Salzsäure- Gas.
1,0239	4,762	4,893	1,0120	2,381	2,447
1,0220	4,365	4,486	1,0100	1,984	2,039
1,0200	3,968	4,078	1,0080	1,588	1,631
1,0180	3,571	3,670	1,0060	1,191	1,124
1,0160	3,174	3,262	1,0040	0,795	0,816
1,0140	2,778	2,854	1,0020	0,397	0,408

Die Theorie der Darstellung der Salzsäure ist folgende. Kommt wasserhaltige Schwefelsäure mit Chlornatrium zusammen, so findet eine Zersetzung des Chlornatriums und des Wassers Statt. Das Chlornatrium wird veranlasst, das Wasser zu zersetzen; das Natrium verbindet sich mit dessen Sauerstoff zu Natron, und dieses Natron augenblicklich mit der Schwefelsäure; das Chlor des Chlornatriums verbindet sich mit dem freiwerdenden Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure. Ist nicht mehr als gerade die hinreichende Menge Wasser vorhanden, so wird dieses vollständig zersetzt, und es entsteht wasserleeres salzsaures Gas. Ist aber mehr Wasser vorhanden, so bindet dieses Wasser eine der Temperatur entsprechende Menge salzsaures Gas zu tropfbar flüssiger Salzsäure. Die Salzsäure ist für sich eine sehr starke Säure, und macht der Schwefelsäure einen bedeutenden Theil des Natrons streitig. Es lässt sich jedoch durch Versuche hierüber nichts festsetzen, weil neue hinzukommende Verhältnisse, wie Wärme, die Umstände ändern. Das wasserleere salzsaure Gas ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen flüchtig; aber auch die wasserhaltige Salzsäure ist noch ziemlich flüchtig, in jedem Falle viel flüchtiger als die wasserhaltige Schwefelsäure. Aus diesem Grunde wendet man die Wärme an, um die bei gewöhnlicher Temperatur nur theilweise Zersetzung in eine vollständige zu verwandeln. In dem Verhältniss, als die Masse warm wird, nimmt die Spannung des salzsauren Gases oder der wasserhaltigen Salzsäure zu, endlich entwickeln sich beide als Gas oder Dampf, und indem sie sich räumlich von dem Gemenge von Schwefelsäure und Kochsalz losreissen, überlassen sie das Kochsalz immer mehr und mehr der alleinigen Wirkung der Schwefelsäure. Diese wirkt immer mit ihrer ganzen Masse nach einander auf einzelne Theile des Chlornatriums und treibt die Chlorwasserstoffsäure endlich ganz aus.

Die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure ist im reinen Zustande ohne Wasser ein farbloses Gas, was an der Luft weisse Nebel bildet, indem es sich mit dem Wasser derselben zu tropfbar flüssiger Salzsäure von hohem Siedepunkte vereinigt. Aus diesem letzten Grunde scheidet es sich aus, da es bei der niederen Temperatur der Luft nicht gasförmig bleiben kann.

Die Salzsäure kann auch aus ihren Bestandtheilen zusammengesetzt werden. Lässt man in eine mit lauwarmem Wasser gefüllte Glasglocke, welche mit ihrem offenen Ende nach unten unter Wasser umgekehrt und aufgerichtet wurde, so dass sie voll Wasser blieb, gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas steigen, so vereinigen sich beide im Dunkeln nicht, sondern behalten die Farbe und sonstigen Eigenschaften des Gemenges nach der Natur seiner Bestandtheile. Im zerstreuten Tageslichte aber verbinden sich beide allmählig, und die neugebildete Salzsäure, welche jetzt ganz andere Eigenschaften hat, wird von dem Sperrungswasser verschluckt, wodurch das Gasvolum abnimmt. Schliesst man die Glocke mit einem Stopfen oder einer passenden Glasplatte, so kann man sie aus dem Wasser herausheben und durch eine genährte Flamme

das Gasgemenge entzündet. Zu diesem Versuche darf aber die Glocke nicht zu gross sein. Beide Gase vereinigen sich unter Detonation zu Salzsäure. Dasselbe geschieht auch durch einen Strahl directen Sonnenlichtes oder durch einen elektrischen Funken. Waren die Gase trocken, so nehmen sie nach Vereinigung eben so viel Volum, wie vorher, ein, nur hat das Gasgemenge seine Farbe und sonstigen physikalischen Eigenschaften verloren; es riecht sauer, bildet an der Luft Nebel, wird von Wasser verschluckt und verhält sich überhaupt wie salzsaures Gas. Dieser Versuch belehrt uns über die Entstehung und Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure. Praktische Anwendung findet er nicht, indem man diese Säure immer zweckmässiger auf die beschriebenen Weisen darstellt.

Das salzsaure Gas verbindet sich ungemein leicht mit Wasser, sogar mit Eis. Hierbei erwärmt sich das Wasser. 1 Volum Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur von 480 Volumina salzsaures Gas auf, und bildet damit eine Flüssigkeit von 1,2 specif. Gewicht. Man ermittelt dieses Verhältniss, indem man Wasser mit trockenem salzsaurem Gase sättigt, einen Theil dieses Gemenges analysirt, und aus der berechneten oder gefundenen Menge des salzsauren Gases die Volumina desselben nach bekannten Zahlen berechnet.

Die wasserhaltige Salzsäure ist schon sehr lange bekannt. Die arabischen Alchimisten kannten sie, so wie auch ihre Verbindung mit Salpetersäure zu Königswasser. Basilius Valentinus spricht in unbestimmten Ausdrücken davon, musste sie aber bei einem von ihm beschriebenen Versuche erhalten haben. Libavius kannte die Entwicklung der Salzsäure durch Thon aus Kochsalz bei Zutritt von Wasser. Glauber lehrte sie nach der heutigen Methode darstellen, und wusste schon, dass Wasser zur Absorption dabei sein müsse. Priestley stellte 1774 das reine Gas dar. Die antiphlogistische Chemie wusste keinen rechten Bescheid von der Salzsäure, da sie, von dem Vorurtheile befangen, Sauerstoff darin zu suchen, zu keinem Ziele kommen konnte. Davy bewies 1810 ihre wahre Zusammensetzung.

Acidum hydrochloratum. Rp. Acidi hydrochlorati crudi Libras octo, Aquae communis Libras duas vel quantum satis ut pondus spec. miscelae sit 1,12. Immitte in retortam vitream tubulatam cui insint Kali sulphurici acidi Unciae quatuor. Destillatio instituat ex balneo arenae vel ex igne aperto usque ad siccum, Libris duabus ultimum prodeuntibus seorsim receptis.

Pondus spec. sit 1,12, et, si opus fuerit diluendo cum portunculula ultimum obtenta, efficiatur.

Acidum hydrochloratum crudum.

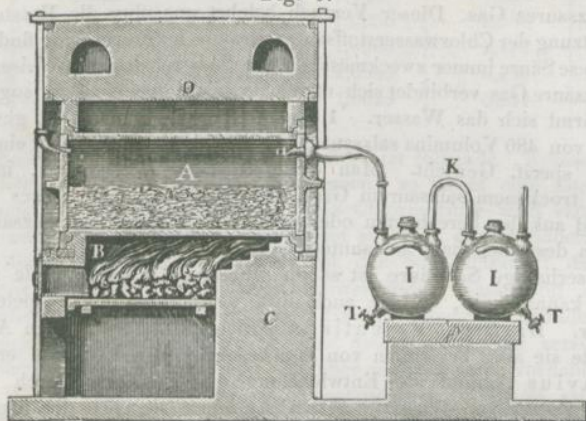
Rohe Salzsäure. Salzgeist.

Eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, rauchend, zerfressend, in der Wärme ganz flüchtig. Sie enthält ausser der Salzsäure meistens Schwefelsäure, zuweilen auch Chlor, schweflige Säure und Eisen. Das specif. Gewicht ist 1,18 bis 1,19. Sie wird in chemischen Fabriken aus Kochsalz mit Zusatz von Schwefelsäure bereitet.

Die rohe Salzsäure wird in grossen Mengen fabrikmässig bereitet, und zwar niemals ihrer selbst willen, sondern um das dabei erzeugte Glaubersalz zu erhalten, wobei der Fabrikant nicht selten gegen seinen Willen und sein Inter-

esse genöthigt ist, die Salzsäure aufzufangen, um nicht die Luft für die Nachbarn zu verderben. Die rohe Salzsäure ist deshalb immer ein Nebenproduct der Sodafabrikation, welche zugleich mit einer Schwefelsäurefabrik vereinigt sein muss. Bei der fabrikmässigen Darstellung der Salzsäure zerlegt man das Kochsalz durch die Schwefelsäure gewöhnlich in liegenden gusseisernen Cylindern *A* (Fig. 9) von ungefähr 5 Fuss Länge

Fig. 9.



Salzsäuredestillation.

und $2\frac{1}{2}$ Fuss Durchmesser, deren Enden durch gusseiserne oder steinerne Deckel verschlossen sind. Man bringt 3 bis 4 Centner Kochsalz in diese Cylinder, und nachdem der Boden erhitzt worden, nach und nach mittelst eines langen gebogenen Trichters von Blei unverdünnte Schwefelsäure ein, und zwar so viel, dass auf 1 Aequivalent Kochsalz nicht mehr als 1 Aequivalent Schwefelsäure kommt. Der untere Theil des Cylinders wird auf diese Weise nicht sehr angegriffen, den oberen Theil schützt man vor den Salzsäuredämpfen durch einen Ueberzug von Thon oder dünnen gebrannten Steinen. Das entweichende Gas leitet man aus *a* durch eine starke Röhre von Glas oder Steingut in eine Flasche von Steingut, welche die Einrichtung einer Woulff'schen Flasche hat, und verbindet mit dieser Flasche eine ganze Reihe ähnlicher Flaschen, welche, wie die erstere, zur Hälfte mit Wasser angefüllt sind. Man sieht in der Zeichnung bei *B* den Feuerraum, bei *C* und *D* die massiven Theile des Ofens. Die Flaschen *II* sind durch die Röhre *K*, und so fort, verbunden, und aus den steinernen Hähnen *TT* kann man von Zeit zu Zeit die fertige Säure in untergesetzte Ballons ablassen und durch die mittleren Hälse der Ballons frisches Wasser eingeben. Die Abkühlung geschieht wegen der Hähne durch überrieselndes kaltes Wasser, welches in Rinnen abläuft, worin die Verdichtungsballons stehen.

Fig. 10.



Querschnitt zu Fig. 9.

In Fig. 10 erscheint der Ofen im Querschnitt. 6 Retorten in 3 Oefen und mit 3 getrennten Feuerungen münden in denselben Schornstein. Das Glasrohr, welches in die Flaschen eintaucht, braucht nur sehr wenig, oder in den ersten Flaschen gar nicht, in's Wasser einzutauchen, denn durch Absorption des Gases entsteht

eine specifisch schwerere Flüssigkeit, welche zu Boden sinkt und der leichteren, weniger gesättigten Flüssigkeit Platz macht. Die in den ersten Flaschen enthaltene Säure ist unrein, sie enthält Schwefelsäure, Eisenchlorid, Spuren von mit übergerissenem Kochsalz und Glaubersalz.

Die rohe Salzsäure wird als solche zu einer Menge von Operationen gebraucht, wozu man sich sonst der Schwefelsäure bediente. Man benutzt sie mit Wasser etwas verdünnt zum Entwickeln von kohlensaurem Gas aus Kreide und Marmor, von Schwefelwasserstoffgas mit Schwefeleisen, von Wasserstoffgas mit Zink, von Chlorgas mit Braunstein, man schlägt Schwefelmilch, Goldschwefel, Benzoessäure damit nieder, man reinigt Gefässe damit, die Oxyde oder kohlensaure Erdsalze festhaltend enthalten. Endlich benutzt man sie zur Darstellung der reinen Salzsäure, wie im vorigen Artikel ausführlich beschrieben ist. Sie dient niemals dazu, direct in Heilmittel einzugehen, sondern zu diesem Zwecke wird nur gereinigte Salzsäure angewendet.

Ihre Verunreinigungen und Prüfungen sind im vorigen Artikel behandelt.

Acidum hydrocyanatum. Blausäure. Cyanwasserstoffsäure.

Nimm: Blutlaugensalz, in kleine Stücke zerstoßen, eine
halbe Unze und zwei Scrupel,
destillirtes Wasser zwei Unzen,
rectificirtesten Weingeist vier und eine halbe
Unze,
rectificirte Schwefelsäure eine halbe Unze
und zwei Scrupel.

Zunächst sollen diese Gegenstände in der angeführten Ordnung in eine gläserne, etwa zwölf Unzen haltende Flasche hineingebracht werden. An die Mündung derselben werde mit Hülfe einer Röhre von Gummi elasticum eine Glasröhre befestigt, die zwei bis drei Linien offene Weite, zwei Fuss Länge hat, und unter einem Winkel von 45 Grad nach dem Boden geneigt ist, an deren freiem Ende ein Auffanggefäß von 8 Unzen Rauminhalt mit einer Blase befestigt werde. Die Flasche soll in ein mit Wasser gefülltes Gefäß gestellt werden, und die Destillation aus dem Bade von siedendem Wasser mit Hülfe einer Weingeistlampe, unter guter Abkühlung der Vorlage, so lange fortgesetzt werden, als noch ein Tropfen übergeht.

Es sollen fünf Unzen übergezogen werden, und das etwa daran Fehlende durch destillirtes Wasser ergänzt werden.

Bewahre sie in halbusigen, sehr gut verschlossenen Flaschen mit der grössten Sorgfalt auf.

Sie muss klar, farblos, von dem bekannten eigenthümlichen Geruche sein.

100 Gran dieser Säure geben 5,5 bis 10 Gran scharf getrockneten Cyansilbers, welche zwei Gran wasserleerer Blausäure entsprechen.

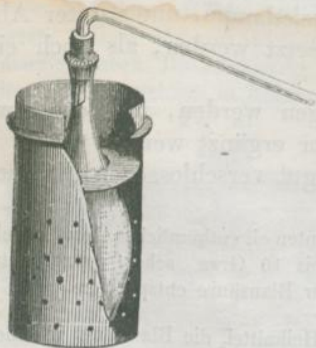
So taucht denn noch einmal das trostlose Heilmittel, die Blausäure, in einem neuen Codex auf.

Welche Mühe haben sich nicht die Pharmaceuten und Chemiker gegeben, den Aerzten dieses Gift in immer gleicher Stärke und Zusammensetzung zu bereiten. Während im Leben der Gebrauch desselben immer mehr schwand, während beobachtende Aerzte immer nur Unheil von dem Gebrauch der Blausäure eintreten sahen, drängten sich in pharmaceutischen Journalen die Bereitungsvorschriften, ein neuer schöner Apparat, eine Prüfungsmethode folgte der anderen. Man kann den Pharmaceuten diesen Eifer nicht übel deuten, indem sie der guten Meinung waren, der Heilkunst einen nützlichen Dienst zu leisten, da dies Mittel immer noch in den Pharmacopoeen stand, und hin und wieder auch verordnet wurde. In der That ist auch von Seiten der Pharmacie alles geschehen, was die Anwendung der Blausäure, wenn sie überhaupt nützlich wäre, erheischen könnte. Allein wozu nützt das Alles, wenn das Resultat aller dieser Mühen keinen Werth hat und nur Unheil anrichtet. Ihr fast auf nichts heruntergekommener Gebrauch, nachdem sie früher viel gebraucht worden war, scheint ihre Entbehrlichkeit zu beweisen. Uebrigens berufe ich mich dieserhalb auf das Urtheil eines erfahrenen Arztes. Riecke sagt in seinem Werke: »Die neueren Arzneimittel,« 2. Auflage, S. 15: »Nach unserer innigsten Ueberzeugung wird sie immer noch zu viel benutzt, und sollte sie — vor der Hand wenigstens — ganz aus dem Arzneimittelschatz verbannt werden.«

Wenn man die Vorschrift der Pharmacopoe ausführt, wovon einmal, auch wenn sie fehlerhaft ist, nicht abgegangen werden darf, so hat man die Sache so zu behandeln.

Man wähle ein bauchiges Arzneiglas mit dünnem Boden von 12 bis 14 Unzen Inhalt, bringe die 14 Scrupel Blutlaugensalz fein gestossen hinein, tarire die 2 Unzen Wasser hinzu, und erwärme das Gemenge, im lose verstopften Glase im Dampfbade, bis sich das Blutlaugensalz vollkommen gelöst hat. Nun tarire man die $4\frac{1}{2}$ Unzen Spiritus hinzu, wodurch sich das Blutlaugensalz grösstentheils wieder ausscheidet, aber in einem so vertheilten Zustande, dass es der Wirkung der Schwefelsäure vollkommen ausgesetzt ist. Nachdem man das milchweisse Gemenge, vorher tarirt, in's Kreisen gebracht hat, tarire man die 14 Scrupel Schwefelsäure hinzu und verstopfe das Glas sogleich. Die Reaction ist unbedeutend, die Flüssigkeit färbt sich blau. Man verbinde die Flasche mit einer langen, oben kurz umgebogenen Glasröhre durch einen passenden Kork, verbinde diese unten mit einer Blase, aber nicht luftdicht, mit der Vorlegeflasche. Sehr zweckmässig ist es, über die 2 bis 3 Fuss lange Glasröhre eine Blechröhre mit Korken zu schieben, um erstere durch Umgeben mit kaltem Wasser vollständiger abkühlen zu können. Die Flasche stelle man in eine Infundirbüchse, giesse Wasser bis zur halben Höhe der Ingredienzien herum, und beginne die Destillation. Die

Fig. 10.



von der Pharmacopoe empfohlene Spirituslampe hat den Vorzug, dass man die Stärke der Destillation beliebig leiten könne. Sie ist bei so unvollkommener Kühlvorrichtung auch unentbehrlich. Hat man dagegen eine bessere Kühlvorrichtung, so kann man auch statt der Weingeistflamme die Hitze des Beindorff'schen Apparates benutzen, und zwar nehme man die Arbeit Morgens beim Anzünden des Feuers unter dem Apparate vor, wobei das Steigen der Wärme so allmählig und langsam geschieht, als dies nur im Wasserbade über der Spirituslampe möglich ist. Ich habe mir zu diesem Zwecke und anderen ähnlichen Destillationen einen leichten Apparat construiert, der hierbei abgebildet ist. Er besteht aus einem

Cylinder von Weissblech, der genau in eine der Infundirbüchsenöffnungen des Beindorff'schen Apparates passt. Mit einem umgelötheten Rande hängt er in dieser Oeffnung. Der Boden des Blechcylinders und seine Wände von unten an bis zu 4 Zoll Höhe sind mit feinen Löchern durchbrochen. Im oberen Theile sind die Wände ganz. Eine ringförmig ausgeschnittene Blechscheibe, mit einem $1\frac{1}{2}$ Zoll grossen Loche in der Mitte, geht über den Hals der Flasche und legt sich auf die Schultern der Flasche, wo sie in jeder Höhe einen Abschluss für den Dampf giebt, da der Blechcylinder überall gleichen Durchmesser hat. Die gefüllte Flasche wird hierin eingesetzt, der Ring darüber geworfen, die Glasröhre aufgesetzt und nun das Ganze in den Beindorff'schen Apparat eingehoben. Das Glas ist ganz mit Dampf umgeben. Die Destillation geht sehr leicht und rasch von Statten. Man regulirt sie durch Oeffnen der Heizthüre am Apparate, wodurch augenblicklich die Intensität der Operation gemässigt oder gesteigert wird. Natürlich kann man auch zum selben Zwecke eine gewöhnliche zum Apparat gehörige Infundirbüchse gebrauchen, und durch Zwischengiessen von etwas Wasser die Uebertragung von Wärme vermitteln.

Gehen wir nun auf den wissenschaftlichen Theil der Vorschrift über.

Dieselbe lässt ein Gemenge aus Blutlaugensalz, Wasser, Spiritus und Schwefelsäure aus dem Wasserbade destilliren. Betrachten wir zunächst das Verhältniss der Schwefelsäure zum Blutlaugensalz, so finden wir, dass beide in gleichem Gewichte genommen sind. Bei diesem Verhältnisse ist die Schwefelsäure nicht nur hinreichend, doppelt schwefelsaures Kali zu bilden, sondern sie waltet noch ausserdem vor. Das Blutlaugensalz besteht bekanntlich aus 2 At. Kalium (78,4), 1 At. Eisen (28), 3 At. Cyan (78) und 3 At. Wasser (27), zusammen 211,4. Nehmen wir nun ein gleiches Gewicht Schwefelsäurehydrat, dessen Atom 49 ist, so haben wir $\frac{211,4}{49} = 4,31$ At. Schwefelsäurehydrat genommen. 4 Atome wür-

den aber schon doppelt schwefelsaures Kali bilden. Nun wird aber selbst das Cyankalium nicht alle zersetzt, indem der grünlich-blaue pulverige Körper noch Cyankalium enthält. Nimmt man an, dass nur $\frac{2}{3}$ oder nach Anderen $\frac{3}{4}$ des Cyankaliums zersetzt werden, so waltet auch die Schwefelsäure, die für diesen Theil berechnet war, vor, und es ist einleuchtend, dass das Verhältniss der Schwefelsäure zum Blutlaugensalz zu stark genommen ist. Da aber durch ein geringeres Verhältniss an Schwefelsäure die Ausbente nicht vermindert, noch die Qualität verschlechtert wird, so wäre in jedem Falle das Verhältniss von 3 Theilen englischer Schwefelsäure auf 5 Theile Blutlaugensalz vorzuziehen gewesen. Die Pharmacopoe lässt nun $4\frac{1}{2}$ Unzen rectificirtesten Weingeist auf die 14 Scrupel Blutlaugensalz hinzufügen.

Nachdem sich vielfach die öffentliche Meinung der Stimmberechtigten gegen einen Zusatz von Weingeist, wie er auch in der 5ten Auflage der Pharmacopoe enthalten war, erklärt hatte, bringt die neue Pharmacopoe dennoch wieder diesen Zusatz. Wir fragen uns mit Recht, welche Gründe mögen zu diesem Zusatze vorhanden gewesen sein. Medicinische können es nicht gewesen sein, denn die Wirkung des Weingeistes ist jener der Blausäure geradezu entgegengesetzt. Bei den wenigen Tropfen aber, die überhaupt gegeben werden, könnte man auch den Weingeistgehalt als absolut unbedeutend übersehen. Chemische und pharmaceutische Gründe sind nicht nur nicht für diesen Zusatz, sondern sogar gegen denselben vorhanden. Die wässerige Blausäure bedarf keines Zusatzes von Weingeist zur Haltbarkeit. Aus Blutlaugensalz mit Schwefelsäure destillirt, ist sie eines der haltbarsten Präparate, das nach jahrelangem Aufbewahren keine Spur von Färbung oder Zersetzung zeigt. In dieser Beziehung ist der Zusatz von Weingeist missig.

Der Weingeist erniedrigt den Siedepunkt des Gemenges und verhindert da-

durch die Zersetzung des Blutlaugensalzes, während auf der anderen Seite die Verdichtung des Destillats erschwert wird.

Bei einer genau nach den Gewichten der Pharmacopoe vorgenommenen Destillation wurden 5 Unzen im Wasserbade übergezogen. Nachdem diese übergegangen waren, wurden noch einige Drachmen in einem besonderen Gefässe übergezogen. Dieselben rochen noch stark nach Blausäure, so wie auch der Rest in der Flasche. Es leuchtet ein, dass beim Ueberziehen der ersten 5 Unzen nicht alle disponibele Blausäure übergegangen war, indem sich solche noch im Nachlauf und im Phlegma vorfand.

3,432 Gramme des ersten Destillats gaben, mit überschüssigem Silbersalpeter gefällt, und durch zwei gleich schwere in einander gesteckte Filter filtrirt, 0,25 Gramme oder 7,28 Procent Cyansilber. Diese entsprechen $\frac{7,28}{5} = 1,456$ Procent Blausäure.

1 Atom Blutlaugensalz (211,4) kann $\frac{2}{3}$ von 2 Atomen Blausäure ($\frac{2}{3} \cdot 54$) oder 36 Blausäure geben. Nach diesem Satze müssten 14 Scrupel = 280 Grane 48 Grane wasserleere Blausäure geben.

5 Unzen oder 2400 Grane zu 1,456 Procent enthalten aber nur 34,94 Grane; es fehlen demnach 13 Grane Blausäure. Die Entwicklung derselben ist offenbar durch den Weingeist verhindert worden, da sich bei diesem grossen Ueberschuss an Schwefelsäure noch Blausäure im Nachlauf und im Phlegma befand.

Die Berechnung, dass die erhaltene Blausäure genau 2 Procent wasserleerer Säure enthalten soll, ist offenbar darauf gegründet, dass alle Blausäure in den ersten 5 Unzen des Destillats enthalten sein soll, denn 2 Procent von 5 Unzen oder 2400 Granen sind netto 48 Grane oder die $\frac{2}{3}$ der von den in 280 Granen Blutlaugensalz enthaltenen 72 Grane Blausäure ($\frac{2}{3} \cdot 72 = 48$). Es geht daraus hervor, dass wenn der Nachlauf überhaupt noch nach Blausäure riecht, keine 5 Unzen Destillat von 2 Procent wasserleerer Blausäure erhalten werden können. Im vorliegenden Falle enthielt der Nachlauf so viel Blausäure, dass er mit sehr vielem Wasser verdünnt werden musste, um nicht von einer salpetersauren Silberoxydlösung zu einem Breie zu gestehen. Das daraus gewonnene Cyansilber wog getrocknet 46 Grane.

Bei einem ähnlichen Versuche enthielt das Destillat 1,465 Procent wasserleere Blausäure, und die bei der ersten Destillation im Destillate enthaltene Blausäure betrug nur 57 Procent von der im Cyankalium allein enthaltenen. 10 Gramme Blutlaugensalz wurden mit 5 Grammen Schwefelsäure und Wasser zweimal zur Trocken destillirt und daraus 88,058 Gramme Destillat erhalten. 9,2 Gramme davon gaben 0,789 Gramme Cyansilber = 0,1578 Gramme wasserleerer Blausäure, und die ganze Menge des Destillats enthielt 1,508 Gramme wasserleere Blausäure. Die 10 Gramme Blutlaugensalz enthalten aber 2,554 Gramme disponible Blausäure im Cyankalium. Es sind aber nur 1,508 erhalten worden, also 59 Procent des darin enthaltenen. Man sieht also, dass niemals alle Blausäure auf eine Destillation erhalten wird, und dass hierin der Grund liegt, dass die 5 ersten Unzen des Destillats nicht 2 Procent wasserleere Säure enthalten können.

Wenn man dagegen durch das Destillationsgefäss anhaltend Dämpfe von siedendem Wasser leitet, so hört die Blausäureentwicklung fast gar nicht auf.

2 Gramme Blutlaugensalz mit 1 Gramme Schwefelsäure wurden so der Destillation unterworfen und das Destillat, so wie die verdichteten Wasserdämpfe in einer vorgeschlagenen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd aufgenommen. Es wurden 2,21 Gramme Cyansilber erhalten. Diese betragen 86,497 Procent von den in 2 Grammen enthaltenen 0,511 Grammen Blausäure des Cyankaliums allein. So lange die Destillation dauerte, trübten die Dämpfe neue Portionen der vorge-

schlagenen Silberlösung. Es schien, als liesse sich die Destillation im Dampfstrahle gar nicht beendigen.

3 Gramme Blutlaugensalz wurden mit 2 Grammen Schwefelsäure und Wasser zweimal zur Trockne destillirt. Das Destillat wurde ganz mit Silbersalpeter gefällt. Das Cyansilber wog 3,465 Grammen = 0,693 Gramme wasserleerer Blausäure. Das Cyankalium allein konnte 0,809 Gramme geben, es sind also hier 85,6 Procent davon erhalten worden.

Eine dritte und vierte Destillation derselben Substanz mit Wasserzusatz gab noch 0,646 Gramme Cyansilber = 0,1292 Grammen Blausäure. Addiren wir diese zu den obigen 0,693 Grammen, so haben wir im Ganzen 0,8223 Gramme Blausäure erhalten, also mehr als in dem Cyankalium allein enthalten sind. Es musste demnach auch noch ein Theil des blauen Niederschlages zersetzt sein; und in der That gab das Filtrat aus der Retorte, mit Blutlaugensalz versetzt, einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau. Es war also freies Eisenoxyd darin enthalten.

Die Destillation soll aus dem Wasserbade über der Spirituslampe geschehen, und die Dämpfe durch eine 2 Fuss lange Glasröhre in eine Vorlage geführt werden, welche mittelst einer Blase mit der Glasröhre verbunden werden soll. Wenn hiermit gemeint ist, dass man, um jede Verdunstung zu verhindern, die Vorlage luftdicht durch die Blase mit der Glasröhre in Verbindung setzen soll, so muss ich diese Vorschrift mindestens für sehr gefährlich erklären. Das Gefäss ist mit Luft gefüllt; durch die Erhitzung addirt sich die Spannung der Weingeistdämpfe zu jener der erwärmten und ausgedehnten Luft. Die Abkühlung der Vorlage wird gegen die Zunahme der Spannung im Inneren nur geringe Hülfe leisten, weil die Zwischenlagerung einer permanenten Luftart der Verdichtung grosse Hindernisse entgegengesetzt. Wenn einmal ein solcher Apparat im Augenblicke platzte, wo der Laborant gerade mit dem Gesichte in der Nöhre wäre, so könnte der Verlust eines Menschenlebens die nächste Folge davon sein. Hoffentlich werden die meisten Apotheker sich die Freiheit herausnehmen, in diesem Punkte von der Vorschrift der Pharmacopoe abzuweichen. Niemals soll eine Destillation mit absolut verschlossenen Gefässen vorgenommen werden, am wenigsten, wenn brennbare oder giftige Dämpfe, oder wie hier, wo sie beides zugleich sind. Kann man ja doch den Schwefeläther, der bei viel niedrigerer Temperatur kocht, in nicht verschlossenen Gefässen ohne merklichen Verlust destilliren und rectificiren.

Die Vorschrift sagt ferner, man solle so lange destilliren, als ein Tropfen noch übergeht, oder bis fünf Unzen übergegangen sind, und wenn etwas daran fehlt, so solle man es durch destillirtes Wasser ergänzen. Diese Bestimmungen widersprechen sich geradezu. Sie setzen voraus, dass es möglich wäre, dass kein Tropfen mehr überginge, ehe noch 5 Unzen Destillat erlangt sind; denn so lange noch Tropfen fallen, soll bis zu 5 Unzen fortdestillirt werden. Es sind aber $4\frac{1}{2}$ Unzen Spiritus und 2 Unzen Wasser, zusammen $6\frac{1}{2}$ Unzen verdünnter Spiritus eingesetzt worden. Dazu kommt noch das Gewicht der Blausäure, des Wassers des Blutlaugensalzes und die Hälfte des Wassers in der Schwefelsäure, so dass unbedenklich 6 bis $6\frac{1}{2}$ Unzen übergezogen werden können, wenn man fortdestillirte. Die in der Pharmacopoe vorgesehene Eventualität, *si quid ponderis deerit*, kann demnach absolut niemals eintreten, und würde in jedem Falle die gröbste Fahrlässigkeit von Seiten des Laboranten verrathen.

Die Vorschrift der Pharmacopoe zur Bereitung der Blausäure ist demnach in jeder Beziehung fehlerhaft; sie verstösst gegen die theoretischen Beziehungen der Wissenschaft, ist im Widerspruche mit sich selbst und der Erfahrung, und schliesst unrichtige Behandlungsweisen ein.

Fragen wir nun, welche Vorschrift an die Stelle der eben besprochenen zu setzen wäre, so würde ich meiner oben ausgesprochenen Ansicht gemäss antworten, gar keine. Da aber so eine Sache nicht so schnell aus dem Gedächtnisse

der Menschen verschwindet, so muss hier noch einmal darauf zurückgekommen werden.

Wir besitzen über die Blausäure eine sehr vollständige Literatur. Ich will hier nur zwei sehr umfassende und vortreffliche Bearbeitungen dieses Gegenstandes berühren, nämlich jene von Otto in seinem Lehrbuche der Chemie (2te Auflage, Bd. II, S. 571), und jene von Wackenroder im Archiv der Pharmacie (Bd. 29, S. 33). Die erste dieser Quellen umfasst alles auch in chemisch wissenschaftlicher Beziehung Wissenswürdige über diesen Gegenstand, die zweite behandelt vorzugsweise die praktische Seite. Ich glaube nicht, diese Dinge besser darstellen zu können, als sie an den benannten Stellen behandelt sind, und nehme deshalb keinen Anstand, das Wissenswürdigste, hoffentlich mit Bewilligung der genannten Verfasser und im Zusammenhange mit meinen eigenen Erfahrungen und Bemerkungen, hier herüberzuziehen.

Es kann keiner Frage unterliegen, dass von allen Stoffen, woraus die Blausäure bereitet werden kann, das Cyaneisenkalium oder das gelbe Blutlaugensalz der einzige praktisch zulässige ist. Es ist nicht nur das billigste, sondern auch das seiner Mischung nach gleichmässigste und bestimmteste Salz. Vor dem mit kohlensaurem Kali geschmolzenen Cyankalium hat es den Vorzug, kein cyansaures Kali zu enthalten und ein bestimmtes Atomgewicht zu haben. Letzteres Salz enthält leicht beigemengtes metallisches Eisen, welches sich mit Wasserstoffgasentwicklung in der freien Säure lösen und, gelöst mit dem Cyankalium, zersetzen würde. Die einzige Verunreinigung, welche im Blutlaugensalz vorkommen könnte, ist eine Beimengung von schwefelsaurem Kali, welches, nach Otto, bis zu 12 Procent darin vorkommen soll. Gegen diesen Körper muss man sich durch vorläufige Prüfung in Acht nehmen, und wenn er sich im Blutlaugensalze befinden sollte, durch eine Analyse des Destillats mit Silbersalpeter sicher stellen. Es kann keine Frage darüber sein, dass die englische Schwefelsäure die einzige zu dieser Arbeit praktisch zulässige Säure ist. Die Pharmacopoe schreibt rectificirte Schwefelsäure vor, da sie aber statt 2 Atome mehr wie 4 nimmt, so ist der kleine Mindergehalt der käuflichen Schwefelsäure ohne alle Bedeutung. Die Phosphorsäure der 5ten Auflage der Pharmacie ist mit Recht verworfen, da sie ein in ihrer Stärke viel schwankenderes Präparat ist als die englische Schwefelsäure. Die anzuwendende Menge der Schwefelsäure ergiebt sich aus unseren obigen Betrachtungen. Wenn man auf 1 Atom Blutlaugensalz (211,4) 2 Atome Schwefelsäurehydrat (98) nähme, so würde es hinreichen, die ganze Menge des Cyankaliums zu zersetzen und mit dem Kali einfach schwefelsaures Kali zu bilden. Es reicht um so mehr hin, als $\frac{1}{3}$ des Cyankaliums dieser Zersetzung entgeht. Nimmt man statt 98 geradezu 100, so stellt sich das einfache Verhältniss von 10 Schwefelsäure auf 21 Blutlaugensalz als genügend heraus. Jedenfalls wäre die Schwefelsäure zum halben Gewichte des Blutlaugensalzes mehr wie hinreichend. Otto empfiehlt zur Darstellung der Blausäure von unbestimmtem Gehalte das Verhältniss von 3 Schwefelsäure auf 5 Blutlaugensalz, was etwas stärker als das eben berechnete ist.

Bei der Destillation zieht sich eine blaue Substanz als äusserst dünnes Häutchen an der mit der Flüssigkeit benetzten Wand der Retorte in die Höhe, gelangt, mag die Retorte auch noch so geräumig sein, in den Hals derselben und fliesst von da in die Vorlage, wenn man, wie es im Allgemeinen bei Destillationen zu geschehen pflegt, den Hals in die Vorlage herabhängen lässt. Man muss zur Vermeidung dieses Uebelstandes die Retorte mit schräg aufwärts gerichtetem Halse einlegen und diesen mit Hülfe einer passend gebogenen weiten Glasröhre und durchbohrten Korkes mit der Vorlage verbinden, wenn man es nicht vorziehen sollte, einen Kolben anzuwenden, in dessen Halse zur Ableitung der Dämpfe eine gebogene Glasröhre mittelst eines durchbohrten Korkes, durch den sie noch ein Stück hindurchragt, befestigt ist.

Wird die Schwefelsäure beträchtlich, etwa mit 9 bis 10 Theilen Wasser, ver-

dünnt angewandt, so siedet der Retorteninhalt bei der Destillation unter sehr heftigem Stossen, und es kann leicht selbst Ueberspritzen der Masse erfolgen. Man verdünnt deshalb die Schwefelsäure zweckmässig nur etwa mit 2 bis 3 Theilen Wasser. Bei dem jetzt eintretenden grösseren specifischen Gewichte der Flüssigkeit setzt sich der blaue Niederschlag nicht mehr ab, sondern bleibt schweben. Ohne Zweifel könnte man das Stossen auch durch einen Zusatz von Glaubersalz, wenn es nur kein Kochsalz enthält, oder schwefelsaurem Kali ganz verhindern, so wie es auch bei zunehmender Concentration der Flüssigkeit von selbst aufhört. Um den zu Anfang der Destillation übergehenden Cyanwasserstoffsäuredampf leichter zu verdichten, wird in die Vorlage etwas Wasser vorgeschlagen, und um der Luft einen Ausweg zu verschaffen, befestigt man in dem Tubulus der Vorlage ein Gasleitungsrohr, dessen äusserer Schenkel in Wasser taucht. Von diesem Wasser wird auch der etwa entweichende Blausäuredampf zurückgehalten. Das Zurücktreten dieses Wassers kann leicht dadurch verhindert werden, dass man neben der Gasleitungsrohre in dem Tubulus der Vorlage eine Sicherheitsrohre befestigt, welche nur sehr wenig in das Wasser der Vorlage eintaucht. Die Abkühlung geschieht am besten in dem Götting'schen Röhrenkühlapparate (s. Mohr's pharm. Technik 1. Aufl. Fig. 43, 121 und 122; 2. Aufl. Fig. 146, 150 und 151).

Als Vorlage kann man auch eine Woulf'sche Flasche nehmen, aus deren einem Halse eine zweischenklige Glasröhre in ein kleines Absorptionsgefäss geht. Man kann alsdann das Ende der Kühlrohre dicht mit dem einen Halse der Flasche verbinden und während der ganzen Destillation auf einer Höhe stehen lassen. Es kann hier als Grundsatz gelten: gute Abkühlung und flotte Destillation. Es ist, wie Otto ganz richtig bemerkt, eine unnütze Quälerei, die Destillation langsam zu betreiben, sondern man kann bei guter Abkühlung den Inhalt der Retorte unausgesetzt lebhaft kochen lassen. Man kann es sehr gut in einer Apotheke so einrichten, dass man die Blausäure im Winter bereitet und sich alsdann des Schnees zum Abkühlen des Wassers und zum Umgeben der Vorlage bedienen.

Die Entwicklung der Blausäure findet in bemerkbarem Grade nicht vor dem Sieden des Wassers Statt. Dies beweist jedoch nicht, dass nicht schon eine Zersetzung des Blutlaugensalzes eingetreten sei, im Gegentheil geht dies aus dem deutlich wahrnehmbaren Geruche der Blausäure und der augenblicklichen blauen Färbung des Gemenges auf das Unzweifelhafteste hervor. Der Grund der Erscheinung liegt wohl darin, dass die Blausäure, mit Wasser verbunden, keine bedeutende Spannung besitzt, und sich also bei einer niederen Temperatur, als wobei die Spannung ihrer mit Wasser verbundenen Dämpfe den Druck der Atmosphäre überwinden kann, nicht freiwillig als Dampf erheben kann. Wenn man Kochsalz mit Wasser mischt, so wird sich beim Zusetzen von Schwefelsäure auch keine Entwicklung von salzsaurem Gase zeigen.

Wackenroder hat zur Darstellung der geringen Menge Blausäure, welche in den Officinen verbraucht wird, einen kleinen Apparat construirt, der in Fig.

Fig. 11.



11 abgebildet ist. Es ist gleichsam eine Destillation mit Luftkühlung. Da aber die Luft eine sehr geringe Wärmecapacität hat und ausserdem ein sehr lockerer Körper ist, so muss die Hitze sehr sorgfältig regulirt werden, damit die Luftkühlung ausreiche. Die Operation wird dadurch etwas langweilig. Je länger aber eine Arbeit dauert und je grössere Aufmerksamkeit man derselben widmen muss, desto leichter misslingt sie einmal, und ich würde deshalb immer demjenigen Apparate den Vorzug geben, der bei der geringsten Aufmerksamkeit ein sicheres Resultat giebt. Ausserdem ist der leere

Inhalt des Apparats fast doppelt so gross, als er bei einer guten Röhrenkühlung sein müsste. Die Kugel des Recipienten ist deshalb angebracht, um die Gefahren des Zurücksteigens unschädlich zu machen. Diese Kugel bleibt auch nach Vollendung der Destillation mit Blausäuredämpfen gefüllt, die sich nicht verdichten. Wenn sich das Destillat mehrmal während der Destillation in die Kugel erhebt und wieder senkt, so muss aus dem Untersetzgefässe ein gleiches mit Blausäuredampf gemengtes Volum Luft unvermeidlich entweichen. Es schützt also selbst der Flüssigkeitsverschluss bei Schwankungen in der Spannung der Dämpfe nicht gegen Verdunstung. Es scheint demnach immer noch Nichts die Vorzüge einer guten Röhrenkühlung und einer lebhaften, gleichmässigen Destillation zu überflügeln. Das Auffanggefäss stelle man noch in kühles Wasser und verbinde es so mit der Kühlvorrichtung, dass dem Ausgange der Dämpfe kein absolutes Hinderniss entgegenstehe, dagegen ein überflüssiger Luftwechsel auch nicht stattfinde. Dies wird leicht durch eine doppelt gebogene Röhre, die in ein zweites und leeres Gefäss eintaucht, erreicht. Man vermeide den Zusatz von Weingeist, nehme das bezeichnete Verhältniss von Schwefelsäure und lasse das Product unter allen Umständen nach dem Resultate einer Silberfällungsanalyse titriren, oder es mit dem Vorschlagwasser bis zu einem bestimmten Gewichte verdünnen, wenn man die Analyse für im Allgemeinen nicht ausführbar hält. Die Pharmacopoe befolgt in dieser Beziehung eine halbe Maassregel. Sie sagt, man solle das Destillat bis zu 5 Unzen ergänzen, und es müsste 9,5 bis 10 Procent gefälltes Cyansilber geben. Wir haben oben nachgewiesen, dass der ganze disponible Blausäuregehalt des Blutlaugensalzes eben hinreicht, um 5 Unzen einer zweiprocentischen Blausäure zu geben, dass dies aber nicht geschehen kann, wenn der Nachlauf nach 5 Unzen noch Blausäure enthält. Die Pharmacopoe bringt also hier den Laboranten in einen unlöslichen Widerspruch: entweder muss er darauf verzichten, 5 Unzen Destillat zu erhalten, wenn es 10 Procent Cyansilber ausgeben soll, oder er muss auf das Resultat der Analyse verzichten, wenn er das Fehlende an 5 Unzen mit Wasser ergänzt oder auch geradezu 5 Unzen überzieht.

Ich komme nun noch auf die anzuwendenden Gewichte der Substanzen. Ich habe darüber folgende Versuche angestellt.

5 Drachmen Blutlaugensalz, in 4 Unzen Wasser gelöst, dazu 3 Drachmen Schwefelsäure gesetzt, wurden aus dem Sandbade zur Trockne destillirt. Das Destillat betrug 4 Unzen 2 Drachmen 1 Scrupel = 2050 Gran. Durch Titriren fand sich der Gehalt dieser Blausäure zu $2\frac{1}{2}\%$. Sie konnte also noch mit $\frac{1}{4}$ Wasser oder Weingeist versetzt werden, um die officinelle Stärke von 2% zu erhalten. Obige 2050 Grane enthielten also im Ganzen 51,25 Grane wasserleere Blausäure. Das Cyankalium des Blutlaugensalzes konnte aber allein 76,6 Grane wasserleere Blausäure geben (211,4 Blutlaugensalz geben 2 Atom = 54 Blausäure), wir hatten aber nur 51,25 Grane erhalten. 51,25 sind aber 66,9 Procent oder $\frac{2}{3}$ von 76,6, also gerade, wie es auch aus den Versuchen Gay-Lussac's sich herausgestellt hat.

Ein andermal hat mir dieselbe Menge der Stoffe und Behandlung 4 Unzen $1\frac{1}{2}$ Drachmen einer Blausäure gegeben, welche sich direct zu 2,04% heraustirte. Hier war also kaum etwas hinzuzusetzen.

5 Drachmen Blutlaugensalz, 4 Drachmen Schwefelsäure und 4 Unzen Wasser gaben 4 Unzen 3 Drachmen 1 Scrupel einer Säure von 3,05% Gehalt. Dies macht auf die ganze Menge 63,72 Grane oder 83% der Blausäure des Cyankaliums. Es ist bekannt, dass auch andere Beobachter bei dieser Destillation $\frac{3}{4}$ von der Blausäure des Cyankaliums wollen erhalten haben, was mit diesem Versuche übereinstimmt. Das Blutlaugensalz wird unter denselben Erscheinungen auch durch Salzsäure zersetzt. Nach einer Berechnung wurden 5 Drachmen Blutlaugensalz, 6 Drachmen reine Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und 4 Unzen

Wasser destillirt. Es wurden 1830 Grane einer Blausäure erhalten, die sich auf 3,06% titirte.

Man ersieht also auch aus diesen Versuchen, wie schwankend und unsicher die Zersetzung des Blutlaugensalzes ist, und dass man durch keine noch so schön ausgearbeitete Vorschrift ein sich gleichbleibendes Präparat erhalten kann. Ich würde deshalb als Vorschrift die folgende Formel empfehlen. 5 Drachmen Blutlaugensalz, in 4 Unzen Wasser gelöst, mit 3 Drachmen Schwefelsäurehydrat aus dem Sandbade zur Trockne destillirt, und das Destillat, ganz abgesehen von der Menge, die es giebt, durch Titriren auf 2% wasserleere Säure zu stellen.

Die genaue Ermittlung der Concentration der Stärke der Blausäure, auf welche sich die Darstellung der medicinischen Blausäure gründet, bietet nicht die mindeste Schwierigkeit dar, sie ist so leicht und einfach, dass jeder Apotheker, welcher von analytischen Arbeiten einen Begriff hat, Resultate erhalten muss, die Zutrauen verdienen. Man wägt von der zu prüfenden Blausäure 100 Grane in einem Unzen- oder Zweiuozenglase genau ab, verdünnt dieselbe nach der ungefähren Concentration mit dem Doppelten bis Vierfachen destillirten Wassers, und setzt dann nach und nach eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder Höllenstein so lange hinzu, als noch dadurch ein Niederschlag von Cyansilber hervorgebracht wird. Nach jedem Zusatze der Silberlösung schüttelt man tüchtig um; der Niederschlag vereinigt sich dadurch zu grösseren Flocken und die darüber stehende Flüssigkeit klärt sich ziemlich, so dass man mit Leichtigkeit bemerkt, ob noch bei fernerm Zusatze der Lösung ein Niederschlag sich bildet oder nicht. Ist die Fällung vollständig, so ist auch der Geruch der Blausäure völlig verschwunden. Man macht sich nun aus demselben Bogen weissen Druckpapiers zwei runde Filter von genau gleichem Gewicht, legt dieselben, eins in das andere gesteckt, in einen Glasrichter, bringt den Niederschlag von Cyansilber darauf, süssst ihn mit destillirtem Wasser sorgfältig aus und trocknet ihn mit den Filtern bei einer Temperatur von ungefähr 80 bis 90° R. Indem man nun das Filter mit dem Cyansilber auf die eine, und das andere leere Filter als Tara auf die andere Wagschale einer genauen und im vollkommenen Gleichgewichte befindlichen Wage bringt, ermittelt man durch Auflegen von Gewichten das Gewicht des Cyansilbers. Das Ineinanderstecken der Filter hat den Zweck, beide Papiere denselben Einflüssen und Lösungsmitteln auszusetzen, damit nicht eines eine Veränderung allein erleide. Das kleinste Filter nimmt man als das äusserste, und sorgt besonders dafür, dass die Flüssigkeit niemals über den Rand laufe, weil sonst doppelt so viel Cyansilber in Abzug käme, als auf das äussere laufen würde.

5 Grane (genauer 4,96 Grane) Cyansilber zeigen 1 Gran wasserleere Blausäure an, und da zu dem Versuche 100 Grane Blausäure genommen wurden, so entsprechen 5 Grane Cyansilber einem Procent wasserleerer Blausäure. Um also den Gehalt in Procenten zu erfahren, hat man nur das gefundene Gewicht des Cyansilbers durch 5 zu dividiren. Angenommen, es wären 13 Grane Cyansilber erhalten worden, so würde der Gehalt $\frac{13}{5} = 2\frac{6}{10}$ oder 2,6 Procent sein.

Schneller und mit einiger Uebung und Sorgfalt selbst noch genauer lässt sich der Gehalt durch folgende Abänderung des eben beschriebenen Verfahrens ermitteln. Man bereitet sich eine Auflösung von $6\frac{1}{4}$ Theilen salpetersaurem Silberoxyd (farblosem Höllenstein) in 93 $\frac{3}{4}$ Theilen Wasser, etwa indem man 50 Theile des Salzes in 750 Gran Wasser auflöst. Denn wenn in 800 Gran der Lösung 50 Gran Salz enthalten sind, so enthält ein Hundert $\frac{50}{8} = 6\frac{1}{4}$ Gran $6\frac{1}{4}$ Gran salpetersaures Silberoxyd enthalten eben so viel Silber, als zur Bil-

dung von 5 Granen Cyansilber erforderlich ist; 100 Grane dieser Lösung zur Fällung von 100 Granen Blausäure verbraucht, zeigen also 1 Gran oder 1 Procent wasserleere Blausäure an. Man wägt sich nun, wie vorhin, 100 Grane der zu prüfenden Blausäure ab und verdünnt sie in einem passenden Glase mit Wasser. Hierauf tarirt man das Fläschchen mit der Silberlösung auf einer genauen Wage ab und bewerkstelligt die Fällung des Cyans durch vorsichtiges Zutropfen derselben zur Blausäure. Nach dem Eintropfen jedes Antheils nimmt man das Glas zwischen dem Daumen und Zeigefinger oder Mittelfinger der linken Hand, die Oeffnung mit letzterer verschliessend, und schüttelt es tüchtig, damit sich der Niederschlag, wie oben erwähnt, in Flocken vereinige und schnell zu Boden sinke. Bei einiger Uebung erkennt man an der Stärke der Fällung oder Trübung, welche ein dann neu zugegebener Tropfen der Silberlösung bewirkt, ob sich die Fällung dem Ende naht, oder ob man noch keck einige Tropfen zugiesen darf. Sobald der Tropfen nur eine Trübung hervorbringt, nicht mehr eine Ausscheidung von Flocken zur Folge hat, muss man nach jedem zugesetzten Tropfen schütteln, und man gelangt dann dahin, jede Spur von Cyan zu fällen, ohne doch irgend einen nennenswerthen Ueberschuss an Silberlösung zuzugeben. Nachdem die Fällung beendet ist, ermittelt man die Menge der verbrauchten Silberlösung durch Wägung des Fläschchens auf der Wage, auf welcher dasselbe tarirt worden war. 100 Grane zeigen 1 Procent wasserleere Blausäure an; sind also 240 Grane verbraucht worden, so enthält die geprüfte Blausäure 2,4 Procent Cyanwasserstoffsäure. Man darf nur daran denken, dass 10 Grane der Silberlösung, also doch mindestens 6 Tropfen derselben, $\frac{1}{10}$ Procent Cyanwasserstoffsäure entsprechen, um zu erkennen, welcher Genauigkeit das Verfahren fähig ist. Der irgend etwas geübte Arbeiter wird nicht mehr als einige Tropfen der Lösung zu viel zusetzen, als einen Fehler von $\frac{1}{10}$ Procent begehen. Kaum brauchte gesagt zu werden, dass anstatt 100 Grane auch jede andere Gewichtsmenge der Blausäure zur Prüfung genommen werden kann, und dass man dann den Procentgehalt durch eine einfache Rechnung findet. Diese bis jetzt übliche Bestimmung des wahren Gehaltes der Blausäure leidet an der Schwierigkeit, den richtigen Moment zu erkennen, welche nur durch bedeutende Uebung überwunden werden kann. Da nun diese Arbeit ohnehin nur glücklicherweise sehr selten vorkommt, so hat man keine Gelegenheit sich diese Uebung zu verschaffen. Es ist also im höchsten Grade dankenswerth, dass Liebig*) dieser Operation die grösste Leichtigkeit und Schärfe durch eine Veränderung in der Art des Zusetzens der Stoffe gegeben hat. Bei der bisherigen Methode wurde der richtige Moment durch Aufhören des Entstehens eines Niederschlags in einer Flüssigkeit erkannt, worin bereits ein harter Niederschlag war. Nach Liebig wird der richtige Moment durch das erste Entstehen einer Trübung in einer vorher ganz klaren Flüssigkeit bemerkt. Der Sachverhalt ist folgender.

Wenn man zu freier Blausäure Aetzkali oder Aetznatron im Ueberschusse setzt, so entsteht Cyankalium oder Cyannatrium mit Ueberschuss des Alkalis. Setzt man zu Cyankalium eine kleine Menge salpetersaures Silberoxyd, so entsteht Cyansilber und salpetersaures Kali. Das Cyansilber schlägt sich aber nicht nieder, so lange Cyankalium in der Lösung ist, weil Cyansilber sich mit dem Cyankalium zu einem löslichen Salze verbindet, welches durch Aetzkali nicht zersetzt wird. Durch ferneren Zusatz von salpetersaurem Silber wird immer mehr Cyankalium zersetzt und immer mehr Cyansilber gebildet. Die Verbindung ist eben noch ganz gelöst, wenn das Cyankalium und Cyansilber gleich viel Cyan enthalten, weil das von Ittner entdeckte Cyansilberkalium die Formel $K\ Cy +$

*) Annalen der Pharmacie 77, 102.

Ag Cy (Atom 199,2) hat. Sobald aber die kleinste Menge Cyankalium über die Hälfte zersetzt wird, scheidet sich Cyansilber aus. Man kann also aus der entstehenden Trübung wahrnehmen, wann die Hälfte der vorhandenen Blausäure an Kalium, die andere an Silber gebunden war. Da man nun den Gehalt der zugesetzten Silberlösung genau kennen kann, woraus man die Hälfte des Cyans der Blausäure erschliesst, so weiss man auch daraus die ganze Menge der Blausäure. Man gebraucht also zu diesem Versuche gerade nur halbmal soviel salpetersaures Silberoxyd, als zu dem früheren Fällungsversuche, weil die Hälfte des Cyans unverändert bei dem Kalium bleibt, und nur die andere Hälfte an das Silber tritt.

Um nun diese Methode praktisch auszuführen, verfähre man folgender Maassen:

Man wäge genau 63 Gran weissen und reinen Höllenstein auf einer kleinen Wage ab, bringe ihn in ein tarirtes Glas, und giesse soviel destillirtes Wasser hinzu, dass die ganze Lösung mit dem Höllenstein genau $12\frac{1}{2}$ Unzen oder 6000 Gran wiege. Dann schüttle man um bis zur vollständigen Lösung. Diese Flüssigkeit enthält also in 6000 Granen soviel Silbersalpeter, um 10 Gran wasserleere Blausäure vollständig zu zersetzen, und es würden 600 Gran genau hinreichen, um 1 Gran wasserleere Blausäure zu fällen. Da aber bei dieser Methode nur die Hälfte der Blausäure an das Silber tritt, so zeigen 300 Grane verbrauchte Silberlösung bis zum Entstehen der ersten Trübung einen Gran wasserleere Blausäure an. Von der zu prüfenden Blausäure wäge man nun genau 100 Grane (1 Drachme 2 Scrupel) oder 200 Grane (2 Drachmen 4 Scrupel) ab, füge einige Tropfen Kochsalzlösung hinzu, und giesse nun von der Silberlösung allmählig hinzu, so lange der sich jedesmal bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird. Gegen Ende giesst man tropfenweise zu, bis die erste leichte Trübung entsteht. Die Trübung ist Chlorsilber von dem zugesetzten Kochsalze. Dadurch wurde die Richtigkeit der Analyse nicht gestört, weil Chlorkalium oder Chlornatrium nicht die Eigenschaft besitzen, Cyansilber zu lösen.

Man wägt nun, indem man das tarirte Glas der Silberlösung auf die Wage stellt, die verbrauchte Menge der Silberlösung aus, und dividirt die Grane durch 300, wodurch man erfährt, wie viel Grane wasserleerer Blausäure in 100 (oder 200 Granen, wie man eben genommen hat) Granen Blausäure enthalten sind. Im ersten Falle giebt die Zahl unmittelbar die Procente an, im letzteren würde sie erst durch 2 getheilt werden.

Die Verdünnung geschieht nach dem Ausfalle der Analyse durch Berechnung. Gesetzt, man habe 3 Unzen oder 24 Drachmen einer Blausäure von 2,6 Procent Gehalt, bei der 780 Grane Silberlösung auf 100 Grane verbraucht worden wären, und wolle sie auf 2 Procent verdünnen, wie viel Wasser muss man zusetzen?

24 Drachmen zu 2,6 Procent enthalten $24 \times 2,6$ Procent wasserleere Blausäure.

Setzt man nun x Wasser zu, so hat man $24 + x$ des Gemenges, und da dasselbe 2 Procent enthalten soll, so ist sein Gehalt $(24 + x) 2$. Da aber der Blausäuregehalt in beiden Fällen der Summe nach gleich ist, so ist auch

$$24 \cdot 2,6 = (24 + x) 2,$$

woraus

$$62,4 = 48 + 2x$$

$$x = \frac{62,4 - 48}{2} = 7,2,$$

man muss also 7,2 Drachmen Wasser zusetzen. $\frac{2}{10}$ Drachmen sind aber 12 Grane. Man kann auch so schliessen: Dieselbe Menge Blausäure stellt um so mehr Procente dar, je weniger das ganze Gemenge beträgt; es steht also Procentgehalt und Grösse des Gemenges in einem umgekehrten Verhältnisse; also

neuer Procentgehalt zum alten, wie alte Quantität des Gemenges zum neuen, oder

$$2 : 2,6 = 24 : x$$

$$x = \frac{2,6 \cdot 24}{2} = \frac{62,4}{2} = 31,2,$$

es müssen also aus den 24 Drachmen 31 Drachmen 12 Grane werden, oder 7 Drachmen 12 Grane, wie oben, zugesetzt werden.

Die reine wasserleere Blausäure ist wasserhell, dünnflüssig. Sie gefriert bei 12° R. (-15° C.) zu einer faserigen Krystallmasse. Ihr specif. Gewicht ist bei $14,4^{\circ}$ R. (18° C.) 0,6969 bis 0,705. Sie siedet bei $21,28^{\circ}$ R. ($26,6^{\circ}$ C.). Die officinelle Blausäure gefriert wegen ihres Weingeistgehaltes nicht, ist ebenfalls wasserhell und dünnflüssig. Sie darf nicht in's Gelbliche gefärbt sein, und keinen blauen Bodensatz haben. Ihr Gehalt an wasserleerer Blausäure, der in der beschriebenen Weise ermittelt wird, ist das wichtigste Kriterium ihrer richtigen Beschaffenheit; von anderen möglichen Verunreinigungen will ich nur folgende erwähnen:

Mit starken Mineralsäuren. Sie röthet alsdann das Lackmuspapier stark, und fällt aus einer farblosen Lösung von Cyanquecksilber-Jodkalium (Caillet's Doppelsalz) rothes Jodquecksilber, wenn sie keinen Weingeist enthält.

Mit Schwefelsäure. Trübung und Fällung des Chlorbaryums.

Mit Salzsäure. Die Säure mit Ammoniak versetzt und im Wasserbade eingedampft, hinterlässt Salmiak, während Cyanammonium verfliegt. Der mit Silbersalpeter erzeugte Niederschlag löst sich nicht vollständig in warmer concentrirter Salpetersäure. Liebig, Annalen der Pharm. 18, 70.

Mit Schwefelwasserstoff. Braune Fällung von Cyanquecksilber.

Mit Ammoniak. Diese Säure bräunt sich schnell, entwickelt mit Aetzkali in der Kälte Ammoniak, hinterlässt mit doppelt schwefelsaurem Kali verdunstet, einen ammoniakhaltigen Rückstand.

Mit Cyanquecksilber. Wenn sie nach Vauquelin's Methode bereitet ist und nicht lange genug Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Sie giebt dann mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist.

Mit Ameisensäure. Sehr häufig bei grossem Ueberschuss der Säure in der Destillation. Die Flüssigkeit röthet Lackmuspapier, ohne Schwefel- oder Salzsäure zu enthalten. Löst man Quecksilberoxyd darin und erwärmt, so erfolgt durch Reduction des Quecksilbers graue Trübung und Niederschlag von Quecksilberkugeln. Durch Digestion mit kohlensaurem Bleioxyd und Abdampfen des Filtrats erhält man Nadeln von ameisensaurem Bleioxyd.

Die Blausäure besteht aus 1 Atom Cyan (26) und 1 Atom Wasserstoff (1) hat also das Atomgewicht 27. Das Cyan besteht aus 2 Atom Kohlenstoff ($2,6 = 12$) und 1 Atom Stickstoff (14) hat also das Atomgewicht 26. Die Blausäure zersetzt sich mit Oxyden in Cyanmetalle und Wasser. Die Cyanmetalle enthalten in der Regel 1 Atom Cyan und 1 Atom Metall.

Was die Theorie der Zersetzung des Blutlaugensalzes durch die verdünnte Schwefelsäure betrifft, so geht schon das Wesentlichste davon aus den obigen Darstellungen hervor. Das Blutlaugensalz besteht aus 2 Atomen Cyankalium und einem Atom Cyaneisen. In welcher Art wir diesen Körper unter sich in Verbindung denken, ist Sache der speculativen Chemie, und berührt uns hier nicht näher. Es steht dagegen fest, dass das Eisencyanür bei diesem Destillationsprocesse selbst nicht zersetzt, sondern nur ausgeschieden wird, weil sein Lösungsmittel, das Cyankalium, zerstört und in ein gemeines Sauerstoffsalz verwandelt wurde. Ueber die eigentliche Zusammensetzung dieses anfangs grün-

lich wissen, nachher in's Blaue übergehenden Körpers ist man noch nicht ganz im Reinen. Man weiss aus qualitativen Bestimmungen, dass man selbst bei einem Ueberschuss von Schwefelsäure nur $\frac{2}{3}$, nach Anderen $\frac{3}{4}$ der Blausäure, welche im Cyankalium enthalten ist, erhalten kann; ebenso weiss man auch, dass das ausgeschiedene Pulver, gewaschen, getrocknet und gegläht, an Wasser Cyaneisenkalium wieder abgibt.

Die Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure entsteht erst durch Zersetzung von Wasser, indem dessen Sauerstoff an das Kalium, dessen Wasserstoff an das Cyan geht und damit Blausäure bildet, welche, mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, übergeht.

Die Blausäure ist das furchtbarste Gift, welches wir kennen. Sie tödtet augenblicklich und in der kleinsten Menge, um so sicherer, je weniger sie mit Wasser verdünnt ist. Schon sehr schwaches Einathmen des Dampfes bewirkt Kopfwahl, Ohnmacht, schnelles Athmen und alle Erscheinungen der Asphyxie. Sie tödtet durch augenblickliche Hemmung des Stoffwechsels und der Nerven-thätigkeit. Man kann deshalb bei allen Arbeiten damit nicht vorsichtig genug sein, und muss immer für Luftzug sorgen, und die Thüren des Raumes, worin man arbeitet, immer offen halten.

Von den Bemühungen, die Blausäure aus anderen Substanzen und auch ohne Destillation darzustellen, soll nur Einiges mitgetheilt werden.

Robiquet, Magendie und Trautwein empfehlen, um die Blausäure immer von gleichem Gehalte herzustellen, sie durch Verdünnung der wasserleeren mit Wasser zu bereiten. Die französische Pharmacopoe von 1837 hat diese gefährliche Methode aufgenommen, und auch Wöhler dieselbe jeder anderen vorgezogen. Es ist keine Frage: dass man auf diese Weise eine richtig titrirte Blausäure darstellen könne; aber auf der andern Seite muss man auch zugeben, dass diese Bereitungsmethode für die Mehrzahl der Apotheker als zu umständlich und practisch unzulässig sich nicht passt, dass sie sehr gefährlich ist, dass sie eigentlich nur mit Hülfe von Schnee oder Eis ausgeführt werden kann, und endlich, dass sie durchaus nicht sicherer und zuverlässiger ist, als die oben von uns empfohlene Methode. Die ungemeine Flüchtigkeit der wasserleeren Blausäure, im Vergleich zur wasserhaltigen, macht diese Arbeit zu der gefährlichsten. Nur durch ein Gemenge von Schnee und Kochsalz kann man diejenige Kälte hervorbringen, um die sich rasch entwickelnden Dämpfe dieses flüchtigen Giftes zu verdichten. Der leere Raum der Gefässe ist mit dem dichten Dampfe gefüllt. Dieses alles in Verbindung mit den künstlichen Vorrichtungen der Chlorcalciumröhren, der graduirten Messröhren, der Beschränkung der Arbeit auf die kalte Jahreszeit, stellt der Einführung und Empfehlung dieser Methode die grössten Hindernisse entgegen.

Eine der ältesten und früherhin sehr gebräuchlichen Bereitungsmethoden der Blausäure ist die von Vauquelin. Hiernach wurde 1 Theil Quecksilbercyanid in 8 Theilen Wasser aufgelöst und ein reichlicher Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, bis alles Quecksilber als Schwefelmetall ausgefällt war und die Flüssigkeit überschüssigen Schwefelwasserstoff enthielt, den man hernach durch Schütteln mit etwas Bleiweiss wegnahm. Die im bedeckten Trichter filtrirte Flüssigkeit sollte nach der Rechnung $2\frac{1}{2}$ Procent wasserleere Blausäure enthalten. Die Vauquelin'sche Blausäure ist sehr der freiwilligen Entmischung unterworfen. Ihr Gehalt kann leicht durch Verdunstung der Blausäure und durch den Umstand, dass das aus Berlinerblau bereitete Quecksilbercyanid immer eine gewisse Menge Cyankalium enthält, unsicher werden.

Die Methode von Clark, welche darin besteht, reines Cyankalium mit einer äquivalenten Menge Weinstensäure zu zersetzen, leidet nur an dem klei-

nen Uebelstande, dass man kein reines, wasserfreies Cyankalium darstellen kann. Das mit dem geglühten Cyankalium durch Auflösen und Eindampfen erhaltene kann gewiss nicht auf Reinheit Anspruch machen. Zwar hat Wiggers (Annalen der Pharmacie, 29, 65) gelehrt, wie man durch Hineinleiten blausaurer Dämpfe in eine weingeistige Lösung von Aetzkali reines Cyankalium darstellen könne; allein auch dieses Präparat ist nicht so ganz leicht darzustellen, es kann leicht mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali verunreinigt sein, da es an der Luft getrocknet werden muss.

Die Methoden, aus Cyanblei mit verdünnter Schwefelsäure, oder aus Cyansilber mit verdünnter Salzsäure Blausäure abzuscheiden, sollen hier nur bei häufig erwähnt werden, da sie niemals zu diesem Zwecke gebraucht wurden und auch nicht leicht gebraucht werden dürften.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, mit wie viel Mühe man nach einem Dinge gestrebt hat, was nichts ist. Die Blausäure ist und bleibt eine Calamität in der Heilkunst und den Officinen, und es haben mehr Menschen*) theils durch Unachtsamkeit beim Laboriren, theils durch die Ungleichheit der Vorschriften ihr Leben oder ihre Lebensfrische eingebüsst, als Kranke davon Hülfe und Genesung fanden.

Wie ungleich der Gehalt an reiner Blausäure in den nach gesetzlichen Vorschriften bereiteten medicinischen Blausäurearten ist, ersieht man aus folgenden Angaben.

In 100 Theilen der nach den genannten Pharmacopoeen bereiteten Blausäure sind enthalten an wasserfreier Blausäure: nach der nordamerikanischen Pharmacopoe $1\frac{6}{10}$, nach der österreichischen, badischen, holländischen, 5ten preussischen $2\frac{1}{2}$, nach der baierischen 4, nach der hessischen 18 bis 20, nach der Londoner und Dubliner 2 bis $2\frac{1}{2}$, nach der hannöverschen, Hamburger, 6ten preussischen 2, nach der sächsischen $1\frac{3}{10}$, nach der schleswig-holsteinischen 3, nach der Pariser 12 Theile. Dieselbe Dosis Blausäure, die, nach der einen Pharmacopoe bereitet, kaum eine bemerkbare Wirkung hervorbringen wird, kann, nach einer anderen bereitet, den Tod herbeiführen. Auch diese von den Pharmacopoeen selbst angegebenen Gehalte sind an und für sich nicht alle sicher, da ihre Bestimmung und Berechnung nicht überall auf richtigen Voraussetzungen und Prüfungsmethoden beruht, wie wir an der Vorschrift unserer neuen Pharmacopoe oben gesehen haben.

Die Blausäure wurde von Scheele entdeckt und ihrer Zusammensetzung nach richtig erkannt. Berthollet bestätigte dies später. Ittner beschäftigte sich vorzugsweise um 1809 damit, und seit dieser Zeit datirt sich auch ihre Anwendung in der Medicin, und bald darauf folgte der grosse Missbrauch, der davon gemacht wurde. Allmählig aber nahm der Gebrauch der Blausäure wieder ab und ist jetzt, mit wenigen Ausnahmen, fast wieder auf Null gesunken. Für die Zukunft ist ihr zu prophezeien, dass sie, ausser in der Chemie, nur zum Tödten von Hunden, Katzen und Elephanten gebraucht werden dürfte.

Acidum hydrocyanatum. Rp. Kali borussici Drachmas quinque, solve in Aquae destillatae Unciis quatuor, adde Acidi sulphurici crudi Drachmas tres et destillationem e cucurbita in balneo arenae posita institue usque ad siccum.

Productum elicited eo usque Aqua destillata diluatur, ut grana centum acidi contineant grana duo Acidi hydrocyanati anhydri; quod eo dignoscitur, si centum grana acidi, Kali caustico excedente addito, re-

*) Journal général de Médecine, Juin 1828, p. 367.

quirunt grana 580 usque ad 620 Solutionis, ex granis 63 Argenti nitrici fusi ad Uncias duodecim et dimidiam aqua destillata explendae, ut praecipitatum levissimum non amplius solubile fiat.

Acidum nitricum. Salpetersäure. Saurer Salpetergeist.

Nimm: Gereinigtes salpetersaures Kali acht Pfund,
bringe sie in eine Retorte und giesse darauf
rohe Schwefelsäure acht Pfund.

Die Retorte soll von diesen Gegenständen nur zur Hälfte gefüllt werden.

Die Destillation werde mit gelindem Feuer eingeleitet und gegen Ende bei verstärktem so weit fortgesetzt, bis die Masse ruhig fliesst. Zu der gewonnenen Säure giesse so lange eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, als noch eine Trübung entsteht. Das Gemenge stelle einige Tage ruhig hin. Die abgegossene klare Flüssigkeit destillire aus einer Retorte fast bis zur Trockenheit, das Product verdünne mit destillirtem Wasser bis zum specif. Gewicht von 1,200.

Bewahre es in Gefässen, die mit Glasstöpseln verschlossen sind.

Es sei klar, ganz farblos, von Salzsäure und Schwefelsäure frei.

In hundert Theilen sind 27,6 Theile wasserleere Säure enthalten.

Nach der Pharmacopoe soll die verdünnte reine Salpetersäure in zwei Operationen dargestellt werden. Zuerst soll aus Salpeter, der nicht vollkommen chlortfrei ist, eine unreine Salpetersäure destillirt, diese mit salpetersaurem Silber gefällt, nach dem Absetzen durch Rectification gereinigt werden. Dies ist ein practischer Fehler. Wenn Salpetersäure von Anfänge her aus Salpeter destillirt, kann sie auch aus unreinem Salpeter sogleich chemisch rein erhalten, und dann mit weniger Kosten und Zeitverlust dasselbe Product in einer Operation erhalten werden, wozu die Pharmacopoe zwei Operationen vorschreibt. Wenn man aber eine bereits destillirte chlorhaltige Salpetersäure aus dem Handel bezieht, kann man sie durch Fällern mit Silber und auch durch Fractionirung rein erhalten. Da dies Product in allen Fällen, sowohl seiner Reinheit als Stärke nach, ein bestimmtes ist, so kann es dem Apotheker in diesem Falle unzweifelhaft überlassen bleiben, wie er eine reine, richtig starke Salpetersäure darstelle. Wir haben also die verschiedenen Operationen einzeln zu betrachten.

Am leichtesten geht die ganze Arbeit, wenn man bei der Urbereitung sogleich einen chemisch reinen Salpeter, mindestens von Chlormetallen freien, anwendet. Das Product ist von Anfang an rein, es entstehen wenig rothe Dämpfe, und Verlust durch Zersetzung findet fast nicht Statt. Die Arbeit wird geführt, wie die folgende, wo wir den zweiten Fall annehmen, man wolle aus einem noch schwach mit Chlormetallen verunreinigten Salpeter, wie er im Handel als gereinigter vorkommt, eine chemisch reine Salpetersäure bereiten.

Man stösst den Salpeter zu einem gröblichen Pulver und bringt dasselbe durch eine möglichst weite Glasröhre durch den Hals einer Retorte in dieselbe hinein, mit der Vorsicht, dass keine Theile an dem Halse innen sitzen bleiben.

Es ist dies eine der Destillationsarbeiten, in welchen die Retorte durch keine andere Art von Gefäss ersetzt werden kann. Ist die Retorte tubulirt, so muss der Tubulus durch einen Glasstöpsel geschlossen sein, weil alle anderen Verschlüssungen der Säure nicht widerstehen. Nachdem der Salpeter eingeschüttet ist, giesst man die concentrirte Schwefelsäure nach, wo möglich mit noch grösserer Vorsicht. Wenn der Salpeter rein war, so findet fast keine sichtbare Einwirkung Statt, waren aber Chlormetalle vorhanden, so entwickeln sich rothe Dämpfe. Man ziehe nun die Glasröhre mit der Vorsicht aus, dass sie die Wände des Halses der Retorte nicht berühre. Um dies zu können, wähle man eine unten schon etwas eingezogene und verengte Glasröhre.

Fig. 12.



Einfaller.

Fig. 13.



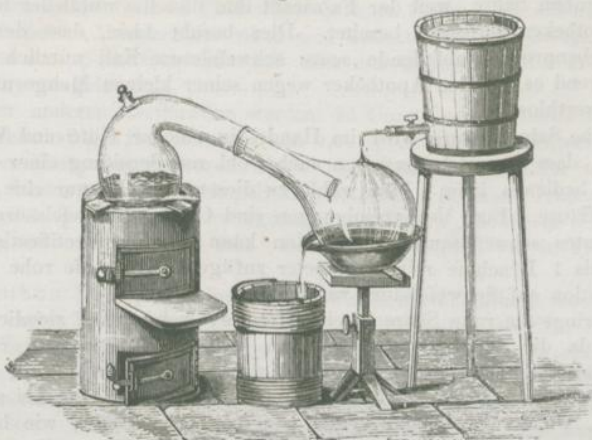
Salpetersäuredestillation.

Man setze jetzt die Retorte in eine Capelle ein, Fig. 13, und bedecke auch noch den oberen Theil derselben mit irgend einem Schirme, z. B. einer umgestürzten irdenen Schüssel, und lege vorläufig ein kleines Gefäss vor, während man ein grösseres reines in Bereitschaft hält. Es beginne nun langsam die Destillation. So lange noch rothe Dämpfe in der Retorte sind, ist das Product auch noch chlorhaltig; sobald sie aber heller werden, mache man eine Probe, indem man die Vorlage wegzieht, und mit Silbersalpeter versetztes destillirtes Wasser in einem Reagenzgläschen unterhält. So lange noch Trübung selbst nach einigen Minuten stattfindet, lege man das erste Gefäss wieder vor, und wiederhole von Zeit zu Zeit die Probe, bis die zuletzt herabfallenden Tropfen mit Silber keine Spur von Opalisiren mehr erzeugen. Man legt nun das reine grössere Gefäss an, und setzt die Destillation mit gegen Ende etwas gesteigertem Feuer fort. Es ist angenommen worden, dass man einen weiten Glaskolben an den Hals der Retorte angelegt habe. Ein solcher reicht zur vollständigen Verdichtung nur bei sehr mässigem Feuer aus, und wenn er selbst von aussen kühl gehalten wird. Man bedeckt ihn wohl mit einem Garnnetze oder lockerem Zeuge und lässt einen Strahl kaltes Wasser aus sehr geringer Höhe, um Spritzen zu vermeiden, darauf rinne. Wie man das Ganze bei Anwendung des kleinen Windofens anordnen könne, zeigt Fig. 14 auf nebenstehender Seite. Der Kolben muss, um sich örtlich nicht zu stark zu erhitzen, einen grossen Inhalt haben, und der Hals der Retorte bis in den Bauch des Kolbens hineinreichen.

Auch hier eignet sich Röhrenkühlung sehr gut, wenn man passende Apparate hat. Sie können in der pharmaceutischen Technik nachgesehen werden. Es ändert dies nur die Bequemlichkeit der Arbeit. Gegen Ende bilden sich durch Zersetzung, welche durch Hitze veranlasst wird, wieder rothe Dämpfe,

wodurch das Ende der Operation angezeigt ist. Man lässt erkalten und nimmt ab, wenn keine Tropfen mehr fallen.

Fig. 14.



Salpetersäuredestillation.

Bei der ersten Destillation aus Salpeter ist die Abkühlung meistens leichter, als bei der Rectification, weil hier eine reichlichere Dampfbildung stattfindet.

Es könnte die Frage erhoben werden, ob es in öconomischer Beziehung vortheilhafter sei, Kali- oder Natronsalpeter anzuwenden. Diese Frage berührt jedoch nicht das pharmaceutische Laboratorium, da die Pharmacopoe entschieden den Kalisalpeter vorschreibt. Aber auch abgesehen davon, lässt sich noch Manches zu Gunsten des Kalisalpeters sagen, obgleich er in neuerer Zeit durch die ungemeine Billigkeit des Chilisalpeters verdrängt wurde. Für die chemische Technik bleibt der Preis und seine Beziehung zum Atomgewichte immer maßgebend, und wir können dessen Werth nicht vermindern. Für das pharmaceutische Laboratorium muss aber die Güte, Gleichheit des Products, die Leichtigkeit, es zu gewinnen, leitend sein. In dieser Beziehung steht nun der Kalisalpeter mit Recht vor.

Wegen seiner geringeren Löslichkeit im kalten Wasser lässt sich der Kalisalpeter durch Decken (deplaciren) viel leichter frei von Chlormetallen darstellen, als der Natronsalpeter.

Bei der Destillation mit 2 Atomen Schwefelsäurehydrat lässt sich der Rest von Chlormetallen in dem Kalisalpeter zerstören, die Destillation geht mit der grössten Leichtigkeit vor sich, und man erhält auf den ersten Schlag chemisch reine Salpetersäure.

Der Natronsalpeter schäumt mit concentrirter Schwefelsäure stark auf, und es müssen deshalb für kleine Mengen Substanz grosse Gefässe angewendet werden.

Bei Anwendung einer verdünnteren Schwefelsäure dauert die Chlorentwicklung sehr lange.

Der Natronsalpeter bringt leicht eine Verunreinigung mit sich, die man wohl übersehen kann, und die im Kalisalpeter niemals vorhanden ist, nämlich Jod.

Aus diesen Gründen ist der Kalisalpeter trotz seines etwas, aber nicht viel höheren Preises, im pharmaceutischen Laboratorium jedenfalls dem Natronsalpeter vorzuziehen.

Die leichte Darstellung eines chemisch reinen Salpeters wird unter dem entsprechenden Namen genauer beschrieben werden.

Ungleich vortheilhafter stellt sich für den Apotheker die Reinigung einer käuflichen rohen Säure, weil der Fabricant ihm dieselbe wohlfeiler liefern kann als der Apotheker sie selbst bereitet. Dies beruht darin, dass der Fabrikant das als Nebenproduct abfallende saure schwefelsaure Kali nützlich verwenden kann, während es für den Apotheker wegen seiner kleinen Menge und Unreinheit ganz werthlos ist.

Die rohe Salpetersäure wird im Handel in solcher Güte und Wohlfeilheit dargestellt, dass man sich derselben auch wohl zur Bereitung einer reinen Salpetersäure bedienen kann. Man wählt zu diesem Zwecke nur eine starke und rauchende Säure. Ihre Verunreinigungen sind Chlor, Schwefelsäure, auch mit übergespritztes schwefelsaures Kali. Man kann vor der Rectification auf das Pfund $\frac{1}{2}$ bis 1 Drachme reinen Salpeter zufügen, wenn die rohe Säure eine starke Reaction auf Schwefelsäure verräth.

Man bringt die rohe Säure in eine Retorte, welche man ziemlich weit füllen kann, da die Flüssigkeit immer dünn bleibt und niemals übersteigt, und setzt sie in's Sandbad oder auf freies Holzkohlenfeuer in einiger Entfernung von den brennenden Kohlen. Man kann das freie Feuer nur bei solchen Destillationen, wo der Rückstand in der Retorte bis zu Ende, wie hier, flüssig bleiben muss, mit Sicherheit anwenden. Nun erhitzt man die Salpetersäure sehr langsam und prüft die am Halse der Retorte herabfallenden Tropfen mit Silber- oder Quecksilbersalpeter, wie oben angegeben wurde. Sobald keine Reaction mehr stattfindet, und zwei hinter einander folgende Proben die vollständige Abwesenheit des Chlors beweisen, legt man die bereits zurecht gestellte grosse Vorlage an und destillirt fast bis zur Trockne. Diese Arbeit geht, bei gut besorgter Abkühlung, ungemein leicht und rasch vor sich. Ich ziehe sie unbedenklich der ursprünglichen Destillation aus dem Salpeter vor. Sie ist öconomischer, wegen des geringeren Verbrauchs von Brennmaterial, weil niemals eine Retorte verunglückt; sie dauert viel weniger lang und man erhält keine Nebenproducte, die man entweder wegwerfen muss, wenn man sie, um die Retorte zu retten, auflösen würde, oder denen zu Liebe man die Retorte zerschlagen muss, und die man nachher doch nicht als saures schwefelsaures Kali benutzen kann, weil meistens ein Rückhalt von Salpetersäure darin steckt.

Rechnet man den Preis des ostindischen Salpeters, der aber zu dieser Destillation noch zu unrein ist, per Pfund zu $3\frac{1}{2}$ Sgr., und die Schwefelsäure per Pfund zu 1 Sgr., so kostet ein Einsatz von 12 Pfund Salpeter und 12 Pfund Schwefelsäure 1 Thlr. 24 Sgr., und wenn man daraus $7\frac{3}{4}$ Pfund Salpetersäure der ersten Destillation erzielt, die von einem so rohen Salpeter noch einer Rectification bedarf, so kostet das Pfund der erhaltenen Säure, ohne das Brennmaterial, den Verlust der Retorte und die Arbeit zu rechnen, 7 Sgr., während man eine rauchende Salpetersäure von 1,44 bis 1,45 specif. Gewicht zu 6 Sgr. per Pfund und darunter kaufen kann. Rectificirt man diese aus einer Retorte, so erhält man, mit den blossen Kosten der Feuerung und der Arbeit, eine chemisch reine Salpetersäure, deren Gewicht etwa nur $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{10}$ weniger beträgt, als die in Arbeit genommene rohe Säure. Da die Destillation der rohen Salpetersäure weder sehr belehrend noch unterhaltend ist, so ist eben kein Grund, aus blosser Arbeitslust diese Arbeit jedesmal von Haus aus vorzunehmen, wenn man sie auch dann und wann zur Belehrung der Gehülfen ausführen lässt. Man muss aber festhalten, dass zwischen Arbeiten zum Nutzen und Arbeiten zum Belehren ein Unterschied ist, und dass ich durch diese Darstellung der Ansicht verdienstvoller Pharmaceuten über das zu wenige Arbeiten in den pharmaceutischen Laboratorien nicht entgegenreten will.

Bei einer derartigen Rectification hatte die zuerst übergehende Säure ein specif. Gewicht von 1,45, dann sank es bis auf 1,41 und blieb so bis zu Ende. Der kleine Rest in der Retorte hatte ebenfalls dasselbe specif. Gewicht von 1,41. Eine Säure von 1,41 enthält 58 Procent wasserleere Säure, eine solche von 1,45 enthält 66 Procent. Man hat also noch eine bedeutende Verdünnung vorzunehmen, um auf das specif. Gewicht 1,200 oder den Gehalt mit 27,6 Procent wasserleerer Säure zu gelangen.

Bei einer anderen Rectification wurden 32 Unzen einer dunkelrothen stark rauchenden chlorhaltigen Salpetersäure von 1,44 specif. Gewicht eingesetzt. Nachdem 3 Unzen übergegangen waren, hörte jede Reaction auf Chlor auf und es wurden $26\frac{1}{2}$ Unzen einer schwach gelben, rauchenden chemisch reinen Salpetersäure von 1,434 specif. Gewicht übergezogen. 2 Unzen blieben in der Retorte, $\frac{1}{2}$ Unze mag verloren gegangen sein. Die ganze Operation war in $1\frac{1}{2}$ Stunden abgemacht.

Nach Anthon kann eine Salpetersäure, welche Chlor enthält, durch blosses Erhitzen in einem Kolben von ihrem Chlorgehalte befreit werden. Man zieht von Zeit zu Zeit eine Probe mit einem Glasstäbchen, und lässt in ein Reagenzglaschen tröpfeln. Dieser Fall kann bei selbstbereiteter Säure vorkommen, wo man den Moment des Aufhörens der Chlorreaction nicht richtig getroffen hat, und in einer sonst reinen Säure nur noch Spuren Chlor hat. Sie werden nach diesem Verfahren ohne weitere Rectification entfernt.

Die Pharmacopoe lässt, nach dem Vorgange vieler Lehrbücher, die Salpetersäure durch Fällung mit Silbersalpeter reinigen. Wenn der Chlorgehalt gering ist, so gehört allerdings wenig Silber dazu, was auch nicht verloren ist; in diesem Falle aber giebt die Rectification auch nur einen sehr kleinen unreinen Vorlauf; ist aber bei der Destillation die unrein übergehende Säure bedeutend, so braucht man auch viel Silbersalpeter zum Füllen.

Bei der Fällung muss man die Säure in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche bringen und mit einer genügenden Menge Silbersalpeter, das von kupferhaltigen Münzen herrühren kann, versetzen. Die Flüssigkeit wird trüb, und klärt sich trotz starken Schüttelns nicht schnell. Erst am folgenden Tage ist sie klar genug, um darin wahrnehmen zu können, dass ein fernerer Zusatz noch Trübung erzeugt. Man muss so lange Zusetzen, bis dies nicht mehr stattfindet. Nun lässt man vollständig absetzen, was oft 5–6 Tage fordert, und giesst dann die vollkommen klare Flüssigkeit in die zur Destillation bestimmte Retorte. Wackenroder hält eine grosse Absetzflasche, worin ein in roher Säure gelöstes Zweithalertsstück sich befindet. Das mag im chemischen Laboratorium angehen, wo man die Arbeit ihrer selbstwillen häufig wiederholt, allein im pharmaceutischen wäre es doch zu viel verlangt, für eine so selten vorkommende Arbeit Jahrelang eine grosse fast leere Flasche mit einem Inhalte von Chlorsilber, Kupfer und unbestimmt viel salpetersaurem Silberoxyd herumstehen zu haben. Solche Sachen gerathen in Vergessenheit oder es stösst ihnen im Laufe der Zeiten etwas zu. Bei der Rectificationsmethode zerfällt die rohe Salpetersäure in reine und unreine, und damit ist wieder alles aus dem Wege. Es muss jedoch Jedem überlassen bleiben, ob er lieber »Bewahrt« oder »Verwahrt das Feuer und das Licht« rufen will.

So ganz unschuldig ist aber auch die Silberfällungsmethode nicht, wenn man nicht Sorge trägt, dass nicht die kleinste Spur des Niederschlags von Chlorsilber aus der Retorte entfernt bleibe. Zwar sagt die Pharmacopoe, dass die Flüssigkeit klar abgegossen werden soll, allein diese Vorschrift kommt auch bei anderen Arbeiten vor, wo das Nichtbefolgen fast keine Folgen hat, während es hier das totale Verfehlen des Zweckes nach sich zieht. Das Klarabgiessen wird meistens empfohlen als wie etwas, was sich von selbst versteht, um das Stossen zu ver-

hindern. Nirgendwo aber ist deutlich darauf hingewiesen, dass das Nichtklarabgiessen unvermeidlich eine chlorhaltige Salpetersäure erzeugt. Ich hatte schon früher einen Verdacht auf die Reinigung der Salpetersäure mit Silbersalzen, da mir einmal eine so bearbeitete Säure chlorhaltig überging und ich dies auf Unreinheit der Gefässe zu werfen suchte. Später habe ich das Sachverhältniss genauer untersucht und mich von der Richtigkeit meines Verdachtes überzeugt. Ich nahm 2 Grane salpetersaures Silberoxyd, füllte es, in Wasser gelöst, mit reiner Salzsäure, wusch es mit destillirtem Wasser vollkommen aus und brachte es, nachdem das Wasser abgegossen war, mit 3 Unzen chemisch reiner rauchender Salpetersäure in eine kleine Retorte. Ich legte ein 4 Fuss langes Glasrohr vor und destillirte über der Spirituslampe ohne Abkühlung mit Wasser. Als das flockige Hornsilber in die Salpetersäure kam, vertheilte es sich zu einem feinen Pulver. Beim Erwärmen der Säure klärte sich die Säure auf, das Hornsilber zog sich zu einer schwammigen Masse zusammen, und das Kochen fand beständig von dem Hornsilber aus Statt.

Das erste Destillat gab eine starke Reaction auf Chlor, ebenso auch das zweite, und auch etwas noch das dritte, aber weniger, weil das Chlorsilber schon eine zu dichte Consistenz angenommen hatte. Alle Destillate waren aber chlorhaltig und nicht als reine Salpetersäure zu gebrauchen. Der farblose Rückstand, in der Retorte vom Chlorsilber abgegossen, gab mit Salzsäure eine starke Trübung, die in der Wärme zu einem Flöckchen zusammenging. Es war also wirklich Chlorsilber von der reinen Salpetersäure zersetzt worden; das Chlor fand sich im Destillat und salpetersaures Silberoxyd im Rückstande. Es ist demnach einleuchtend, dass, wenn man die Salpetersäure nicht ganz klar absetzen lässt, oder, in der Meinung, nichts Uebles zu thun, etwas Chlorsilber mit in die Retorte giebt, eine unreine Salpetersäure erhalten werden muss. Ich zweifle nicht daran, dass, wenn den Verfassern der neuen Pharmacopoe diess Verhältniss bekannt gewesen wäre, sie die Silbermethode wahrscheinlich nicht in den neuen Codex würden aufgenommen haben, besonders da ein einfacheres, kürzeres, wohlfeileres und vor allem sichereres Mittel, denselben Zweck zu erreichen, existirt.

Die Verdünnung geschieht in einem farblosen Glase, und da sich die Säure hierbei bedeutend erwärmt, so muss man, wegen der Bestimmung des specif. Gewichtes, darauf Rücksicht nehmen. Es ist wesentlich, die verdünnte Säure eine Zeit lang im Wasserbade in einem kurzhalsigen Kolben zu erwärmen, damit sie die Reste von Stickstoffoxydgas abgiebt und in reine geruchlose Salpetersäure übergehe. Die Pharmacopoe hat diesen Handgriff nicht empfohlen, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil die Salpetersäure selten als Arzneimittel, sondern nur zur Darstellung anderer Präparate gebraucht wird. Durch Zusatz von Wasser zersetzt sich die Untersalpetersäure, welche in der gefärbten rauchenden Salpetersäure enthalten ist, durch ungleiche Vertheilung des Sauerstoffs auf der einen Seite in Salpetersäure, auf der anderen in salpetrige Säure und Stickoxydgas, ohne Zweifel, weil das Wasser keine oder schwache Affinität zur Untersalpetersäure hat, dagegen starke gegen die Salpetersäure. Es entsteht um so mehr salpetrige Säure und um so weniger Stickoxydgas, je niedriger die Temperatur und je weniger die zugesetzte Wassermenge beträgt. Durch Erhitzen kann man die salpetrige Säure veranlassen, sich in Stickoxydgas und Salpetersäure umzusetzen.

Die Theorie der Salpetersäuredestillation ist folgende. Der Salpeter besteht aus Salpetersäure und Kali ohne Wasser. Die Salpetersäure besteht aus Stickstoff und Sauerstoff. Sie kann nicht allein bestehen, sondern nur in Verbindung mit Oxyden, wozu denn auch das Wasser zählt. Sie ist eine sehr starke Säure und macht in der Kälte selbst der Schwefelsäure den Besitz der Alkalien zum Theil streitig. Da sie aber viel flüchtiger ist, so wird, wie bei der Salzsäure,

durch Wärme ihre räumliche Trennung von den mit ihr verbundenen Basen durch die stärkere und schwerer flüchtige Schwefelsäure bewirkt. Man nimmt auf 1 Atom Kalisalpeter (101,2) 2 Atome Schwefelsäurehydrat ($2 \cdot 49 = 98$) und da die käufliche englische Schwefelsäure immer etwas mehr als 1 Atom Wasser enthält, so nimmt man, wie in der Vorschrift der Pharmacopoe geschah, von beiden gleiche Gewichte. Es entsteht in diesem Falle doppelt-schwefelsaures Kali. Die Schwefelsäure hat nämlich zwei Verbindungen mit Kali. In der ersten verhält sich der Sauerstoff der Schwefelsäure zu dem des Kalis wie 3 : 1, in der zweiten wie 6 : 1. Die erste oder neutrale Verbindung enthält kein Wasser, die zweite aber so viel, dass der Sauerstoff des Wassers gleich dem des Kalis ist. Man kann das doppelt-schwefelsaure Kali deshalb auch als ein Doppelsalz aus neutralem schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Wasser betrachten. An die Stelle des einen Atoms Wasser, was in der Schwefelsäure enthalten war, ist das Kali des Salpeters getreten, und das Wasser ist an die ausgeschiedene Salpetersäure getreten und mit derselben überdestillirt. Ein Atom Wasser ist die geringste Menge, womit ein Atom Salpetersäure existiren kann. Würde ihr dies auch noch entzogen, so würde sie in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfallen.

Bei vollkommener Zersetzung und Vermeidung jedes Verlustes sollte aus 1 Atom (101,2) Salpeter 1 Atom (63) Salpetersäurehydrat oder 62,2 Procent gewonnen werden. Aber selbst bei Anwendung von vollkommen trockenem Salpeter und einer Schwefelsäure, welche genau das Hydrat, $\text{SO}_3 + \text{Aq.}$, darstellt, gewinnt man nicht das der Schwefelsäure entsprechende Monohydrat. Man erhält nämlich 65 Theile statt 62,2, was davon herrührt, dass das doppelt-schwefelsaure Kali in der Hitze etwas Wasser an die sich verflüchtigende Salpetersäure abgibt. Dies ist jedoch von keinem Belange, da man die Salpetersäure in dieser höchsten Concentration niemals gebraucht, wenigstens nicht zu pharmaceutischen Zwecken. Schlägt man in der Vorlage auf 5 Pfund Kalisalpeter, woraus 3 Pfund Salpetersäure erhalten werden, 2 Pfund destillirtes Wasser vor, so erhält man 5 Pfund Salpetersäure von ungefähr 1,30 specif. Gewicht. Die Pharmacopoe schreibt zum medicinischen Gebrauch eine Salpetersäure von 1,200 specif. Gewicht vor. Die von 5 Pfund Salpeter erhaltene concentrirte Säure bis zu 9 Pfund verdünnt, liefert eine solche. $4\frac{1}{4}$ Pfund Natronsalpeter entsprechen 5 Pfund Kalisalpeter.

Nach Wittstein muss man die Schwefelsäure bei Anwendung von Natronsalpeter mit $\frac{1}{4}$ Wasser verdünnen, um das Uebersteigen des Inhalts der Retorte bei der Destillation und Verlust durch Zersetzung der Salpetersäure zu verhüten, weil das doppelt-schwefelsaure Natron nicht 1 Atom Wasser, wie das Kalisalz, sondern 3 Atome binde, und diese dem Salpetersäurehydrat entziehe. Er empfiehlt als ein passendes Verhältniss 100 Theile salpetersaures Natron, 116,7 englische Schwefelsäure und 30 Wasser.

Das Salpetersäurehydrat ist eine farblose Flüssigkeit von 1,54 specif. Gewicht bei 16° R. nach Mitscherlich. Es fängt ungefähr bei 69° R. an zu sieden, kann aber ohne Zersetzung nicht destillirt werden; man erhält daraus ein stark gefärbtes, also Untersalpetersäure haltendes Destillat. Sie wird auch vom Sonnenlichte theilweise zersetzt, und die Stöpsel der Flaschen werden nicht selten von dem ausgeschiedenen Sauerstoffgase gelüftet, weshalb man jede Salpetersäure enthaltende Flasche vorsichtig und mit etwas abgewandtem Gesichte öffnen muss, damit nicht ein etwa aufspritzender Tropfen die Augen verletzen könne.

Pelouze und Millon haben durch Destillation von concentrirter Säure mit englischer Schwefelsäure das reine Monohydrat dargestellt.

Eine Säure von weniger als 1,40 specif. Gewicht liefert bei der Destillation anfangs eine schwächere Säure, bis der Rückstand ein specif. Gewicht von 1,41 hat. Von da an ist die übergehende Säure von gleicher Stärke mit der in der Retorte noch kochenden; sie hat auch nothwendig jetzt den höchsten Siedepunkt,

da die leichter flüchtigen Verbindungen jedenfalls früher übergehen und erst beim Stillstehen des Siedepunktes die höchste Temperatur erreicht sein kann. Diese Säure hat ungefähr 56 Procent wasserleere Säure, und es entspricht diese Zusammensetzung am meisten der Formel, dass 1 Atom Salpetersäure mit 5 Atomen Wasser verbunden ist. Der Sauerstoff der Säure und des Wassers sind sich also hier einander gleich.

Je mehr das Salpetersäurehydrat verdünnt wird, desto mehr nimmt sein specif. Gewicht ab. Die folgende Tabelle von Ure zeigt den Gehalt an wasserfreier Säure in der verdünnten von verschiedenem specif. Gewichte.

Tabelle

über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Specifisches Gewicht.	Säurepro-cente.	Specifisches Gewicht.	Säurepro-cente.	Specifisches Gewicht.	Säurepro-cente.	Specifisches Gewicht.	Säurepro-cente.
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,8	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,6	1,146	20,7	1,005	0,8

Die officinelle Säure von 1,200 specif. Gewicht raucht nicht mehr an der Luft. Sie ist eine farblose saure Flüssigkeit von bestimmtem süßlichsaurem Geruche. Man prüft sie folgendermassen auf ihre Reinheit.

Sie kann Chlor enthalten. Um dies zu entdecken, fügt man einige Tropfen salpetersaure Silberoxydlösung hinzu und lässt eine Zeitlang stehen. Bei geringen Spuren zeigt sich erst nach einiger Zeit eine milchige Trübung oder sogenanntes Opalisiren, welches man am besten gegen einen dunkeln Hintergrund erkennt. In sehr starker Salpetersäure bleibt die Reaction mit Silbersalpeter bei geringen Spuren von Chlor oft aus, und tritt erst bei Verdünnung mit Wasser ein.

Schwefelsäure wird in der verdünnten Säure durch einige Tropfen eines

Barytsalzes gefunden. Je nach der blossen Trübung oder Fällung schliesst man auf eine schwächere oder stärkere Verunreinigung.

Die Salpetersäure muss vollkommen flüchtig sein. Lässt man einige Tropfen auf einem Platinbleche oder einer Glastafel verdunsten, so zeigen sich im reflectirten Lichte die kleinsten Spuren feuerbeständiger Stoffe, deren Natur mannigfaltig sein könnte, hier aber nicht näher zu berühren ist, weil sie in jedem Falle durch Rectification davon zu trennen wären.

Eine durch die Reaction mit Silber als chlorfrei erkannte Salpetersäure ist nothwendig auch jodfrei, könnte aber noch Jodsäure enthalten. Eine solche Säure, mit Vitriolöl destillirt, liefert, nachdem alle Salpetersäure übergegangen, ein Sublimat von Jod. Wenn man eine solche Säure mit Kali neutralisirt, sie mit Stärkemehl versetzt und Vitriolöl tropfenweise zusetzt, so soll, nach Lambert, Bläuung erfolgen.

Die Salpetersäure kannte bereits Geber im 6ten Jahrhundert. Raimund Lullius stellte sie in der 2ten Hälfte des 13ten Jahrhunderts durch Destillation eines Gemenge von Salpeter und Thon dar. Basilius Valentinus lehrte sie mit Vitriol austreiben, und gab ihr den Namen: Salpeterwasser. Glauber erfind die heutige Methode, sie mit Schwefelsäure auszutreiben, und stellte sie in rauchendem Zustande dar. Deville stellte die wasserleere Salpetersäure in Krystallform dar, durch Behandeln von trockenem salpetersaurem Silberoxyd mit Chlorgas. Die Krystalle sind flüchtig und zersetzbar. Nach einiger Zeit sprengten sie die Gefässe.

Acidum nitricum. Rp. Acidi nitrici crudi fumantis q. v., immitte in retortam vitream et destillationi subijce. Guttulae primum destillantes explorentur Argento nitrico soluto, num hoc adhuc praecipitent vel turbidum reddant. Quod si cessaverint, vas alterum excipiens bene mundatum appone, et destillationem ad finem usque continua. Acidum obtentum aqua destillata dilue, ut pondus spec. sit 1,2.

Acidum nitricum crudum.

Rohe Salpetersäure. Salpetergeist. Scheidewasser.

Eine farblose oder schwachgelbe, ätzende, durch Wärme ganz flüchtige, wenig rauchende Flüssigkeit, die ausser Salpetersäure zuweilen Untersalpetersäure und Salzsäure, seltener auch Schwefelsäure enthält. Das specif. Gewicht beträgt 1,250 bis 1,260. Sie wird in chemischen Fabriken aus Kali- oder Natronsalpeter unter Zusatz von Schwefelsäure gemacht.

Die rohe Salpetersäure wird in chemischen Fabriken bereitet. Sie wird heut zu Tage nur mit Schwefelsäure dargestellt, während man sich früher, bei höheren Preisen dieser Säure, des calcinirten Eisenvitriols und des Thons dazu bedient hat. Die Destillation geschieht in langen Oefen, wo eine Menge von Retorten, die mit ihren Hälsen nach beiden Seiten aus dem Ofen hängen (Galleerenöfen) mit einem Feuer geheizt werden. Die Fabriken können diese Säure viel wohlfeiler liefern, als der laborirende Pharmaceut, weil bei der Bereitung im Grossen das Feuer ungleich nützlicher gebraucht wird, da es nicht von einer Capelle in den Kamin abzieht, sondern 12—16 Retorten auf einmal erhitzt; weil

die Rohwaaren aus dem Grosshandel zu billigeren Preisen bezogen werden; weil die Abfälle in so grosser Menge erhalten werden, dass man sie in besonderen Aufarbeitungen verwerthen kann; endlich, weil die tägliche Ausführung derselben Arbeit alle Vortheile, Erfahrungen und Kunstgriffe lehrt, die bei einer selteneren Praxis sich entweder nicht herausstellen, oder durch die Zwischenzeiten wieder in Vergessenheit gerathen.

Die rohe Salpetersäure, mit Wasser verdünnt, dass sie entweder farblos ist, oder eben nur noch gelblich erscheint, kommt im Handel als Scheidewasser vor, weil man sich derselben zur Scheidung des Silbers von dem Golde bedient. Die Verdünnung kann der Pharmaceut wohl selbst vornehmen, und es ist zu rathen, sich niemals die verdünnte Säure, sondern nur die concentrirte, rauchende Säure zu kaufen.

Zu welchem Zwecke diese verdünnte Salpetersäure hier in der Pharmacopoe aufgenommen ist, leuchtet eben nicht ein, da zum arzneilichen Gebrauche nur die reine Säure gebraucht wird.

Man kann diese Säure zur Rectification gebrauchen, aber eben so gut auch die rauchende.

Das Scheidewasser enthält meistens Chlor und Schwefelsäure, von denen es auf die im vorigen Artikel bezeichnete Weise befreit wird.

Acidum nitricum fumans. Rauchende Salpetersäure.
Rauchender Salpetergeist. Salpetrigsaure Salpetersäure.

Nimm: Gereinigten Salpeter in gestossenem Zustande vier Pfunde;

bringe ihn in eine Retorte und giesse darauf

rohe concentrirte Schwefelsäure zwei Pfunde, wovon die Retorte nur zur Hälfte gefüllt sein soll.

An die Retorte lege eine Vorlage, und zwischen dem Halse der Retorte und der Mündung der Vorlage bringe eine etwa zwei Linien weite Glasröhre an, damit das entwickelte Gas entweichen könne. Nachdem die Fugen mit einem Kitte aus Leinsamenmehl und Wasser verschlossen worden, beginne die Destillation, unter vollständiger Abkühlung der Vorlage, anfänglich mit gelinderem Feuer, gegen Ende aber bei heftig verstärktem Feuer, so lange noch Säure übergeht.

Das Product soll in Gefässen, die mit Glasstöpseln verschlossen sind, aufbewahrt werden.

Es besitze eine orangengelbe Farbe, stosse an freier Luft einen rothen, erstickenden, sehr ätzenden Rauch aus, besitze ein specifisches Gewicht von 1,520 bis 1,525 und sei ziemlich frei von Chlor.

Der Unterschied in der Destillation der rothen rauchenden Salpetersäure von der im vorvorigen Artikel beschriebenen besteht darin, dass die Schwefelsäure nur zum halben Gewichte, wie in obiger Vorschrift, in die Mischung eingeht. Es kann sich alsdann nur einfachschwefelsaures Kali bei völliger Zersetzung bilden. Da aber die Schwefelsäure ein grosses Bestreben hat, doppelt schwefelsaures Kali zu bilden, so findet dies von Anfang dennoch Statt, und der Hergang der Operation wird viel verwickelter. Vermischt man eine Auflösung

von doppelschwefelsaurem Kali und Salpeter, so kann man das Wasser davon abdestilliren, ohne dass Salpetersäure ausgetrieben wird. Im Verhältniss, als das Wasser entweicht, steigt der Siedepunkt des Gemenges, und erst, wenn die Temperatur 160° R. übersteigt, fängt die Austreibung der Salpetersäure an, indem sich das doppelschwefelsaure Kali auch bei dieser Temperatur schon selbst anfängt zu zersetzen. Das eine Atom Wasser, was das doppelschwefelsaure Kali enthält, wäre zwar hinreichend, bis zur völligen Zersetzung des Salpeters einfaches Salpetersäurehydrat zu geben, wenn es sich so gleichmässig losrisse. Allein im Anfange geht mehr Wasser als 1 Atom mit der Salpetersäure fort, und gegen Ende fehlt es natürlich. Hierdurch und durch die zugleich herrschende hohe Temperatur wird die Salpetersäure zum Theil zerstört und zerfällt in die salpetrige Säure, Sauerstoff und eine wasserhaltige Säure, die beständiger als das erste Hydrat ist. Gegen das Ende der Operation, wenn die Temperatur bis zur Rothglühhitze gestiegen ist, und die Salpetersäure nicht mehr so viel Wasser von der Schwefelsäure erhält, um das erste Hydrat zu bilden, wird sie fast ganz zerlegt. Selbst wenn man auf 100 Theile Salpeter 72,6 Schwefelsäure nahm, entwickelten sich gegen Ende der Destillation viele rothe Dämpfe, und man musste eine sehr hohe Temperatur anwenden, um die letzte Menge Salpeter zu zersetzen, und von der Salpetersäure ging gleichfalls ein Theil verloren.

Erst wenn man 2 Atome Schwefelsäure, oder auf 100 Theile Salpeter 98 Theile englische Schwefelsäure nahm, ging die Zersetzung gleichmässig bis zu Ende vor sich und man verlor keine Salpetersäure. Die Destillation geht alsdann leicht und schnell von Statten, man gewinnt an Zeit und Brennmaterial.

Alle diese Verhältnisse sind am genauesten von Mitscherlich studirt worden (s. Pogg. Annal. 18, 152).

Die rauchende gelbe und gelbrothe Salpetersäure ist ein Gemisch in wandelbaren Verhältnissen von Salpetersäure, salpetriger Säure und Untersalpetersäure. Es ist schwierig, genau anzugeben, welche Erscheinungen jeder dieser drei Säuren gebühren.

Die salpetrige Säure (1 Atom Stickstoff, 3 Atome Sauerstoff) ist im reinen Zustande eine indigblaue Flüssigkeit, die schon unter 0° siedet.

Die Untersalpetersäure (1 Atom Stickstoff, 4 Atome Sauerstoff) ist bei -16° R. farblos, bei -8° R. fast farblos, bei 0° bis $+8^{\circ}$ blassgelb, bei 12 bis 23° R. pomeranzengelb und um so dunkler je wärmer. Sie siedet bei 20 bis 21° R. bei constantem Siedepunkt. Sie bildet einen dunkelgelbrothen Dampf, den man früher für luftartig hielt, weil er mit anderen permanenten Gasarten gemengt der Verdichtung widerstand. Dieser Dampf riecht eigenthümlich süß, schmeckt sauer, röthet Lackmus und färbt thierische Stoffe gelb.

Auch die salpetrige Säure hat einen gelbrothen Dampf.

Mitscherlich betrachtet die Untersalpetersäure als salpetrigsaure Salpetersäure, welche der Mischung nach mit obiger Zusammensetzung übereinkommt, indem 1 Atom salpetrige Säure (NO_2) und 1 Atom Salpetersäure (NO_3), zusammen N_2O_5 oder 2 Atome NO_4 ausmachen.

Die reine salpetrige Säure soll sich bei 0° reichlich in Wasser ohne Zersetzung auflösen, über 0° aber viel Stickoxydgas entwickeln und wässrige Salpetersäure übrig lassen.

Die Untersalpetersäure zersetzt sich durch Wasser ebenfalls, durch ungleiche Vertheilung des Sauerstoffs, in Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickstoffoxyd. Durch Erwärmen und Zufügen von mehr Wasser endigt die Zersetzung mit Zurücklassung von farbloser Salpetersäure und Entwickeln von Stickoxydgas. 2 Atome Untersalpetersäure (2NO_4) geben 1 Atom Salpetersäure (NO_3) und 1 Atom salpetrige Säure (NO_2); und 3 Atome Untersalpetersäure (3NO_4)

geben 2 Atome Salpetersäure (2NO_5) und 1 Atom Stickoxydgas (NO_2); und endlich 3 Atome salpetrige Säure (3NO_3) geben 1 Atom Salpetersäure (NO_5) und 2 Atome Stickoxydgas.

Bei der Verdünnung dieser Säure mit Wasser entwickelt sich Wärme, die Schicht der Vermischung wird grün, zuletzt wird die ganze Masse grün, und durch noch mehr Zusatz von Wasser tritt Farblosigkeit ein.

Diese Säure wird zur Bereitung des *Spiritus aetheris nitrosi* oder früheren *Spiritus nitrico-aethereus* gebraucht. Sonst findet sie keine Anwendung in der Pharmacie.

Acidum phosphoricum. Phosphorsäure.

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

Bringe sie in eine hinreichend weite gläserne Retorte mit lose angelegter Vorlage, und lasse sie im Sandbade gelinde warm werden, bis der Phosphor ganz gelöst ist, indem man das Ueberdestillirte von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgiesst. Giesse alsdann die Flüssigkeit in eine Porcellanschale, und dampfe sie auf sechs bis sieben Unzen ein, oder bis man salpetersaure Dämpfe weder durch den Geruch noch durch einen mit ätzender Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab mehr wahrnimmt. Dann füge vier und zwanzig Unzen Schwefelwasserstoffwasser hinzu, um etwa beigemischtes Arsenik zu trennen. Die Flüssigkeit lasse einige Tage an einem lauwarmen Orte stehen, filtrire sie und lasse sie im Sandbade eindampfen, bis alles Schwefelwasserstoffgas verflogen ist. Dann werde sie mit destillirtem Wasser bis zum specif. Gewichte von 1,130 verdünnt und filtrirt.

Sie sei farblos, von Arsensäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ganz frei.

Sie enthält 16 Procent wasserleere Säure.

Die Pharmacopoe hat nur eine Phosphorsäure aufgenommen, und zwar diejenige, die in der 5ten Auflage mit *purum* bezeichnet war. Es ist anzuerkennen, dass in der neuen Auflage alle reine chemische Stoffe nicht mehr mit *purus* bezeichnet werden, indem die Reinheit als die Regel, die zuweilen zugelassene Unreinheit als die Ausnahme betrachtet wird. So haben wir *Acidum nitricum*, *Acidum hydrochloratum* als reine Säuren aufgeführt gesehen, während die unreinen Arten derselben als *cruda* bezeichnet werden.

Die Phosphorsäure wird aus Phosphor mit Salpetersäure dargestellt. Die dazu verwendete Salpetersäure ist die eben bezeichnete reine, von dem specif. Gewichte 1,200. Wendet man eine viel stärkere Säure an, so tritt bei erhöhter Reaction durch die Wärme eine stürmische, mit Wärmeentwicklung begleitete Wirkung ein, die gerade dadurch sich noch ferner steigert, und bis zum Auseinanderliegen der Masse mit Zersprengen der Gefässe wachsen kann. Um solche Ereignisse zu vermeiden, ist die durch Erfahrung als passend bewährte Verdünnung der Salpetersäure zum specif. Gewichte von 1,200 empfohlen. Wie man aber auch die Sache einrichten möge, man kommt dabei nicht ohne alle

Verluste davon, indem immer Dämpfe von phosphoriger Säure auch bei der besten Abkühlung entweichen. Man verfährt zweckmässig in der folgenden Art. Man bringe die 2 Unzen Phosphor in eine tubulirte Retorte, die für die Ingredienzien ziemlich gross ist, giesse die abgewogene Säure darauf, und stelle die Retorte frei auf einen eisernen Ring eines kleinen Windofens. An den Hals der Retorte, den man mit einem kleinen Winkel aufwärts richtet, bringe man mit einem Korke ein 3 bis 4 Fuss langes Glasrohr an, das sich nun ebenfalls mit schwacher Steigung nach seinem freien Ende hin anlegt. Man unterstütze dieses Rohr auf eine beliebige Weise. Nun zünde man ein gelindes Holzkohlenfeuer unter der Retorte an. Die Phosphorstangen werden erst zusammenschmelzen, und bald darauf wird sich eine Wechselwirkung zwischen dem Phosphor und der Salpetersäure zeigen. Gasblasen steigen vom Phosphor auf, und der leere Raum der Retorte füllt sich mit einem gelblichen undurchsichtigen Nebel an. Sobald eine lebhafte Einwirkung eingetreten ist, so erhalte man die Temperatur auf dieser Höhe, dass dieselbe möglichst gleichmässig fortdauert. Dabei darf die Säure nicht eigentlich in's Sieden kommen, denn da die Einwirkung nur auf der Oberfläche des Phosphors stattfindet, so gehört eine gewisse Zeit dazu, und man könnte mit stärkerem Feuer die Säure abdestilliren, ohne dass sie auf den Phosphor gewirkt hätte. Hierbei kommt alles auf eine gute Regulirung des Feuers an. Die Retorte ist absichtlich nicht in ein Sandbad gelegt worden, um diese Regulirung nicht aus der Hand zu geben. Die Menge der in dem Sandbade und der Capelle vorhandenen Wärme ist so gross, dass, wenn die Operation einmal in einen zu stürmischen Gang käme, weder das Oeffnen der Heizthür, noch das Wegnehmen der Kohlen eine genügend schnelle Hülfe leisten würden. Bei der frei liegenden Retorte braucht man nur die Thür etwas zu öffnen, um einen kalten Luftstrom an den Boden der Retorte gelangen zu lassen; auch kann man die Feuerschaufel auf die Kohlen halten, und einige derselben herausziehen. Eine Arbeit dieser Art darf man ohnehin keinen Augenblick unbewacht sich selbst überlassen, theils wegen möglicher Unfälle, theils auch um alle Momente der Operation und etwa dabei stattfindende Verluste zu bemerken und zu verhindern. Die fast horizontal liegende Glasröhre bietet bei nicht zu strengem Feuer eine sehr gute Abkühlung dar, da sie in einem sich beständig erneuernden Strome kalter Luft liegt. Die erwärmte Luft steigt alsbald in die Höhe und macht der kalten Platz. Die vollkommene Verdichtung aller sichtbaren Dämpfe hat aus dem Grunde grosse Schwierigkeit, weil sie mit einer permanenten Gasart, dem Stickoxydgase, gemengt sind. Blosser Kälte veranlasst die bereits condensirten aber noch schwebenden Theilchen der phosphorigen Säure nicht, sich in dem Kühlgefässe abzusetzen. Wenn auch das permanente Gas sich durch die Abkühlung etwas zusammenzieht, so bleiben darum die feinen Nebel darin schweben. Es ist bekannt, dass die mit Salztheilchen beladenen Gase (Stickoxydul aus salpetersaurem Ammoniak, Sauerstoff aus chlorsaurem Kali, Stickgas aus Chlor und Aetzammoniak) durch fusshohe Schichten Wasser trüb durchgehen und sich erst nach einigen Stunden klären. Es giebt demnach keine andere Mittel, diese Nebel zum Absetzen zu bringen, als mechanische; nämlich Zeit und Ruhe in einem grossen Gefässe oder das Durchstreichen durch lange Glasröhren, die mit befeuchtetem Asbest gefüllt wären. Alle diese Maassregeln sind aber zu umständlich, um allgemein empfohlen werden zu können. Man muss sich deshalb diesen kleinen Verlust als unvermeidlich gefallen lassen. Bei lebhafter Action entweichen Dämpfe aus einem 3 Fuss langen Rohre, welches mit Schnee umgeben war.

Die unverbrauchte Salpetersäure aber, die sich etwa zugleich mit verflüchtigt, wird von dem langen Rohre verdichtet und unmittelbar wieder in die Retorte zurückgeleitet. Die zwölfwache Menge der Salpetersäure vom Phosphor

ist nicht ganz hinreichend, denselben zu oxydiren. Man findet auch, wenn die Säure zum Kochen erhitzt wurde, immer noch Reste von Phosphor in der Retorte, wenn man sie nicht überdestillirt hat. Gegen Ende der Operation nämlich, wo alle Salpetersäure consumirt ist, verdampft der Phosphor in den Dämpfen der für ihn indifferent gewordenen Flüssigkeit, wie ein ätherisches Oel im Wasserdampfe, und verdichtet sich am Ende der Röhre, wo er zu brennen anfängt, oder in der Vorlage. Vollkommen wird bei dieser ersten Einwirkung die Salpetersäure nicht consumirt, sondern es befindet sich deren noch viele in der Flüssigkeit neben der phosphorigen Säure, deren Wechselwirkung erst durch höhere Temperatur und Concentration hervorgerufen wird.

Wenn zwischen Phosphor und der Salpetersäure keine lebhafte Action mehr ohne Siedhitze stattfindet, so muss der überflüssige Phosphor entleert werden. Man giesst deshalb alles in eine flache Porcellanschale, lässt den Phosphor erstarren und hebt ihn aus der Flüssigkeit heraus. Diese muss nun concentrirt werden. Es geschieht dies entweder in einer offenen Schale unter freiem Himmel, oder in einer Retorte mit Vorlage. Im ersteren Falle wird man ungleich mehr von der Salpetersäure belästigt, die im letzteren zum Theil durch Verdichtung wieder gewonnen wird. Dagegen geht die Concentration in der offenen Schale viel rascher vor sich, und man kann sie darin zu Ende führen, was man in der Retorte wegen der grösseren Angreifbarkeit des Glases nicht kann. Im Gegentheil muss man, wenn die meiste Flüssigkeit übergegangen ist, das Ganze in eine Schale von ächtem Porcellan bringen, und darin die Verdampfung auf freiem Feuer so lange fortsetzen, als noch saure Dämpfe aufsteigen. Sobald diese aufhören sauer zu riechen und nur mehr aus Wasser bestehen, tröpfelt man mitten in die Flüssigkeit etwas Salpetersäure, um zu sehen, ob noch phosphorige Säure vorhanden sei. Wenn sich die Salpetersäure mit Auftreiben rother Blasen zersetzt, muss man noch mehr zusetzen, bis diese Erscheinung aufhört. Die phosphorige Säure ist ein starkes Gift und wirkt wie reiner Phosphor. Man muss sich also gegen dieselbe, wie gegen den Arsenik, mit der grössten Vorsicht rüsten, und lieber eine Quantität Salpetersäure zum Ueberfluss verdampfen lassen, als in der Gefahr einer Verunreinigung mit phosphoriger Säure bleiben. Die Pharmacopoe lässt die Verdampfung bis auf 6 oder 7 Unzen Rest fortsetzen. Diese Quantität ist noch zu gross und lässt sich ohnehin nicht leicht bestimmen, indem man die sehr heisse Schale nicht auf eine Wage setzen kann. Weit besser ist die Bestimmung, dass die noch heisse Flüssigkeit keine salpetersauren Dämpfe mehr ausgeben soll. Ungern vermisst man die Bestimmung, dass durch einen Zusatz von wenig Salpetersäure die vollkommene Oxydation des Phosphors ermittelt werde. Nun sollen 24 Unzen Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt werden, um die arsenige Säure zu fällen. Diese Operation ist allerdings unentbehrlich, aber weit besser würde sie durch Hindurchleiten des Gases durch die verdünnte und erwärmte Flüssigkeit ausgeführt werden. Denn wenn die Menge des Arseniks sehr gross, die Güte des Schwefelwasserstoffwassers sehr gering wäre, so ist der Fall denkbar, dass ungeachtet dieser Behandlung noch arsenige Säure sich in der Flüssigkeit befände. Zwar heisst es, man solle die Flüssigkeit verdampfen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff rieche; allein dies bestimmt nicht, dass sie noch nach einigen Tagen nach diesem Gase riechen solle, was zur Sicherheit ganz unerlässlich ist. Auch ist nicht gesagt, dass das Schwefelwasserstoffwasser frisch bereitetes sein solle, was bei dessen geringer Haltbarkeit und wandelbarer Güte ebenfalls zu empfehlen gewesen wäre. Da der Apotheker zum Bereiten von Schwefelwasserstoffwasser dieselben Apparate gebraucht, wie zum Durchleiten des Gases durch jede andere Flüssigkeit, so wäre es leichter und sicherer, die unmittelbare Fällung des Arseniks durch das Gas zu empfehlen, weil auch die

Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers durch keine besondere Vorschrift regulirt ist, und der Kenntniss und dem Fleisse des Apothekers überlassen bleibt. Ich ziehe demnach vor, die Fällung des Arsens in der folgenden Art auszuführen.

Die in der Schale befindliche Säure, die nach dem Erkalten fast erstarrt ist, löse man in 16 Unzen lauwarmen destillirten Wassers auf, bringe die Flüssigkeit in eine weisse Flasche von dem dreifachen bis vierfachen Inhalt, und leite einen kräftigen Strom Schwefelwasserstoffgas hinein. Nach einigen Minuten hebe man die Entwicklungsflasche aus und schüttele das Gemenge tüchtig durcheinander, setze die Entwicklungsflasche wieder an und wiederhole diese Operation noch einigemal. Im Verlauf einer Viertelstunde, meistens aber schon nach dem ersten Schütteln, sind die grossen Mengen arseniger Säure, die sich möglicher Weise darin befinden können, vollkommen gefällt, und die Flüssigkeit riecht noch stark nach Schwefelwasserstoffgas. Man stelle die Flasche in ein warmes Bad, etwa mit Wasser auf den Apparat, und lasse alles so warm werden, bis das Schwefelarsenik sich zu grossen Flocken vereinigt hat. Nach einigen Tagen bringe man alles in einer flachen Schale auf ein Sand- oder Wasserbad, und erwärme so lange, bis der Geruch nach dem Gase vollkommen verschwunden ist. Nun filtrire man und verdünne bis zum richtigen specifischen Gewichte von 1,13 mit destillirtem Wasser. Eine Unze Phosphor giebt bei gut geleiteter Arbeit 12 bis 13 Unzen von dieser Säure.

Man stellt diese ganze Arbeit auch wohl in der Art an, dass man den Phosphor durch langsame Oxydation desselben an der Luft vorher in ein Gemenge von phosphoriger Säure und Phosphorsäure verwandelt. Gewöhnlich wird dies so ausgeführt, dass man 8 bis 4 Zoll lange und 4 bis 5 Linien weite Glasröhren an der Spitze durch Einziehen verengert und nun in jede eine Phosphorstange hineinbringt. Mehrere solcher Glasröhren legt man in einen Porcellan- oder Glasrichter und stellt diesen auf eine Flasche oder auf ein Zuckerglas, welches etwas Wasser enthält. Der Phosphor fängt hier langsam an sich zu oxydiren, stösst einen im Dunkeln leuchtenden Rauch aus, der wie die Luft riecht, durch welche man Funken von einer kräftigen Elektrisirmaschine hat schlagen lassen. Mit Jodkalium getränktes Papier zeigt in demselben fast augenblickliche Röthung und Ausscheidung von Jod. Uebrigens hängt es sehr von der Temperatur ab, inwiefern diese Arbeit fördert. Im Allgemeinen geht sie zu langsam vor sich, und man kann sie also bequem nur dann machen, wenn man nicht auf das Resultat wartet.

Döbereiner empfiehlt eine andere Modification dieser Methode. Man solle auf einer flachen Porcellanschale gröblich zerstossenes Glas ausbreiten, so dass es dieselbe 1 Zoll hoch bedecke, dann so viel destillirtes Wasser darauf giessen, dass es nicht über dem Glase stehe, eine beliebige Menge Phosphorstangen so darauf legen, dass sie sich nicht berühren, und nun über das Ganze eine tubulirte Glasglocke stellen. In diesem Apparate oxydirt sich der Phosphor weit schneller als in dem vorher beschriebenen. Sobald der Phosphor gänzlich zerflossen, bringe man die saure Flüssigkeit und die Glasscherben auf einen unten mit Glas etwas versetzten Trichter, spritze das Glaspulver mit der Spritzflasche sauber ab, versetze die erhaltene Flüssigkeit mit Salpetersäure und behandle sie nun ferner wie oben. Es ist keine Frage, dass eine solche vorläufige Oxydation und Verflüssigung des Phosphors eine grosse Hülfe ist, in dem gerade die Lösung des Phosphors durch Digestion der unangenehmste und am leichtesten missglückende Theil der Arbeit ist.

Man hat auch vielfach versucht, die Phosphorsäure durch directe Verbrennung des Phosphors zu erzeugen. Von den Apparaten, die bestimmt sind, eine wasserleere Phosphorsäure zu erzeugen, können wir hier ganz absehen, da sie

für den Pharmacenten gar kein Interesse haben. Aber auch diejenigen, welche bestimmt sind, eine wasserhaltige Säure zu erzeugen, lassen Manches zu wünschen übrig. Das Phosphor verbrennt, einmal angezündet, mit lebhafter Flamme in der atmosphärischen Luft fort. Tritt sie in nicht genügender Menge hinzu, so bildet sich neben der Phosphorsäure auch phosphorige Säure und in allen Fällen amorpher Phosphor. Die beiden ersten Producte vermischen sich mit dem Stickstoff der Luft, und schweben als ein feiner Nebel darin herum. Sie setzen sich sehr langsam daraus ab, und können sogar durch Waschen mit Wasser nur langsam, wegen der Zwischenlagerung einer permanenten Gasart, des Stickstoffs, daraus abgeschieden werden. Ich habe deshalb gesucht, die Verbrennung in einem möglichst geräumigen Gefässe auszuführen, so dass ohne Luftwechsel der darin enthaltene Sauerstoff hinreichte, die eingebrachte Menge Phosphor vollkommen zu oxydiren. Dies ist mir vollkommen gelungen und ich erhielt dabei eine chemisch reine, ganz farblose Phosphorsäure in so reichlicher Menge, als es bei der Oxydation mit Salpetersäure gar nicht möglich ist. Durch die Leichtigkeit der Handhabung des Apparates und die absolute Gefährlosigkeit der Operation empfiehlt sich diese Methode als eine vollkommen praktische.

Ich wählte zunächst einen möglichst grossen Schwefelsäureballon, mit einer so weiten Oeffnung als ich sie eben haben konnte. Der Umfang des Ballons betrug 4 Fuss $9\frac{1}{2}$ Zoll (150 Centimeter) und die Weite der Oeffnung 2 Zoll 1 Linie (55mm). Den kubischen Inhalt konnte ich wohl durch Ausmessen mit Wasser ermitteln; da es aber hierbei auf eine Kleinigkeit nicht ankam, so zog ich dieser etwas mühsamen Operation eine Berechnung vor. Unter der Annahme, dass der Ballon eine Kugel sei, was bei vielen nicht weit hinter der Wahrheit bleibt, indem die Erhöhung im Boden durch das Auslaufen in den Hals ausgeglichen wird, ergab sich der Inhalt. Der Umfang von 4 Fuss $9\frac{1}{2}$ Zoll (150 Centimeter) giebt einen Durchmesser von $18\frac{1}{2}$ Zoll (48 Centimeter) und einen Halbmesser von $9\frac{1}{4}$ Zoll (24 Centimeter). Daraus folgt der kubische Inhalt von 57876 Kubikcentimetern. Von diesen ist der 5te Theil oder 11575 Kub.-Cent. Sauerstoff, und diese wiegen (allerdings bei 0° R.) 16,555 Gramme. In der Phosphorsäure (PO_5) sind mit 31,4 Phosphor 40 Sauerstoff verbunden; obige 16,555 Gramme Sauerstoff würden also 12,9 Gramme Phosphor zu Phosphorsäure oxydiren können; und da 29 Grammen einer Unze gleich sind, so sind 12,9 Gramme etwas mehr als $3\frac{1}{2}$ Drachme.

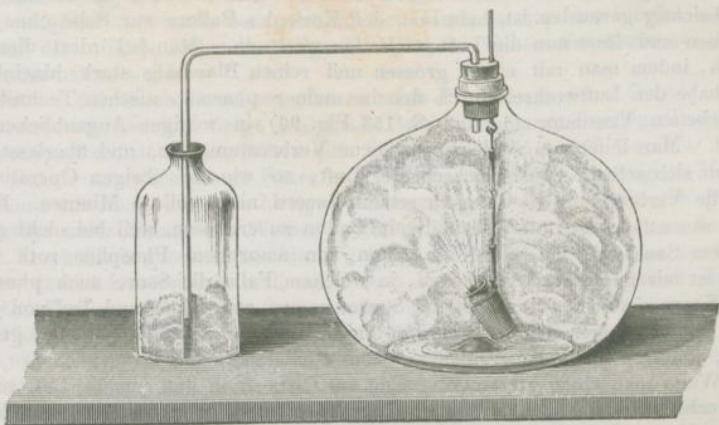
Es würden also zu jeder Verbrennung $3\frac{1}{2}$ Drachmen Phosphor eingebracht werden können. Da sich aber während der Verbrennung die Luft erhitzt und ausdehnt, und zum Theil aus dem Ballon austritt, so habe ich zu einer Verbrennung nur 2 bis $2\frac{1}{2}$ Drachmen Phosphor genommen, und damit die kleinen Ungenauigkeiten der Berechnung mehr wie ausgeglichen.

Es handelte sich nun darum, den Phosphor leicht und gefahrlos in dem Ballon zu verbrennen. Ich beschreibe hier den von mir angewandten Apparat, ohne Andern in der Construction besserer vorgreifen zu wollen.

Die Verbrennung geschah in einem porcellanen Salbentöpfchen von 1 Zoll 9 Linien (45mm) Randdurchmesser. Es wurde natürlich so gross und weit genommen, als es mit seiner Hängevorrichtung noch durch den Hals des Ballons ging. Um den Hals des Töpfchens wurde ein Platindraht gedreht und in eine Schleife geschlungen. Darin wurde mit einem offenen Ohr ein anderer Platindraht eingehakt, und über denselben ein thönerner Pfeifenstiel geschoben. Mit vierzölligen Gliedern wurde so die ganze Höhe des Ballons erreicht. Die Verbrennung des Phosphors muss am Boden des Ballons geschehen, damit die aufsteigende Flamme und Luft schon abgekühlt ist, ehe sie den Hals des Ballons erreicht. Die Platindrähte, welche nicht so ganz dünn sein dürfen ($\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Millimeter), müssen durch den Pfeifenstiel gegen die Phos-

phorflamme geschützt werden, indem sie sich sonst in Phosphorplatin verwandeln und abschmelzen. Der Hals des Ballons (Fig. 15) wird durch einen pas-

Fig. 15.



Phosphorverbrennung.

senden Kork geschlossen. Durch denselben geht ein weites Glasrohr von 5 Linien (10mm) Durchmesser im Lichten, welches mit seinem herabsteigenden Schenkel in eine nebenstehende Flasche von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ des Inhalts des Ballons, reicht. Eine dicke Thermometeröhre, unten zu einem offenen Ohr gebogen, geht gedrängt durch den Kork und dient dazu, das letzte geschlossene Ohr des Ptatindrahtes aufzunehmen, und den ganzen Verbrennungsapparat in der Schwebe zu halten.

Wenn Alles so vorgerichtet ist, geht man zur Operation selbst über. Man giebt in den grossen Ballon zwei- bis dreimal so viel destillirtes Wasser, als man Phosphor zu verbrennen gedenkt. Den zu verbrennenden Phosphor wäge man in einer mit Wasser gefüllten Schale, und schneide ein Stück von 2 Drachmen ab, nehme sich das Maass seiner Länge, um den folgenden Stücken dasselbe Gewicht ohne weiteres Wägen geben zu können. Das Phosphorstückchen trockne man mit einem Handtuche ab, und, indem man den Kork des Ballons hebt, bis das Porcellantöpfchen nahe an die Mündung des Halses kommt, lege man das Phosphorstückchen mit einer Pincette hinein, senke den Verbrennungsapparat eine Spanne lang in den Ballon hinab, und entzünde den Phosphor durch Berühren mit dem heissgemachten Ende einer Thermometeröhre. Man hat nun Zeit genug, ganz ruhig den Kork aufzusetzen, ohne eine Spur von Dämpfen zu verlieren. Der Phosphor geräth in lebhafte Verbrennung, und der Ballon füllt sich bald mit einem dichten weissen Rauch, der bald weder das Porcellantöpfchen, noch die Flamme selbst sehen lässt. Bei Nacht ist die Erscheinung besonders schön, indem der ganze Ballon mit einem flackernden Lichte zu glühen scheint. Einige Dämpfe steigen in die Nebenflasche, welche etwas destillirtes Wasser enthält über, und bleiben auf dem Bodensitzen. Wenn diese Flasche gross genug ist, so entweicht keine Spur von Dämpfen. Man sieht die weissen Dämpfe in der Glasröhre vorwärts und rückwärtsschieben, je nachdem durch eine lebhafte Flamme plötzlich starke Erwärmung stattfindet, oder durch Sauerstoffabsorption die Luft wieder zurück in den Ballon tritt. So gehen denn auch nach Aufhören der Verbrennung die meisten Dämpfe aus der

Nebenflasche wieder in den Ballon zurück. Die Verbrennung dauert etwa 10 Minuten bis $\frac{1}{4}$ Stunde; das Licht des Ballons erlischt allmählig und nicht plötzlich. Zum Absetzen des Phosphorsäuredampfes und zum Klarwerden des Ballons ist ungefähr eine Stunde erforderlich. Wenn die Luft im Ballon ganz durchsichtig geworden ist, hebt man den Kork des Ballons zur Seite ohne auszuheben und lässt nun die Luft im Ballon wechseln. Man befördert dies dadurch, indem man mit einem grossen und reinen Blasebalg stark hineinbläst. Ich habe den Luftwechsel durch den in meiner pharmaceutischen Technik beschriebenen Ventilator (1. Aufl. S. 153 Fig. 96) in wenigen Augenblicken bewirkt. Man leitet nun sogleich eine neue Verbrennung ein, und überlässt den Ballon sich selbst. Das Wechseln der Luft, so wie die übrigen Operationen, um die Verbrennung in Gang zu setzen, dauern nicht volle 5 Minuten. Es ist aber wesentlich, die Luft vollständig im Ballon zu erneuern, weil bei nicht genügendem Sauerstoff die Säure im Ballon von amorphem Phosphor roth wird. Dies ist mir nur einmal geschehen, in welchem Falle die Säure auch phosphorige Säure enthielt. Sonst ist die Säure immer wasserklar und frei von jeder Spur phosphoriger Säure, was ich durch Kochen mit Silbersalpeter geprüft habe, wodurch nicht die geringste Trübung entstand.

Wenn man einen grossen Blasebalg zur Disposition hat, um die Luft schnell zu wechseln, kann man in einem Tage 15 bis 18 Verbrennungen vornehmen und 4 Unzen Phosphor verbrennen. Die Zeit ist nicht in Anschlag zu bringen, da man nur alle Stunden wenige Minuten dazu verwendet.

In dem Ballon befindet sich die Hauptmenge der Phosphorsäure in vollkommen klarem, farblosem und reinem Zustand. Sie bedarf nur der Verdünnung mit destillirtem Wasser auf das richtige specif. Gewicht, um gebraucht werden zu können. Sie kann keine salpetrige Säure oder Salpetersäure noch Erdsalze aus den Gefässen enthalten. In dem Porcellantöpfchen bildet sich immer eine gewisse Menge rothen Phosphors. Nach Verbrennung von 4 Unzen Phosphor hat sich das Töpfchen von 1 Unze Inhalt fast ganz vollgesetzt von einem Gemenge sehr dicker wässriger Phosphorsäure und der rothen amorphen Phosphorsubstanz. Diese muss in der gewöhnlichen Art mit Salpetersäure oxydirt werden. Da aber der amorphe Phosphor wegen seiner feinen Vertheilung sich sehr leicht oxydirt, so darf man nur eine sehr verdünnte Salpetersäure dazu anwenden. Man übergiesst das Töpfchen in einem hohen und engen Glase mit officineller reiner Salpetersäure, die mit gleichviel Wasser verdünnt ist, und setzt das Glas in warmes Wasser. Es ist auch hier am besten, längere Zeit die Einwirkung dauern zu lassen und nicht zu stark zu erwärmen. Sollte die Einwirkung zu stürmisch werden, so giesst man etwas kaltes Wasser hinzu. Die übrige Behandlung ist wie bereits beschrieben. Die Flüssigkeit in der Nebenflasche ist sehr verdünnt, und wird zuerst zum Verdünnen der Hauptmenge verwendet. Ich will hier den Verlauf einer ganzen Operation beschreiben.

Am 11. Mai 1852. 4 Unzen Phosphor wurden abgewogen und in Stücke von nahe zwei Drachmen geschnitten. Es entstanden 18 Stücke, welche in ebensoviele Operationen an zwei Tagen verbrannt wurden.

Im Ballon fanden sich nach dem Ausspülen der dicklichen Säure mit destillirtem Wasser und Vermischen, 38 Unzen $4\frac{1}{2}$ Drachmen Säure von 1,134 specif. Gewicht; es musste noch 1 Unze $1\frac{1}{2}$ Drachmen Wasser zugesetzt werden, um das officinelle specif. Gewicht von 1,13 zu erreichen, und es waren dadurch 39 Unzen 6 Drachmen reiner Säure ohne Anwendung von Salpetersäure erhalten worden. In der Nebenflasche befanden sich 5 Unzen reiner Säure von 1,0065 specif. Gewicht, welche 2 Drachmen officineller Säure gaben.

Zur Oxydation der Phosphorsubstanz wurden ungefähr 4 Unzen Salpetersäure verwendet, und daraus 16 Unzen $6\frac{1}{2}$ Drachmen officineller Säure gewon-

nen. Diese grosse Ausbeute, im Vergleich zu der angewendeten Salpetersäure, rührt daher, dass die Masse mit bereits fertiger, beinahe steifer Phosphorsäure durchdrungen war. Im Ganzen waren also gewonnen worden 56 Unzen $6\frac{1}{2}$ Drachmen richtiger Säure, oder stark das 14fache von dem angewendeten Phosphor, während man nach der gewöhnlichen Methode nur das 12fache erhält, und auf die in Rede stehende Menge Phosphor 44 Unzen Salpetersäure mehr verwendet haben würde.

Da mir bei diesen Versuchen eine so reine Phosphorsäure zu Gebote stand, so benutzte ich dieselbe, einige analytische Bestimmungen zu machen. Bei einer Verbrennung erhielt ich im Ballon eine Säure von 1,265 specif. Gewicht. Um ihren Gehalt an wasserleerer Säure zu erfahren, wurde eine gewogene Menge der Säure mit überschüssigen Mengen frischgeglühten und bedeckt gewogenen Bleioxydes unter Zusatz von Wasser erwärmt, im Trockenschranke zu äusserlicher Trockenheit gebracht und dann geglüht. Die Gewichtszunahme des Bleioxydes, dessen Ueberschuss sich nach dem Versuche durch die noch immer röthliche Färbung des Ganzen zu erkennen gab, muss der wasserleeren Säure gleich kommen. Die Analysen selbst sind folgende.

4,645 Grm. wässrige Phosphorsäure von 1,263 specif. Gew. enthielten an wasserleerer Säure 1,358 Grm. oder 29,233 Procent.

10,908 Grm. derselben Säure enthielten 3,164 Grm. wasserleerer Säure = 29,015 Procent.

Im Mittel enthält also die Säure von 1,263 specif. Gew. 29,124 Procent wasserleerer Säure.

8,309 Grm. officinelle Säure von 1,13 specif. Gewicht enthielten 1,263 wasserleere Säure oder 15,200 Procent.

7,295 Grm. derselben Säure enthielten 1,144 wasserleere Säure oder 15,682 Procent.

Im Mittel 15,4 Procent.

Ich kann demnach diese verbesserte Art der Bereitung der Phosphorsäure sowohl wegen der Güte des Präparats, als wegen der Leichtigkeit und Gefahrllosigkeit der Arbeit und ihrer Vortheilhaftigkeit nur vollkommen empfehlen. In dem zuerst dazu angewendeten Ballon sind schon mehrere Pfunde Phosphor verbrannt worden, und es zeigt sich noch keine Verletzung daran.

Die Theorie der officinellen Vorschrift ist folgende. Bei einer etwas erhöhten Temperatur findet zwischen Phosphor und Salpetersäure eine Wechselwirkung Statt. Je nach der Concentration der Salpetersäure und dem Grade der Wärme sind die Producte derselben verschieden. Bei sehr concentrirter Salpetersäure bildet sich sogleich unter Lichtentwicklung Phosphorsäure, und vielleicht wird die Salpetersäure bis zu Stickoxydulgas reducirt, wenigstens aber zu Stickoxydgas. Bei der von der Pharmacopoe vorgeschriebenen Verdünnung der Salpetersäure findet diese starke Reaction nicht Statt; ohne Lichtentwicklung entzieht der Phosphor der Salpetersäure Sauerstoff und verwandelt sie in Stickoxydgas (NO_2), dieses verbindet sich mit dem in den Gefässen noch befindlichen freien Sauerstoff zu rothen Dämpfen von salpetriger Säure, worin die weissen Theilchen der Phosphorsäure herumschweben. Sobald aber durch fortgesetzte Einwirkung der Wärme sich sehr viel von diesem Gase gebildet und allmählig allen Sauerstoff verzehrt hat, verschwindet die rothe Farbe der Dämpfe und weicht einer gelblichen oder dem farblosen Zustande. Nur an dem Ende der Röhre und des Retortenhalses, wo wieder freier Sauerstoff hinzutritt, bemerkt man beständig die rothe Färbung der salpetrigen Säure. Erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Kochen, so können gegen Ende die Dämpfe des Phosphors mit dem Stickoxydgas überdestilliren. Aus diesem Grunde ist die Erhöhung bis zum Sieden vor der Auflösung des Phosphors zu vermeiden.

Der Phosphor verwandelt sich durch die Wirkung der verdünnten Salpetersäure zum Theil in Phosphorsäure, grösstentheils aber in phosphorige Säure. Erst bei einer fortschreitenden Concentration findet eine neue Reaction Statt, weil damit auch die Temperatur des Gemenges steigt. Es treten von neuem Blasen auf, die immer mit Stickoxydgas gefüllt sind, sich durch Endosmose mit der atmosphärischen Luft roth färben, wachsen und platzen. Endlich hört diese Entwicklung mit der Verflüchtigung oder der Zerstörung der Salpetersäure auf. War ihre Menge nicht hinreichend, um alle phosphorige Säure höher zu oxydiren, so fangen diese Erscheinungen bei einem kleinen Zusatze von Salpetersäure von Neuem an. Erst mit der vollkommenen Oxydation zu Phosphorsäure hört das Entstehen der rothen Blasen auf, und die Salpetersäure verflüchtigt sich unzersetzt.

Die Prüfung der officinellen Phosphorsäure kann folgende Punkte betreffen.

Erstlich muss sie das von der Pharmacopoe angegebene specifische Gewicht besitzen. Dasselbe wird nach bekannten Methoden ermittelt.

Die Phosphorsäure kann von zu schwachem Abdampfen Salpetersäure enthalten. Man setzt in einem Glasröhrchen der kalten Säure einen Tropfen schwefelsaurer Indiglösung zu und erwärmt sie über der Spirituslampe. Verschwindet die Farbe, so deutet dies Salpetersäure an.

Ferner kann sie Schwefelsäure enthalten, sowohl dadurch, dass sie keine reine aus Phosphor, sondern aus Knochen bereitete, als auch dadurch, dass der Phosphor schwefelhaltig gewesen ist. Wirklich kommt solcher Phosphor vor, aus dem man mit der reinsten Salpetersäure schwefelsäurehaltige Phosphorsäure erhält. Die Schwefelsäure ist sehr schwer daraus zu entfernen, und möchte für den vorsichtigen Pharmaceuten die Gegenwart von Arsenik weniger unangenehm sein, als die von Schwefel. Der Schwefel rührt offenbar von doppeltschwefelsauren Salzen aus dem rohen sauren phosphorsauren Kalke her, aus dem die Phosphorsäure durch Reduction mit Kohle bereitet wird.

Man entdeckt die Schwefelsäure einfach durch Zusatz eines Barytsalzes, mit dem sie im reinen Zustande keinen Niederschlag giebt. Entsteht ein solcher, der auch nach einem Zusatze von Salpetersäure ungelöst bleibt, so ist Schwefelsäure vorhanden. Die Apothekenvisitatoren müssen es mit kleinen Spuren von Schwefelsäure nicht so scharf nehmen; denn da der Apotheker den Phosphor nicht selbst machen kann, sondern aus dem Handel beziehen muss, da er sich gegen einen schwefelhaltigen Phosphor nicht wie gegen einen arsenikhaltigen schützen kann, da ferner die Schwefelsäure kein Gift ist, wie die arsenige Säure, sondern eine Substanz, die mit der Phosphorsäure *promiscue* zu denselben Heilzwecken gebraucht wird, so ist eine Spur Schwefelsäure in der Phosphorsäure nicht so hoch in Anschlag zu bringen. Auf nassem Wege lässt sich die Schwefelsäure nicht entfernen, selbst durch Fällung mit Barytsalzen, ohne Spuren einer fremden Säure hinzuzubringen, und auf trockenem Wege liefe man Gefahr, in Ermangelung von Platingefässen, die Phosphorsäure mit den Erden der Porcellanschalen zu verunreinigen.

Arsenige Säure wird in der mit Wasser verdünnten Säure nach Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas und bedeckt Hinstellen durch den bekannten flockigen Niederschlag des Schwefelarseniks entdeckt. Diese Probe ist schärfer und leichter als jene mit dem Apparat von Marsh, den man in streitigen Fällen noch nachher mit dem vorher oxydirten Schwefelarsenik in Anwendung bringen kann.

Giebt die Phosphorsäure, mit Ammoniak neutralisirt, einen weissen Niederschlag, so enthält sie Erden. Bei Kalkerde ist der Niederschlag locker, in's Flockige übergehend, bei Bittererde krystallinisch.

Schwefelwasserstoffgas verräth durch braune Färbung schwere Metalle. Zu dieser Reaction muss die Säure verdünnt und zum Theil mit Ammoniak neutralisirt werden.

Quecksilberoxydulsalze müssen gelblich weiss, aber nicht schwärzlich gefällt werden, sonst enthält die Säure phosphorige Säure, die als eine sehr gefährliche Verunreinigung zu betrachten ist. Mit schwefliger Säure giebt eine solche Säure einen Niederschlag von Schwefel (Wöhler, Annalen der Pharmacie, 39, 252). Die phosphorige Säure zersetzt sich nämlich mit der schwefligen Säure in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff, und dieses zerfällt mit der überschüssigen schwefligen Säure in Wasser und Schwefel. 3 Atome phosphorige Säure nehmen noch 4 Atome Sauerstoff aus 2 Atomen schwefliger Säure, und 2 Atome aus 2 Atomen Wasser, und die 2 Atome Schwefel verbinden sich mit den 2 Atomen Wasserstoff des Wassers zu Schwefelwasserstoff; ferner 2 Atome Schwefelwasserstoff (2HS) zerfallen mit 1 Atom schwefliger Säure (SO_2) in 2 Atomen Schwefel und 2 Atomen Wasser.

Wenn die Phosphorsäure Salzsäure enthält, so giebt sie, mit Salpetersäure versetzt, mit salpetersaurer Silberoxydlösung einen weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber, der auch bei fernerm Zusatze von Salpetersäure nicht verschwindet. Kürzlich erst gelöste glasige Phosphorsäure giebt mit Silbersalz einen weissen, länger gelöste und erwärmte Lösung einen gelben Niederschlag, die aber beide in Salpetersäure löslich sind.

Ammoniak findet man in der Phosphorsäure, wenn man sie mit Aetzkali kalt übersättigt, dann in einem Glase erwärmt und ein nasses, geröthetes Lackmuspapier in die Atmosphäre des Glases hängt. Man unterscheidet das nach oben allmählig schwächer werdende Bläuen des Papiers von jenem, was durch zufällige Berührung der Flüssigkeit entstehen kann, und was durch scharfe Ränder der gebläuten Stelle kenntlich ist.

In allen früheren Pharmacopoen hatte man noch eine Phosphorsäure, die durch Zersetzen der weissgebrannten Knochen mit roher Schwefelsäure erhalten wurde. Sie hiess *Acidum phosphoricum ex ossibus* oder *crudum*, und diente vorzugsweise zur Bereitung des phosphorsauren Natrons. In der neuen Pharmacopoe ist diese unreinere Säure ausgelassen und durch die reine ersetzt. Es ist nicht zu verkennen, dass die Phosphorsäure aus Knochen mannigfaltigen Verunreinigungen ausgesetzt ist, von denen man sie, wegen der Feuerbeständigkeit der Säure und den besonderen Reactionen der Erden in Verbindung mit Phosphorsäure, nicht leicht trennen kann. Zur Bereitung des phosphorsauren Natrons haben die meisten dieser Beimengungen keine nachtheilige Folgen, da man dieses Salz durch Umkrystallisiren reinigen kann. Die alkalischen Erden werden schon durch die Sättigung ausgeschieden, und die Säuren durch Umkrystallisiren. Eine Verunreinigung wird bei Anwendung der Knochen leichter vermieden, nämlich die mit Arsenik; denn man kann sich eher arsenikfreie Schwefelsäure als solchen Phosphor auswählen. In geschickter Hand und mit Hülfe von Gefässen von Platina kann auch aus den Knochen direct eine reine Phosphorsäure bereitet werden. Zuerst muss man sich die weissgebrannten Knochen verschaffen. Man wählt dazu am besten die dicken Röhren der Knochen der Ochsen, wie sie in der Haushaltung abfallen, und steckt sie in ein gutes Feuer, was zu anderen Zwecken dient, wobei die Knochen mit ihren brennbaren Stoffen die Hitze vermehren helfen. Wenn nur die Knochen vollkommen geglüht haben, so ist es für den Zweck dieser Arbeit gleichgültig, ob sie durch und durch weiss gebrannt sind, oder innen noch einen schwarzen Kern haben. Die unverbrannte Kohle ändert nur etwas die Gewichtsverhältnisse, welche auf vollkommen weisse Kohle berechnet sind. Man wendet die gebrannten Knochen entweder als grobes Pulver oder in Stücke zerschlagen an.

Durch längere Digestion mit der Säure lösen sich auch diese zu einem Breie von Gyps auf. Hierauf beruht die Anwendung der Schwefelsäure bei der Stiefelwiche, indem die grobgemahlenen schwarzgebrannten Knochen zu einem zarten Breie vertheilt werden.

Man digerirt 10 Pfund Beinasche mit $9\frac{1}{2}$ Pfund englischer Schwefelsäure, welche mit dem 10- bis 16fachen Gewichte Wassers vorher verdünnt worden ist. Die Digestion kann in Porcellan, Steingut oder bleiernen Schalen geschehen. Es wird öfter umgerührt und die Masse zuletzt bis zum Kochen erhitzt. Bei Anwendung der zerstückten Knochen zeigt die vollständige Vertheilung dieser Stücke die genügende Digestion an. Bei einem kleineren Verhältnisse, als 9 Schwefelsäure auf 10 Knochen, bleibt phosphorsaurer Kalk in der Säure gelöst, bei gleichem Gewichte ist etwas Schwefelsäure zu viel. Wie man auch das Verhältniss nehmen mag, die erste Flüssigkeit reagirt immer auf Schwefelsäure und Kalk zugleich, weil der schwefelsaure Kalk in der Phosphorsäure sehr löslich ist.

Nachdem also die Aufschliessung der Knochen bewerkstelligt ist, muss man die Flüssigkeit von dem gebildeten schwefelsauren Kalke trennen. Man bringt das Gemenge auf ein ausgespanntes farbloses und vorher genässtes Leinen und lässt vollkommen abtröpfeln. Durch Schütteln und Rühren zerfließt der beinahe fest gewordene Teig wieder zu einem Breie und lässt von neuem viel Flüssigkeit ablaufen. Nachdem ihm auf diesem Wege nichts mehr abzugewinnen ist, schlägt man die vier Zipfel des Tuches zusammen und hebt den ganzen Klumpen in eine Presse mit hölzernen Backen, die vorher gut in Wasser eingeweicht sind. Das Zusammenschrauben muss anfangs vorsichtig geschehen und kann zuletzt bis zum stärksten Drucke gehen. In dem Kuchen ist wenig Säure mehr enthalten; will man sie gewinnen, so muss man denselben mit Wasser zerühren und zum zweitenmale eben so behandeln. Die verdünnte Flüssigkeit wird stark eingedampft, wobei sich grosse Mengen schon krystallisirten schwefelsauren Kalks ausscheiden. In einer verdünnten Säure kann man durch keinen Ueberschuss von Schwefelsäure Kalk als Gyps fällen, und in einer concentrirten nicht allen. Offenbar ist die Phosphorsäure eine so starke Säure, dass sie mit der Schwefelsäure mit Erfolg um den Besitz des Kalkes streitet. Daher muss dieser bedeutende Ueberschuss der Säure zugesetzt werden. Man kann deshalb kaum sagen, was für Verbindungen in einer gemengten Flüssigkeit aus Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kalk existiren mögen. Erst wenn durch die Cohäsions- und Krystallisationskraft einzelne Verbindungen sich ausscheiden, kann man diesen wesenlosen Dingen Namen geben. Soll man sagen, Gyps ist löslich in Phosphorsäure, oder doppelschwefelsaurer Kalk ist löslich in Wasser? So wie der Gyps krystallisirt ist, kennen wir ihn genau. Nimmt man krystallisirten Gyps, wie er bei der Concentration der Knochenphosphorsäure erhalten wird, wohl ausgewaschen und getrocknet, und rührt ihn in officinelle, schwefelsäurefreie Phosphorsäure, die mit einem gleichen Gewichte Wassers verdünnt ist, auf, so löst er sich bei gelinder Erwärmung in bedeutender Menge vollständig darin auf. Die Flüssigkeit ist ganz klar. Sie zeigt mit Barytsalzen natürlich eine sehr starke Reaction auf Schwefelsäure. Sie lässt sich ohne Trübung mit Wasser verdünnen. Beim Concentriren und Erkalten setzt sich der Gyps wieder ab. Durch Verdünnen mit Wasser und Erwärmen löst er sich wieder auf.

Setzt man zu dieser Lösung concentrirte Schwefelsäure, so wird bei einer gewissen Menge der Gyps wieder krystallinisch gefällt. Man muss um so mehr Schwefelsäure zusetzen, als die Flüssigkeit verdünnter ist. In der Lösung war offenbar Schwefelsäure genug vorhanden, um mit dem Kalke Gyps zu geben. Der Zusatz von Schwefelsäure hat die Folge, den Gyps zu fällen.

Gyps ist in verdünnter und ziemlich concentrirter Schwefelsäure ebenso unlöslich wie im Wasser, wenigstens giebt er keine stärkere Reactionen auf Kalk. Hieraus ersieht man, dass, wenn man bei einem Verhältnisse der Schwefelsäure zu den Knochen von 9 zu 10 aus der concentrirten Säure noch Gyps mit Schwefelsäure fällen kann, dies nur durch einen grossen Ueberschuss geschieht, wie in dem obigen Falle, wo reiner Gyps in reiner Phosphorsäure gelöst war.

Offenbar zersetzt die Phosphorsäure bei einer gewissen Verdünnung den Gyps. Es entsteht doppelt phosphorsaurer Kalk und freie Schwefelsäure.

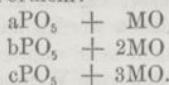
Uebersättigt man die Lösung von Gyps in reiner Phosphorsäure mit Ammoniak, so fällt neutraler phosphorsaurer Kalk nieder. Derselbe ist an seiner aufgequollenen, thonerdeartigen Consistenz erkennbar. Filtrirt man die ammoniakalische Flüssigkeit und wäscht aus, so giebt das Filtrat mit Salzsäure und Chlorbaryum reichliche Fällung von schwefelsaurem Baryt, und der lockere Niederschlag, der keine Spur von krystallinischem Gefüge zeigt, löst sich in jeder verdünnten Säure augenblicklich auf. Hieraus erhellet, dass der Kalk in der phosphorsauren Gypslösung als saurer phosphorsaurer, und nicht als schwefelsaurer gelöst vorhanden war, und dass es also auch ganz unmöglich ist, was Viele glaubten, durch ein starkes Verhältniss von Schwefelsäure die Bildung von saurem phosphorsaurom Kalke zu verhindern. Ebenso kann man keine Flüssigkeit erhalten, die nicht zugleich auf Schwefelsäure und auf Kalk reagirte.

Ueber die fernere Reinigung dieser Säure sind die Meinungen getheilt. Liebig (*Annal. Pharm.* 9, 255) empfiehlt, die zur Syrupdicke eingedampfte Säure mit concentrirter Schwefelsäure so lange zu fällen, als sich noch Gyps ausscheidet, mit Wasser zu verdünnen und durch ein Leinen zu coliren, dann wieder Eindampfen und durch Glühen im Platintiegel die Schwefelsäure zu vertreiben. Liesse sich diese Arbeit ohne Platintiegel ausführen, so würde sie entschieden das kürzeste Verfahren sein, eine kalk- und schwefelsäurefreie Phosphorsäure aus Knochen zu bereiten. Andere empfehlen, die Erden durch Weingeist zu entfernen. Die zur Syrupdicke eingedampfte Säure wird mit Weingeist geschüttelt, bis sich die Erdsalze abgeschieden haben. Freie Schwefelsäure geht mit in die Lösung. Für diese Reinigungsmethode möchte sich ein kleineres Verhältniss der Schwefelsäure besser eignen, indem vielleicht alsdann die Schwefelsäure ganz als Gyps ausgeschieden werden kann, was übrigens nach den oben mitgetheilten Versuchen aber nicht sehr wahrscheinlich ist. Saurer phosphorsaurer Kalk und Bittererde werden vom Weingeist zersetzt und als einfachsaure Verbindungen gefällt. Der Mindergewinn an Phosphorsäure ist kein Verlust, indem die gebrannten Knochen als ganz werthlos anzusehen sind und man auch um so weniger Schwefelsäure verwendet hat. Den Weingeist gewinnt man aus der Lösung durch Destillation zum Theil wieder. Allein die dabei gebildete Aetherphosphorsäure wird selbst bei starker Verdünnung mit Wasser und Kochen nicht zersetzt, sondern erst beim schliesslichen Glühen entwickelt sie ölbildendes Gas. Um diesen Verlust zu vermeiden, müsste man die Phosphorsäure vor der Lösung in Weingeist nicht zu sehr concentriren und jede Erwärmung des Gemenges vermeiden. Bei einem specif. Gewichte von 1,02 entsteht keine Aetherphosphorsäure. Man muss aber alsdann um so mehr Weingeist anwenden. Nach der Destillation des Weingeistes hat die Säure eine gelbliche oder braune Farbe angenommen, die sich leicht durch Holzkohle hinwegnehmen lässt. Allein die Säure enthält immer noch Aetherphosphorsäure, und der Aether geht bei der Sättigung in alle Verbindungen über, ohne die Sättigungscapacität der Phosphorsäure zu ändern. Es wäre demnach auch bei dieser Methode das Glühen nothwendig, was wiederum Platingefässe in Anspruch nähme.

Ein gleiches Bewandniss hat es endlich mit der Darstellung aus phosphorsaurem Ammoniak. Die Erden fallen wohl bei der Sättigung vollständig heraus, und Spuren von Schwefelsäure lassen sich durch Krystallisation entfernen. Allein die Vertreibung oder Zerstörung des Ammoniaks durch Hitze ist noch schwieriger als die der Schwefelsäure, weil die Hitze weit höher steigen muss. Porcellantiegel werden sehr angegriffen und die Säure dadurch verunreinigt, Platintiegel nehmen leicht Schaden. In der Rothglühhitze bleibt Ammoniak zurück, und in der Weissglühhitze bildet sich Phosphorplatin und der Tiegel wird zerstört.

Man sieht aus allem diesem, dass die Bereitung einer reinen Phosphorsäure aus Knochen eine der schwierigsten Aufgaben des Pharmaceuten ist. Wenn er keine Platingefässe zur Disposition hat, die man aber weder voraussetzen noch verlangen kann, so wird sie ihm unter keiner Bedingung gelingen. Bei dem niedrigen Preise des Phosphors lässt sich jedoch diese Säure zu billigen Preisen, selbst zur Bereitung des phosphorsauren Natrons, leicht darstellen, und man kann es der Pharmacopoe Dank wissen, dass sie nur die Bereitungsmethode aus Phosphor aufgenommen hat. In der That fand man bis jetzt in den Apotheken unter dem Namen der Knochenphosphorsäure mannigfaltige und unrichtige Präparate, von denen der Visitor nicht recht wusste, was er machen sollte. Die grössere oder kleinere Unreinheit liess sich mit Reagentien nicht bestimmen, und rein konnte er diese Säure nicht verlangen.

Die Phosphorsäure zeigt in theoretischer Beziehung ein höchst merkwürdiges Verhalten. Sie erscheint in drei verschiedenen Modificationen. Für die Sinne erscheinen sie alle drei gleich sauer, gleich farblos, gleich schwerflüchtig, kurz nicht zu unterscheiden. Dagegen tritt ihre Verschiedenheit bei der Sättigung mit Basen heraus. Alle drei Arten geben verschiedene Salze, sowohl in der Zusammensetzung, als in der Mischung. Bei der ersten Art verbindet sich ein Atom Phosphorsäure (PO_5) mit einem Atom Basis zu einem neutralen Salze. Man nennt diese Säure aPhosphorsäure oder Metaphosphorsäure, und bezeichnet sie mit aPO_5 . Die zweite nimmt 2 Atome Basis auf 1 Atom der Säure auf und heisst Pyrophosphorsäure; sie wird mit bPO_5 bezeichnet. Die dritte Art endlich nimmt 3 Atome Basis zu einem neutralen Salze auf. Man nennt sie die gewöhnliche Phosphorsäure und bezeichnet sie mit cPO_5 . Die neutralen Salze haben also folgende Formeln:



Diese Bezeichnungsart der Säuren ist äusserst bequem und zweckmässig, da man aus der Stelle des kleinen Buchstabens im Alphabete sogleich die Zusammensetzung der neutralen Salze erkennen kann.

Diese drei Modificationen können durch gewisse Processe in einander übergeführt werden.

Die einbasische oder Metaphosphorsäure wird erhalten durch die rasche Verbrennung des Phosphors in Luft oder Sauerstoffgas. Sie allein ist im wasserleeren Zustande bekannt; die beiden anderen nur in Verbindung mit Wasser oder mit Basen. Welchen der drei Zustände die Phosphorsäure annimmt, hängt allein von der Menge der Basen ab; fehlen diese, oder sind sie nur zu 1 Atom vorhanden, so entsteht Metaphosphorsäure, diese geht bei 2 Atomen Basis, besonders in höherer Temperatur, in zweibasische oder Pyrophosphorsäure, und bei 3 Atomen und mehr in die gewöhnliche Phosphorsäure über. Ebenso kann man auch die dreibasische Säure durch Entziehen von 1 oder 2 Atomen Basis in Pyro- und Metaphosphorsäure umwandeln, und so die Pyrophosphorsäure durch Entziehen von 1 Atom Basis in Metaphosphorsäure.

Dampft man die wässerigen Lösungen einer der drei Phosphorsäuren ab und glüht sie im Platintiegel, so entsteht aus allen dreien Metaphosphorsäurehydrat oder Phosphorglas, *Acidum phosphoricum glaciale*, was zu Pillenmassen nicht selten gebraucht wird. Da es nur gut in Platingefässen bereitet werden kann, so wird es meistens aus Fabriken bezogen, denn in dieser Art reichen 3 bis 4 Platinschalen für ganz Deutschland aus, während bei Selbstbereitung jeder Apotheker eine haben müsste. Das Phosphorglas zerfliesst an der Luft, wenn es nicht viele Erdsalze enthält. Die zerflossene Säure ist immer noch Metaphosphorsäure, sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag und fällt Eiweisslösung weiss. Löst man sie aber in viel Wasser auf, lässt sie einige Tage stehen, so geht sie in gewöhnliche Phosphorsäure über. Noch schneller geschieht dies durch Erwärmen oder gar durch Kochen.

Die Pyrophosphorsäure wird in Lösung und Verbindung erhalten, wenn man gemeines phosphorsaures Natron, welches 2 Atome Natron und 1 Atom basisches Wasser enthält, glüht, wodurch das Wasser entweicht und zweibasisch- oder pyrophosphorsaures Natron übrig bleibt, in Wasser löst, die Lösung mit Bleizucker fällt und durch den ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag Schwefelwasserstoffgas leitet. Die wässerige, auch verdünnte Lösung bleibt auch nach langem Aufbewahren unverändert, aber durch Kochen geht sie in gewöhnliche über.

Die gewöhnliche Phosphorsäure wird nach den oben gelehrtten Methoden in wässriger Lösung gewonnen, sowohl durch die Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure, als durch Zersetzung der Beinasche mit Schwefelsäure. Es ist zu bemerken, dass unsere *c* Phosphorsäure in Berzelius' Lehrbuch der Chemie mit bP O_5 bezeichnet ist.

Was die Constitution der Salze betrifft, wird unter *Natrum phosphoricum* vorgebracht werden.

Man kann sich bis jetzt noch keine genügende Erklärung über diese Eigenthümlichkeit der Phosphorsäure geben, dass sie, in Berührung mit einem Ueberschusse von Basis oder Wasser, nur 1 oder 2 Atome, je nach ihrer Modification, davon aufnimmt, und das übrige nicht bindet. Man nennt diese Zustände isomerische, das heisst, von gleicher Zusammensetzung, bei anerkannt verschiedenen Eigenschaften. Die Schwefelsäure nimmt bei unmittelbarer Berührung die ganze Menge Wasser und Basis auf, die sie überhaupt durch chemische Affinität binden kann. Bei ihr und den meisten anderen Säuren existiren keine solche isomere Zustände.

Die Phosphorsäure besteht aus 1 Atom Phosphor (31,4) und 5 Atomen Sauerstoff (40), hat also das Atomgewicht von 71,4.

Die Phosphorsäure ist in kleinen Mengen, aber vielfach in der Natur verbreitet. Sie hat eine sehr wichtige Function im Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen, die noch nicht genügend ermittelt ist, aber deren hohe Bedeutung man aus unzweifelhaften Thatsachen erkannt hat. Die Pflanzen eignen sich die Phosphorsäure in Gestalt von Erdsalzen aus dem Boden an; die Thiere, welche die Pflanzen geniessen, sammeln grosse Mengen in ihren Knochen an, aber weit bedeutendere werden täglich wieder entleert. In den Knochen der Thiere findet der Chemiker das Material zu seinen Arbeiten und Untersuchungen über diesen Gegenstand. In der mineralischen Natur kommen zwar viele phosphorsaure Verbindungen vor, aber sehr selten in so grossen Mengen, dass man sie mit Nutzen verarbeiten kann.

Die Phosphorsäure durch Verbrennung des Phosphors war schon von Boyle gekannt. Homberg hat ihre Darstellung im Jahre 1712 ausführlicher beschrieben. Scheele lehrte sie aus Knochen darzustellen, worin sie Gahn 1769 entdeckt hatte. Die Bereitung der Säure mit Salpetersäure ist aus spä-

94 Acid. pyrolignosum crudum. — Acid. pyrolignosum rectificatum.

terer Zeit. Die Isomerie wurde von Clark entdeckt und von Graham genauer studirt.

Acidum pyrolignosum crudum.
Rohe Holzeßigsäure. Rohe Holzäure.

Eine bräunliche oder braune Flüssigkeit von brenzlichem Geruche, Essigsäure, Kreosot und noch andere Producte der trockenen Destillation enthaltend. Sie wird durch trockene Destillation aus verschiedenen, meistens harten Hölzern bereitet.

Der rohe Holzessig wird nur fabrikmässig zur Bereitung essigsaurer Salze dargestellt, oder als Nebenproduct bei dem Kohlenbetriebe gewonnen. In den dazu eingerichteten Fabriken wird das Holz, möglichst lufttrocken, in ovalen röhrenförmigen Retorten aus Gusseisen der trockenen Destillation ausgesetzt. Das Feuer wird Tag und Nacht fortgesetzt, so dass der Ofen niemals erkaltet, was ein grosser Vortheil ist. Das Feuer ist nicht stark, dauert aber lange an. Alle 6 bis 8 Stunden ist eine Beschickung gar; der Deckel der Retorte wird abgenommen, die Kohlen mit Harken herausgerissen und zweckmässig gelöscht, und eine neue Beschickung des Ofens vorgenommen. Der Deckel wird mit Lehm oder Thonbrei beschmiert und mit Klemmschrauben, wie in einer Gasfabrik festgeschraubt.

Bei einer so ununterbrochenen Destillation müssen weitläufige Kühlgeräthschaften vorhanden sein, um alle Destillationsproducte zu verdichten. Man führt die Gasarten durch stehende hölzerne Fässer, in denen sich die Destillationsproducte je nach ihrer Flüchtigkeit absetzen. In den ersten Fässern verdichtet sich der Theer, aus welchem Kreosot und ein schwarzes Pech gemacht werden, in den folgenden der Holzessig, mehr oder wenig mit Theer oder Wasser gemengt. Die verdichteten Producte werden durch Oeffnungen, die mit Holzpfeifen verstopft sind, von Zeit zu Zeit abgelassen und in Arbeit genommen.

In der Officine hat der rohe Holzessig wenig Anwendung, zu Präparaten niemals, und in der Receptur auch nicht. Es scheint hier nur aufgeführt zu sein, weil er das Material zum folgenden Artikel abgiebt.

Der rohe Holzessig hat ein specif. Gewicht von 1,023 bis 1,03, und einen Gehalt an wasserleerer Essigsäure von 7 bis 10 Procent.

Acidum pyrolignosum rectificatum.
Rectificirter Holzeßig.

Der rohe Holzessig soll aus einer gläsernen Retorte bei gelindem Feuer destilliren, bis drei Vierteltheile übergegangen sind.

Bewahre in wohlverschlossenen Gefässen auf.

Die Farbe soll schwachgelblich sein.

Die Rectification des Holzessigs kann aus einer gläsernen Retorte mit Röhrenkühlung vorgenommen werden. Die Vorschrift hat vergessen zu empfehlen, dass das erste Zehntel oder Zwölftel besonders aufgefangen und beseitigt werde

weil es sehr dünn von Säure ist und die ganze Menge des Holzgeistes enthält. Um den Verlauf des Vorganges bei dieser Destillation zu ermitteln, werden bei den angestellten Versuchen die einzelnen Portionen des Destillats fractionirt und geprüft.

32 Unzen eines rohen Holzeßigs von 1,023 specif. Gewicht wurden im Sandbade aus einer Retorte destillirt. In 9 Gläsern wurden 29 Unzen 3 Drachmen wieder aufgefangen; der dicke harzartige Rest blieb in der Retorte.

Die Flüssigkeit des ersten Destillats roch sehr flüchtig brenzlich, und hatte ein geringeres specif. Gewicht als Wasser. In den folgenden Portionen nahm der Geruch immer mehr ab; das specif. Gewicht der einzelnen Portionen war wie folgt:

der 1sten	0,995
der 2ten	1,003
der 3ten	1,008
der 4ten	1,0156
der 5ten	1,014
der 6ten	1,014
der 7ten	1,012
der 8ten	1,015
der 9ten	1,024.

Man sieht hieraus, dass in der ersten Portion ein flüchtiger leichter Körper enthalten sein musste, als welchen man den Holzgeist kennt. Das specif. Gewicht wächst nun, fällt dann wieder herunter, und steigt noch einmal bis gegen Ende. Ohne auf diese Schwankungen einen besonderen Werth zu legen, kann man annehmen, dass das specif. Gewicht von Anfang an steigt, sich dann lange auf derselben Höhe hält und gegen Ende noch einmal stark steigt. Bei einem anderen Versuche derselben Art mit einem Holzeßig, dessen specif. Gewicht 1,033 war, wurden von 32 Unzen der Destillation unterworfen. Die erste Portion von 3 Unzen 1 Drachme hatte wieder das specif. Gewicht von 0,995, die zweite von 13 Unzen hatte das specif. Gewicht von 1,0115, die dritte von 3 Unzen 3 Dr. specif. Gewicht 1,0155, die letzte, welche wieder braun gefärbt war, hatte ein specif. Gewicht von 1,044. Auch hier zeigte sich anfangs der Gehalt von Holzgeist durch ein sehr niedriges specif. Gewicht, gegen Ende stieg es rasch, und das Destillat war gefärbt. Der frisch destillirte Holzeßig ist farblos und nicht *subflavus*. Erst nach längerer Zeit nimmt er, wie viele empyreumatische Stoffe, eine gelbliche Farbe an. Als mittleres specif. Gewicht des gemischten Destillats könnte man 1,014 bis 1,020 annehmen.

Versetzt man rohen Holzeßig mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so wird er trüb von niedergeschlagenen Stoffen. Lässt man das Gemenge an einem warmen Orte einige Tage stehen, so schlägt sich ein zäher, harzartiger schwarzer Körper nieder, von dem man den klaren Essig abgiessen und nun der Destillation unterwerfen kann. Das Residuum wird alsdann viel früher dick.

Bei einem anderen Versuche versetzte ich 48 Unzen rohen Holzeßig mit 2 Unzen Schwefelsäure und 1 Unze Braunstein. Ich konnte jedoch keinen Nutzen von diesem Gemenge wahrnehmen, indem die übergelassenen Flüssigkeiten gelber gefärbt waren, als ohne Zusatz, und die Retorte zuletzt barst, ohne Zweifel durch die Wirkung des sich auf dem Boden festsetzenden Braunsteins. Das Destillat wurde in 4 Portionen aufgefangen. Die erste von 3 Unzen $6\frac{1}{2}$ Dr. hatte ein specif. Gewicht von 0,997, die zweite von 27 Unzen Gewicht hatte ein specif. Gewicht von 1,016, die dritte (7 Unzen) 1,020, die vierte (4 Unzen) zeigte 1,029. Auch hier trat gegen Ende ein rasches Steigen des specif. Gewichtes ein, während das der ersten Portion unter dem destillirten Wasser stand.

Die ersten Portionen der beiden letzten Destillationen wurden in einer kleinen Retorte einer Rectification unterworfen, und von 8 Unzen 2 Unzen übergezogen. Diese Flüssigkeit von 0,9034 specif. Gewicht war schön gelb von Farbe, roch flüchtig aromatisch, brannte mit blauer, wenig leuchtender Flamme und bestand grösstentheils aus Holzgeist. Sie konnte füglich aus dem officinellen Präparate wegbleiben.

Von einem rectificirten Holzessig, dessen specif. Gewicht 1,023 war, wurden 23,53 Gramme mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt. Es wurden 3,5 Gramme geglühten schwefelsauren Baryts erhalten. Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 7,7 Procent wasserleerer Säure. Andere Proben gaben im Mittel 8 Procent. Die vortreffliche Reinigungsmethode von Völkel eignet sich zum Fabrikbetriebe.

Acidum succinicum.

Bernsteinsäure. Weiße Bernsteinsäure. Weißes Bernsteinsalz.

Zusammenhängende Krystallkrusten, weiss, der Luft ausgesetzt, unveränderlich und von saurem Geschmacke, schwach nach Bernsteinöl riechend, in der Hitze ganz flüchtig, in fünf Theilen Wasser, sowie auch in Weingeist löslich. Sie soll in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Wird in chemischen Fabriken aus Bernstein bereitet. Man vermeide die unreine.

Die Pharmacopoe führt die Bernsteinsäure unter den Rohwaaren auf, und genehmigt dadurch den Stand der Sache, der sich ungeachtet der Vorschrift der 5ten Auflage der Pharmacopoe ausgebildet hatte. In derselben war *Acidum succinicum crudum* unter den käuflichen Rohwaaren, und *Acidum succinicum depuratum* unter den Präparaten aufgeführt.

Die 6te Auflage treibt die Kürze in der Beschreibung so weit, dass sie einen Zweifel darüber lässt, ob rohe oder gereinigte Bernsteinsäure gemeint ist, wenigstens ist dies mit keinem Worte bestimmt ausgesprochen. Das Einzige, was für gereinigte Bernsteinsäure zu sprechen scheint, ist das Wort *crystalli albae*. Die Krystalle sollen also weiss sein; das findet bei roher Bernsteinsäure allerdings nicht Statt. Sie sollen noch etwas nach Bernsteinsäure riechen; dies findet bei chemisch reiner Bernsteinsäure nicht Statt. Mit der Bernsteinsäure hat es ein Bewandniss, wie mit der Benzoesäure; durch die zudringliche Hülfe der Chemie ist diesem Mittel sein medicinischer Werth genommen worden, und es ist fast in Vergessenheit gerathen.

Die chemisch reine Bernsteinsäure ist im Organismus fast ganz wirkungslos; sie kann in grossen Dosen ohne merklichen Einfluss genossen werden. Ihre Heilkräfte bestehen in den öligen Bestandtheilen, die sie im rohen Zustande mit sich führt. Es ist deshalb auch von besonderer Wichtigkeit, dass die Reinigungsmethode der Bernsteinsäure eine immer gleich grosse und genügende Menge dieser öligen Bestandtheile lassen.

Aus diesem Gesichtspunkte kann ich das Verfahren der Pharmacopoe durchaus nicht billigen, wenn sie die Reinigung der rohen Bernsteinsäure dem chemischen Fabricanten überlässt. Dieser ist nicht an die Vorschriften der Pharmacopoe gebunden. Aus missverstandnem Eifer ein reines, und aus wohlver-

standenem Bestreben, ein für das Auge schönes, concurrenzfähiges, blendend weisses Präparat zu liefern, könnte er leicht in die Lage kommen, dem Pharmaceuten ein ganz chemisch reines, wirkungsloses Präparat zu verkaufen. Den Apotheker hält nur ein kleines, fast unbestimmtes Wörtchen der Pharmacopoe zurück, dieses Präparat anzunehmen, nämlich, dass dasselbe nur einen sehr schwachen Geruch nach Bernsteinöl haben solle. Wenn er aber diese Stelle so deutet, dass die Bernsteinsäure nur einen schwachen Geruch nach Bernsteinöl haben dürfte, und diese Bestimmung für eine Toleranz, für eine Erleichterung beim Ankauf betrachtet, so könnte er leicht der Ansicht werden, dass er ein Uebrigcs thäte, wenn er eine so reine Bernsteinsäure anschaffte, die auch nicht einmal einen schwachen Geruch nach Bernsteinöl hätte. In der That ist aus der Pharmacopoe nicht klar zu erschen, ob dieser schwache Bernsteinölgcruch von derselben als eine *conditio sine qua non*, oder als etwas Geduldetes angesehen werde, da mit den Worten, die Krystalle sollen einen *odorem olei succini non nisi debilem* aushauchen, gewiss nicht angedeutet ist, dass dieser odor etwas Gutes, Wesentliches, Nothwendiges, sondern eher etwas Unangenehmes, wo möglich zu Entfernendes sei. Wenn es von einem weinsteinsäuren oder essigsäuren Salze hiesse: *non nisi parvam natri muriatici copiam contineat*, so würde dies doch ohne Zweifel so zu verstehen sein, dass dieses Salz eine kleine Menge Kochsalz enthalten dürfe, aber nicht enthalten müsse. Bei dieser Lage der Dinge kann der Arzt aber gar nicht wissen, was er von einer so bereiteten Bernsteinsäure zu erwarten habe. Die rohe Bernsteinsäure in gelblichen dichten Massen, wie sie bei der ersten Destillation erhalten wird, ist ein Präparat von ziemlich gleicher Zusammensetzung. Ihre Bereitung ist dem Apotheker erlassen, weil seine Verhältnisse eine vortheilhafte und bequeme Ausführung dieser Operation nicht zulassen. Bei seinem kleinen Bedarfe dürfen die zu machenden Erfahrungen, der Verlust der Gefässe, die Unbenutzbarkeit der Reste und Nebenproducte ihm und folglich auch dem Kranken ein zu theures und darum nicht besseres Arzneimittel liefern. Ganz anders ist es aber mit der Reinigung, wozu der Apotheker nur eine Schale, einen Trichter und ein Filtrum gebraucht. In den Händen des Apothekers ist die Reinigung einer constanten Rohwaare von der Pharmacopoe geleitet und beaufsichtigt, in den Händen des Fabrikanten aber nicht. Ich muss es deshalb als unzweckmässig rügen, dass im vorliegenden Falle so verfahren worden ist.

Die Bernsteinsäure ist in 23 Theilen kalten und in 3 Theilen siedendheissen Wassers löslich; löst man sie also in 4 Theilen Wasser, so lässt sie sich filtriren.

Eine andere Frage ist aber die, ob überhaupt eine Reinigung der rohen Bernsteinsäure nothwendig und wünschenswerth sei.

Die Bernsteinsäure ist im *Liquor cornu cervi succinatus* berühmt geworden. In allen alten Codices ist das ächte *Sal Succini*, nämlich das erste feste Sublimat der trockenen Destillation, vorgeschrieben. Aber auch neuere Pharmacopoeen haben diese Vorschrift angenommen. Die Hamburger Pharmacopoe von 1835 nennt die Krystalle der Bernsteinsäure *e griseo flavescentes, odore olei succini*, und sagt, sie würden in chemischen Fabriken durch trockene Destillation des Bernsteins bereitet. Die französische Pharmacopoe nennt die Bernsteinsäure *Acide succinique impur* oder *Sel volatil de succin*. Sie, die an chemischen Kunststücken so reich ist, hat gar keine gereinigte Bernsteinsäure aufgestellt. Wir haben also die Erfahrung alter Zeiten und die Autorität bedeutender neuerer Pharmacopoeen für uns, wenn wir behaupten, dass die rohe Bernsteinsäure überhaupt der gereinigten vorzuziehen sei. Während der Zeit, als die chemischen Puritaner das Laboratorium der Pharmacie beherrschten, ist die Bernsteinsäure mit vielen anderen Dingen ausser Gebrauch gekommen. Man behalte nur

den Hauptzweck eines Arzneimittels, seine Wirksamkeit, im Auge, und man muss zugeben, wie unbedeutend der Umstand ist, ob es blendend weiss oder gelblich gefärbt ist. Das Brechen nach blendend weissem Emetin ist weder leichter noch angenehmer, als das nach dem braunen weingeistigen Extract oder gar nach dem Pulver der Wurzel selbst. Es scheint uns, dass auch bei der Abfassung dieses Capitels der Pharmacopoe die Chemiker die Aerzte fortgerissen haben.

Gehen wir nun auf die Darstellung der Bernsteinsäure über.

Sie wird ohne Ausnahme durch trockene Destillation des Bernsteins, eines an den Küsten von Preussen aus dem baltischen Meere ausgeworfenen fossilen Harzes, ausgeführt. Zu diesem Zwecke schütte man so viel gepulverten Bernstein in eine gläserne Retorte, dass dieselbe kaum bis zur Hälfte davon gefüllt wird, lege sie in's Sandbad, umgebe sie ziemlich hoch mit Sand, lege eine geräumige Vorlage lose an und beginne die Destillation mit einem gelinden Feuer, welches man allmählig verstärkt und so lange unterhält, bis der nach und nach vollständig geschmolzene Bernstein nicht mehr aufschäumt, sondern ruhig, ohne weisse Dämpfe auszutossen, fliesst. Der nun in der Retorte geschmolzene veränderte Bernstein heisst *Colophonium Succini*, und dient zur Bereitung von Bernsteinfirniss. Da mit dieser Periode zugleich die Sublimation der Bernsteinsäure beendet ist, so unterbricht man hier die Operation, um das Bernsteinharz in einem noch brauchbaren Zustande zu erhalten. Setzt man die Operation fort und steigert sie bis zum Glühen der Retorte, so destillirt anfangs nur noch ein schwarzes, dunkles Oel, welches gegen Ende pechartig wird, dann sublimirt sich ein Harz in Gestalt eines goldgelben Pulvers, und endlich verwandelt sich der Inhalt der Retorte in eine aufgelöste poröse Kohle, die zu Nichts mehr zu gebrauchen ist.

Die Vorlage wird durch einen reichlichen Strahl kalten Wassers kühl gehalten. Nach dem Erkalten des Apparates wird die Retorte zerschlagen, die im Halse derselben hängenden krystallinischen Massen abgelöst und besonders aufbewahrt, wenn man sie als rohe Bernsteinsäure zu verkaufen oder zu gebrauchen gedenkt. Im anderen Falle, wenn man sie reinigen will, vereinigt man sie mit der Flüssigkeit der Vorlage, welche ebenfalls einen Theil der Säure in Auflösung enthält. Man giesst den ganzen Gehalt der Vorlage in ein hohes, schmales Cylinderglas und lässt einige Tage ruhig darin stehen, bis sich die öligen Substanzen auf der Oberfläche abgesetzt haben. Man kann nun entweder das Oel mit einem baumwollenen Dochte abziehen, was übrigens schwieriger vollkommen gelingt, oder man zieht die wässrige Flüssigkeit mit einem Heber unter den Oelen weg, dampft die Flüssigkeit in einer Porcellanschale zur Krystallisation ein, und wiederholt diese Operation mit den Mutterlaugen so oft, als diese noch Krystalle ausgeben. 1 Pfund Bernstein giebt ungefähr 1 Loth Bernsteinsäure. Diese Krystalle sind gelblich gefärbt und riechen stark nach Bernsteinöl. Sie sind das eigentlich wirksame, Jahrhunderte lang gebrauchte Heilmittel, und in der Reinheit ziemlich jenen Krystallen gleich, die man in Krusten unmittelbar aus dem Halse der Retorte losgelöst hat.

In diesem Zustande entsprechen sie allerdings nicht den Anforderungen der Pharmacopoe, welche sie weiss haben will, und bedürfen einer Reinigung. Diese einzige, die aber hier zulässig ist, besteht in einer Auflösung in destillirtem Wasser, Filtration und zweiter Krystallisation, wie sie in der 5ten Auflage der Pharmacopoe vorgeschrieben ist. Alle andere Reinigungsmittel sind vollkommen zu verwerfen, da sie dem Zwecke des Arztes geradezu entgegenwirken. Die Hülfe der Chemie, welche gelehrt hat, mit Holzkohle, Knochenkohle, durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, durch Sättigen mit Natron, Fäulen mit Bleizucker und wieder Zersetzen mit Schwefelsäure den Geruch der Bernsteinsäure wegzunehmen oder zu zerstören, muss zu unserm Zwecke von

der Hand gewiesen werden. Mit der einmaligen Umkrystallisation ist das pharmaceutische Präparat fertig. Wenn es sich um chemisch reine Bernsteinsäure handelte, so würde es ganz gleichgültig sein, ob man sie aus dem Bernsteine, oder, nach Bromeis, durch Behandlung fetter Körper erzeugte, ebenso ob man die Benzoesäure aus der Benzoe oder durch oxydirende Mittel aus der Hippursäure des Pferdeharns machte.

Dem chemischen Fabrikanten stehen alle diese Reinigungsmethoden frei. Jeder kann möglicher Weise eine andere wählen; und dass aus einem solchen Zustande keine gleiche Präparate hervorgehen können, bedarf keines ferneren Beweises.

Die Bereitung der rohen Bernsteinsäure kann aus mehreren Gründen nur in grösseren Fabriken vortheilhaft betrieben werden. Erstlich wird sie im Vaterlande des Bernsteins sehr gut am Platze sein, weil hier die Rohwaare, die für diese Gegenden, wie keine andere, von der Natur monopolisirt ist, in der grössten Auswahl und am wohlfeilsten vorliegt. Zum anderen werden die Gefässe, welche zu dieser Arbeit gebraucht werden, in einer Art beschmutzt, dass sie zu keiner anderen Arbeit gebraucht werden können. Ferner erfordert die Regulirung des Feuers, wenn man in undurchsichtigen Gefässen arbeitet, eine grosse Uebung und Erfahrung, um nicht zu wenig Producte zu erhalten, oder den Rückstand zu verbrennen, der bekanntlich als *Colophonium Succini* zu Firnissen die grösste Verwendung findet. Nicht selten wird auch der Bernsteinfirniss, nach Abhebung der Haube des Destillationsgefässes, unmittelbar aus dem noch geschmolzenen Bernstein durch Zusatz von Leinöl und Terpenthinöl fertig gemacht, in welchem Falle man das Feuer um so vortheilhafter benutzt.

Die rohe Bernsteinsäure stellt gelbliche, zusammenhängende, oft aus nadel-förmigen Krystallen bestehende Krusten dar. Sie hat in diesem Zustande immer einen starken Geruch und Geschmack von anhaftendem Bernsteinöl. Im gereinigten Zustande krystallisirt diese Säure in farblosen, prismatischen, luftbeständigen Krystallen. Sie besitzt einen eigenen, schwach säuerlichen Geschmack, ist, wenn sie frei vom Oele ist, ohne Zersetzung sublimirbar. Wenn sie Oel enthält, so hinterlässt sie einen kohligen Rückstand. Ihre Dämpfe sind brennbar, und reizen sehr zum Husten und Niesen. Sie ist in 25 Theilen kalten und 3 Theilen kochenden Wassers löslich. Die wasserleere Bernsteinsäure, wie sie in Salzen existirt, hat die Zusammensetzung $C_4H_2O_3$ und also das Atomgewicht 50. Die sublimirte Säure ist ein Hydrat, welches auf 2 Atome wasserleere Säure 1 Atom Wasser enthält, also die Formel $2 C_4H_2O_3 + HO$ und das Atomgewicht 109 hat. In einer Retorte wiederholt und so lange sublimirt, als sich noch Wasser im Halse der Retorte ansetzt, wird sie wasserfrei erhalten. Die wasserfreie Säure ist in Alkohol und Aether löslicher, als das Hydrat. Ueber die Constitution der bernsteinsäuren Salze herrscht eine Unsicherheit. Nach Fehling soll sie eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_6H_3O_6$ sein. Diese Formel entsteht, wenn man von 2 Atomen der wasserleeren Säure $C_6H_4O_6$ 1 Atom Wasser abzieht.

Die Bernsteinsäure reizt wegen ihres hohen Preises zu Beimischungen wohlfeilerer Substanzen. Vor Allem darf sie keine feuerbeständigen Stoffe enthalten, die bei der Sublimation zurückbleiben. Etwa übrig bleibende Kohle muss ganz verbrennen.

Weinsteinsäure würde sich durch einen Niederschlag von Weinstein bei einem schwachen Zusatze von Kali oder Chlorkalium verrathen. Weinstein würde beim Verbrennen den bekannten Geruch des zerstörten Weinstein verrathen, eine grosse Kohle hinterlassen, aus der sich kohlen-saures Kali ausziehen liesse. Die blosse Behandlung mit kaltem Wasser würde den Weinstein durch seine Schwerlöslichkeit blosslegen. Kleesäure würde durch einen Niederschlag mit ver-

dünnter Chlorcalciumlösung zu erkennen sein; schwefelsaures Kali durch seine Feuerbeständigkeit und Reaction mit Barytsalzen; Salmiak durch seine Reaction mit Silbersalpeter bei Zusatz von freier Salpetersäure, und die Entwicklung von Ammoniak durch Behandlung mit Aetzkalk in der Hitze. Alle diese Verunreinigungen sind in der rohen sublimirten Säure viel schwieriger unterzubringen, als in der durch chemische Mittel stark gereinigten, welches ein Grund mehr ist, die Reinigung der Säure nicht dem Fabrikanten zu überlassen.

Die Bernsteinsäure ist im Bernstein fertig gebildet vorhanden, aber so innig von dem Harze umschlossen, dass sie sich nicht alle auf nassem Wege, weder mit Wasser noch Alkalien, ausziehen lässt. Nach Einigen soll sie als bernsteinsaurer Kalk darin enthalten sein, und daraus sich das Factum erklären lassen, dass der gepulverte Bernstein, mit $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{84}$ concentrirter Schwefelsäure und gleichviel Wasser gemengt, eine grössere Ausbeute an Säure gebe.

Die Verflüchtigung eines salzartigen Sublimats bei trockener Destillation des Bernsteins war zuerst von Agricola (1546) gekannt. Er nannte es Bernstein-salz. Boyle erkannte sie gegen Ende des 17ten Jahrhunderts als eine Säure. Stockar de Neuforn bestätigte ihre saure Eigenschaft durch bestimmte Versuche. Lowitz lehrte sie 1793 durch Kohle reinigen. Berzelius bestimmte ihre Elementarzusammensetzung.

Acidum succinicum. Rp. *Acidi succinici crudi q. v., caloris ope solve in Aquae destillatae quadruplo pondere, filtra per chartam et seponere. Crystallos in infundibulo eguttatas ad aërem exponere, ut siccantur.*

Acidum sulphuricum crudum.

Rohe Schwefelsäure. Bitriolöl.

Eine farblose, sehr ätzende Flüssigkeit, von der Dicke eines Oeles, aus Schwefelsäure und Wasser bestehend, zuweilen Blei und Eisen, auch Salpetersäure und andere fremdartige Stoffe enthaltend. Die arsenikhaltige Säure muss verworfen werden.

Specif. Gewicht 1,840 bis 1,845.

Bewahre sie sorgfältig auf.

Wird in chemischen Fabriken bereitet.

Die rohe oder englische Schwefelsäure wird unter allen Umständen von der chemischen Fabrication im Grossen und niemals von dem Pharmaceuten bereitet. Dieser hat deshalb bei dem Ankauf der Schwefelsäure nur auf ihre Stärke, Reinheit, kurz auf ihre Eigenschaften zu sehen, die er mit Reagentien und Instrumenten ermittelt. Wir haben deshalb hier zunächst die Eigenschaften und die Prüfung der rohen Schwefelsäure zu behandeln.

Die rohe Schwefelsäure stellt im reinsten Zustande eine wasserhelle, meistens aber schwach bräunliche, ölartige Flüssigkeit von 1,83 specif. Gewicht dar.

Man hat zunächst darauf zu sehen, dass ihr specif. Gewicht nicht unter dieser Zahl stehe, und dann, ob sie etwa Arsenik enthalte, zu welchem Zwecke man eine kleine Menge mit dem 5 bis 6fachen Gewichte Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.

Ein gelber in Flocken sich absetzender Niederschlag zeigt Arsenik an.

Arsenikhaltige Schwefelsäure sollte man unbedingt zurückweisen und der Staatsregierung davon Anzeige machen. So lange sie ohne Schwierigkeiten von den Consumenten angenommen wird, haben die Producenten wenig Veranlassung, auf Entfernung des Arsens zu denken. Es giebt noch genug arsenikfreie Schwefelsäure im Handel, und man hat also vor der Hand die Wahl, und die Möglichkeit ist bewiesen, dass man sie liefern kann. Wenn der Pharmaceut eine arsenikhaltige Schwefelsäure hat, so kann ihn die grösste Vorsicht nicht vor den unangenehmsten Folgen schützen. Wollte er seinen ganzen Vorrath mit Wasser verdünnen, mit Schwefelwasserstoff fällen, und wieder concentriren, so würde er sein Interesse mehr verletzen, als wenn er eine doppelt so theure reine Säure aus den entferntesten Orten bezöge. Eine solche Säure ohne weiteres zum Gebrauche hinstellen, könnte ihm selbst und seinen Kunden zum grossen Nachtheile gereichen. Es würde der Arsenik in die gereinigte Schwefelsäure, in die Salzsäure, in das Haller'sche Sauer, in den Eisenvitriol, in das *Ferrum carbonicum*, kurz in eine Menge Präparate übergehen, in denen es bei der Revision leicht gefunden werden könnte.

Sie verdunstet nicht an der Luft, sondern zieht im Gegentheil Wasser an, und verdünnt sich zum mehrfachen Volum. Sie siedet bei einer sehr hohen, noch nicht fest bestimmten Temperatur, die zu 230 und 260° R. angegeben wird, wobei sie unter Verbreitung dicker, undurchsichtiger, weisser, höchst erstickender Nebel, mit Hinterlassung sehr weniger feuerbeständiger Substanzen, die als Verunreinigungen darin waren, verfliegt. Sie ist geruchlos, verdünnt, von stark saurem Geschmack, die Zähne angreifend. Sie wirkt sehr zerstörend auf organische Stoffe, die durch sie gebräunt oder geschwärzt werden.

Sie besteht aus 1 Atom Schwefelsäure und 1 Atom Wasser, und hat demnach die Formel $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und die Atomenzahl 49. Da hierin 9 Wasser sind, so kann man leicht berechnen, dass sie im stärksten Zustande nur 18,37 Procent Wasser enthalten solle. In der Regel enthält sie aber etwas mehr Wasser. Ihr specif. Gewicht sinkt nicht selten auf 1,83, und sie enthält alsdann 5 bis 6 Procent Schwefelsäurehydrat weniger als sie enthalten sollte. Die Verbindung von 1 Atom wasserleerer Schwefelsäure und 1 Atom Wasser heisst einfach gewässerte Schwefelsäure; durch mehr und weniger Wasser steigt ihr Gefrierpunkt in die Höhe. Das vollkommen richtige Hydrat mit 1 Atom Wasser gefriert erst bei -20°R. ; die Verbindung mit $\frac{1}{2}$ Atom Wasser gefriert schon etwas über 0° , und jene mit 2 Atomen erstarrt bei $+7,2^\circ \text{R.}$ Wenn deshalb die rohe Schwefelsäure leicht gefriert, so ist dies ein Beweis eines grossen Wassergehaltes. Man kann die käufliche rohe Schwefelsäure als ein Gemenge der beiden Hydrate mit 1 und 2 Atomen Wasser ansehen.

Die Verunreinigungen der rohen Schwefelsäure werden bei *Acidum sulphuricum rectificatum*, und die Verdünnungen mit Wasser bei *Acidum sulphuricum dilutum* behandelt werden.

Die rohe Schwefelsäure wird durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelmetallen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft erzeugt. Durch diese Operation entsteht jedoch unter allen Umständen nur schweflige Säure (SO_2) und es muss diese Verbindung noch 1 Atom Sauerstoff aufnehmen, um zu Schwefelsäure (SO_3) zu werden. Dieses kann in theoretischer Beziehung auf verschiedene Weise geschehen; praktisch anwendbar hat sich aber bis jetzt nur eine gezeigt. Schweflige Säure nimmt im trockenen Zustande keinen Sauerstoff auf; wenn dagegen schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser in Berührung kommen, so nimmt die schweflige Säure allmählig Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Das Wasser ist nur der Vermittler dieser Verbindung; es nimmt an der eigentlichen Wechselwirkung keinen Antheil. Diese Ueberführung geht aber so langsam vor sich, dass sie zur praktischen Anwendung nicht geeignet

ist. Eine andere Art der ferneren Oxydirung der schwefligen Säure findet durch Platinschwamm in einer hohen Temperatur Statt. Wenn man schwefligsaures Gas, mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt, durch eine glühende mit Platinschwamm gefüllte Röhre leitet, so verbindet sich, besonders bei Anwesenheit von etwas Wasser, die schweflige Säure mit dem Sauerstoff zu Schwefelsäure und diese mit dem Wasser zu wasserhaltiger Säure. Diese mit den grössten Hoffnungen auf praktische Vorzüge aufgenommene Verfahrungsweise hat sich bis jetzt noch nicht im Grossen geltend machen können, und es ist die ältere Methode mit Stickoxydgas nicht verdrängt worden.

Wenn schweflige Säure mit den drei höchsten Oxydationsstufen des Stickstoffs, der salpetrigen, Untersalpeter- und Salpetersäure, zugleich mit Wasser zusammenkommt, so entzieht sie diesen Sauerstoff bis zur Bildung von Stickoxydgas, und verwandelt sich selbst dadurch in Schwefelsäure. Da die schweflige Säure nur noch 1 Atom Sauerstoff aufnehmen kann, so kann die salpetrige Säure (NO_2), die, um Stickoxydgas (NO) zu werden, nur 1 Atom Sauerstoff abgeben muss, auch nur 1 Atom schweflige Säure in Schwefelsäure verwandeln. In gleicher Art kann die Untersalpetersäure (N_2O_3) 2 Atome, und die Salpetersäure (NO_5) 3 Atome schweflige Säure in Schwefelsäure verwandeln. Das Endresultat ist der Art nach immer dasselbe, nämlich wässrige Schwefelsäure und Stickoxydgas. Dieses letztere Gas kann sich aber mit freiem Sauerstoff wieder zu salpetriger und Untersalpetersäure verbinden, und mit einer neuen Menge schwefliger Säure dieselbe Verwandlung einleiten. Dieses Spiel wird sich so oft wiederholen können, als auf der einen Seite schwefligsaures Gas, auf der anderen noch unverbundener Sauerstoff vorhanden ist. Endlich wird der Operation dadurch ein Ziel gesetzt, dass man nicht reines Sauerstoffgas, sondern nur atmosphärische Luft hinzulassen kann, deren Stickstoffgehalt an allen diesen Vorgängen nicht den geringsten Antheil nimmt, und der sich, durch die Entziehung des Sauerstoffs zu einer flüssigen Verbindung, in solchem Maasse anhäufen muss, dass er jeder ferneren Verbindung, wenn auch nicht gleich ein absolutes, doch ein praktisch zulässiges Ziel setzt.

Wenn es an Wasser fehlt, so kann sich die gebildete Schwefelsäure mit dem Stickoxydgas zu einer krystallinischen Verbindung vereinigen und sich als solche der ferneren Action entziehen. Dies ist aber ein fehlerhafter Gang der Operation, der sich durch ein richtiges Verhältniss des Wasserdampfes vermeiden lässt. Uebrigens wird auch diese Verbindung durch mehr Wasser wieder zersetzt. Die genauere Auseinandersetzung des theoretischen Theils dieser Operation gehört in die theoretische Chemie, und findet sich namentlich in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie (2. Aufl., II., S. 279, 3. Aufl., II., S. 248 und flgde.) sehr vollständig dargestellt. Die praktischen Maassregeln werden in der technischen Chemie am genauesten beschrieben. Wir wollen hier nur das Wesentlichste mittheilen.

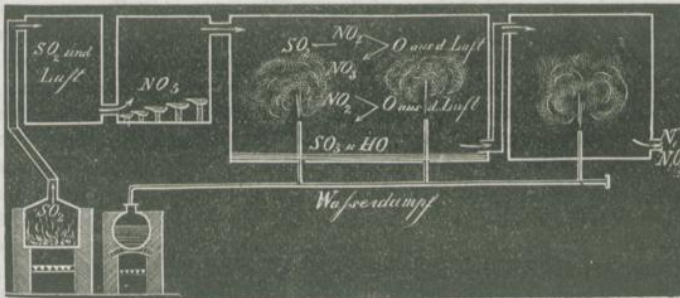
In früherer Zeit geschah diese Operation in grossen gläsernen Ballons. Erst im Jahre 1774 wurden die aus Bleiplatten zusammengefügtten Kammern von Roebuck in Birmingham eingeführt, und dadurch die Production der Schwefelsäure in England auf einen Maassstab gebracht, der ihr den Namen der englischen Schwefelsäure verschafft und bis jetzt erhalten hat. Uebrigens kann das europäische Continent jetzt sein Bedürfniss an Schwefelsäure selbst decken.

Das Stickoxydgas erzeugte man früher dadurch, dass man den Schwefel, mit 8 bis 12 Procent Salpeter gemengt, anzündete und verbrannte. Es entstand daraus schweflige Säure, Stickoxydgas und schwefelsaures Kali blieb in den Schalen zurück. Die schweflige Säure und das Stickoxydgas mengten sich der atmosphärischen Luft der Kammer bei, und wirkten nach dem Hineinströmen des Wasserdampfes, der in grossen Kesseln besonders erzeugt wurde, in der angeführten Art auf einander. Sobald die Condensation der entstandenen Schwefelsäure er-

folgt war, wurde die Luft der Kammer durch Oeffnen von Thüren und Klappen vollständig erneuert, um das Stickstoffgas, vermengt mit dem dadurch gerade unbrauchbar gewordenen Stickoxydgas, zu entfernen. Später hat man diese periodische Betriebsmethode in die continuirliche ununterbrochene verwandelt, dadurch, dass man den Schwefel nicht in der Kammer selbst, sondern in einem besonderen Brennofen verbrannte, und die gebildete schweflige Säure mit besonders erzeugtem Stickoxydgas und zugelassener atmosphärischer Luft in eine Reihe zusammenhängender Bleikammern hineinliess, in deren jeder die Condensation der Schwefelsäure durch zuströmenden Wasserdampf bewerkstelligt wurde. Es fand also ein ununterbrochener Strom von gemischten Gasarten in die Reihe der Kammern Statt, und aus der letzten entwich ein ununterbrochener Strom der entsauerstofften Luft, vermisch mit dem gebrauchten Stickoxydgas.

Ein kleines Bild der ganzen Anordnung dieser Fabrication giebt der Holzschnitt Fig. 16. Man erkennt links unten den Brennofen, worin die schweflige

Fig. 16.



Schwefelsäurebereitung.

Säure durch Verbrennen von Schwefel sich bildet. Sie wird durch ein gusseisernes Rohr in die erste Kammer (links oben) geleitet, in der sie sich mit der atmosphärischen Luft gleichförmig mischt. Daraus geht sie in eine andere Kammer, in der sie die in Schalen staffelförmig aufgestellte Salpetersäure zersetzt und sich mit Stickoxydgas mengt. In der dritten oder Hauptkammer geht durch das Einströmen der Wasserdämpfe die Condensation der Schwefelsäure vor sich, in zwei folgenden kleinen Kammern, von denen die Zeichnung nur eine darstellt, wird diese Condensation vollendet. Aus der letzten entweicht beständig das Stickoxydgas mit dem Stickstoff der Luft vermengt. Den dazu nöthigen Dampfkessel sieht man links unten neben dem Brennofen. Die eingeschriebenen Worte und Formeln zeigen für sich schon den Zweck der einzelnen Abtheilungen des Apparates.

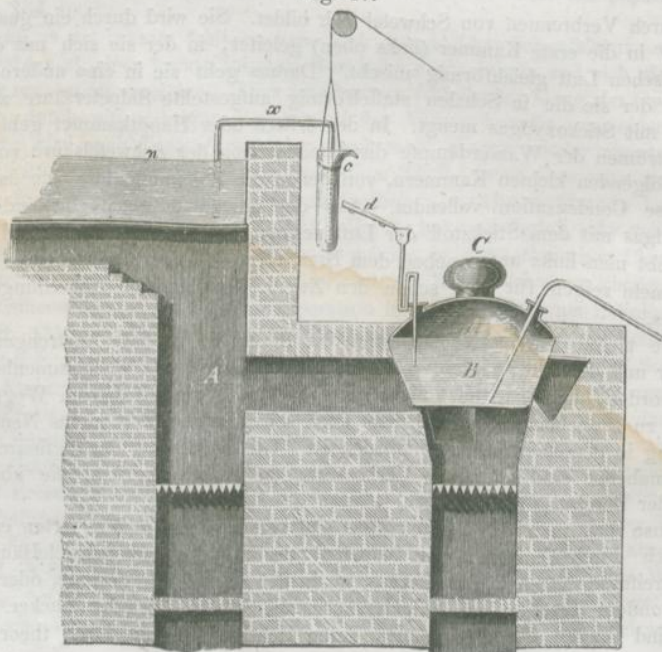
Diese technisch wichtige Operation ist durch die vereinte Anstrengung der Chemiker und der Industriellen zu einem solchen Grade von Vollkommenheit gebracht worden, dass man jetzt nicht einsehen kann, wie auf diesem Wege noch Höheres zu erreichen sei, so wie denn auch seit geraumer Zeit nichts Neues von Bedeutung in derselben erfunden worden ist. Die Einführung der Platinaretorten, der Platinaheber sind allerdings Verbesserungen praktischer Art, die aber das Princip der Bereitung nicht ändern.

Ebenso hat man das Stickoxydgas auf verschiedene andere Arten erzeugt, namentlich durch Einsetzen von Salpeter oder Salpeter und Schwefelsäure auf einem Dreifusse mitten in das Gefäß, worin der Schwefel verbrannte, oder durch eine besondere Reaction von Salpetersäure auf Stärkemehl oder Zucker. Alles dieses sind Fragen der Oeconomie, deren richtige Lösung durch theoretische

Kenntnisse und genaue analytische Versuche ungemein erleichtert und sicher geleitet wird. Die Säure, welche sich in den Schwefelsäurekammern ansammelt, ist nicht die concentrirte des Handels, sondern eine verdünntere, und muss durch Eindampfen concentrirt werden. Da concentrirte Schwefelsäure direct viel Stickoxydgas verschluckt, so ist einleuchtend, dass man in den Kammern immer eine solche Verdünnung musste obwalten lassen, die diese Absorption verhindert. Eine grössere Verdünnung, als zu diesem Zwecke unumgänglich nöthig ist, darf ebenfalls nicht stattfinden, theils weil die verdünnte Flüssigkeit schweflige Säure verschluckt, theils auch weil das Verdampfen des Ueberschusses des Wassers Zeit und Brennmaterial kostet. Die Erfahrung hat gezeigt, dass man in den Kammern eine Säure von 1,55 specif. Gewicht sich bilden lassen kann, und dass man die Concentration nicht unter 1,35 specif. Gewicht herunterkommen lassen darf. Die erstgenannte Säure enthält circa 66 Procent des Hydrates oder der fertigen englischen Schwefelsäure, die letztere 46 Procent. Mit Verlust von Salpetersäure kann man die Concentration in den Kammern bis zu 1,65 specif. Gewicht oder 75 Procent Hydrat treiben. Der Fabrikant muss wissen, ob es ihm vorthellhafter ist, das eine oder das andere zu entbehren. Die Säure der Kammern wird in flachen bleiernen Pfannen nur bis zum specif. Gewicht von 1,75 oder 82 Procent Hydrat eingedampft. Bei dieser Concentration fängt schon Säure mit dem Wasser an überzudestilliren, und die bleiernen Pfannen werden von der Säure angefrassen. Es muss deshalb die Fortsetzung der Concentration in anderen Gefässen vorgenommen werden. Dazu dienten früher gläserne Retorten; jetzt bedient man sich meistens der Blasen aus Platina, in welchen die Verdampfung des Wassers bis zum specif. Gewicht der kalten Flüssigkeit von 1,82 bis 1,83 oder 92 bis 93 Procent Hydrat fortgesetzt wird. Mit dieser Concentration kommt die Säure meistens in den Handel. Der Siedepunkt dieser Säure liegt bei 203 bis 204° R.

Fig. 17 zeigt die Operation der Concentrirung in den Bleipfannen und dem

Fig. 17.



Eindampfung der Schwefelsäure im Platinkessel.

Platinkessel. Das erste Feuer in dem Raume *A* schlägt unter die gusseisernen Platten, auf denen die Bleipfannen stehen. Dieselben stehen terrassenförmig erhaben so hoch über einander, dass die Flüssigkeit der letzten in die, der dem Feuer näheren, abgelassen werden kann. Die unterste Pfanne ist direct über dem Feuer *A*, und man sieht die Oberfläche der Flüssigkeit bei *n*. Die Röhre *x* ist ein Heber, den man durch Senken des an einer Rolle hängenden Cylinders *c*, mit Ausguss, zum Laufen bringen kann. Das Niveau der Flüssigkeit in der Pfanne und in dem Cylinder *c* wird sich durch die mit Flüssigkeit gefüllte Röhre *x* nothwendig auf eine Höhe stellen müssen. Senkt man aber dies Gefäss *c* unter die Linie *n*, so entsteht ein Bestreben, in diesem Gefässe die Höhe von *n* wieder zu erreichen. Auf dieser Höhe ist aber der Ausguss von *c*, und es muss also die Flüssigkeit aus *c* auslaufen. Sie läuft über die Rinne *d* in die sförmige Röhre mit Trichter, die in dem Platinkessel *B* steht. Dieser steht in einem eisernen Untertheile, dem Feuer ausgesetzt. Die sich bildenden sauren Dämpfe ziehen durch das Helmrohr *C* in eine bleierne Schlange, wo sie verdichtet werden. Um diese theuern Kessel ununterbrochen gebrauchen zu können, müssen sie schnell von der heissen und fertigen Säure befreit werden können. Dabei muss aber die heisse Säure genügend abgekühlt werden, um nicht die gläsernen Ballons oder Korbflaschen zu zersprengen. Dies geschieht durch einen langen Heber von Platina, durch den die Säure fliesst, während von aussen ein Strom kalten Wassers in einer den Heber umgebenden Kupferröhre entgegenströmt, und so die Schwefelsäure beim einmaligen Durchlaufen genügend abkühlt.

Acidum sulphuricum dilutum. Verdünnte Schwefelsäure.

Nimm: Rectificirte Schwefelsäure ein Pfund,
mische sie durch Eintröpfeln mit
fünf Pfund destillirten Wassers.

Sie sei klar und farblos.

Es wird mit Recht in der Vorschrift keine nähere Beschreibung des Verfahrens mitgetheilt, indem so viel den Kenntnissen des Pharmaceuten zugetraut werden kann, dass diese Operation ohne weitere Belehrung richtig ausgeführt werde.

Die Verdünnung der Schwefelsäure geschieht in einer Schüssel von ächtem Porcellan oder Steinzeug. Man wäge zuerst das Wasser in die Schale und halte sich einige Unzen zurück. Nun tarire man die Schwefelsäure in ein reines Arzneiglas, bringe mit einer Glasröhre das Wasser in ein kreisförmiges Treiben, und giesse nun die Schwefelsäure in einem dünnen Strahle in der Hälfte zwischen dem Mittelpunkt und dem Rande der Flüssigkeit in das Wasser hinein. Mit dem zurückgehaltenen Wasser spült man das Gefäss, worin die Säure abgewogen wurde, aus. Es vermengt sich auf diese Weise die Säure ganz gleichmässig mit der ganzen Menge des Wassers. Man lässt die Schale bis zum Abkühlen stehen und füllt die Säure in die dazu bestimmten Gefässe. Zu Destillationen kann man die Vermischung ohne besondere Vorsichtsmaassregeln in bleiernen Schalen vornehmen.

Die Säure darf nicht filtrirt werden, sondern, wenn sie Unreinigkeiten enthält, in einer anderen Flasche absetzen gelassen werden. Die Vermischung der Schwefelsäure mit dem Wasser kann wegen der bedeutenden Wärmeentwicklung nicht so sicher in eckigem Glas vorgenommen werden. Am besten geschieht sie in einem Kolben, den man, am Halse gefasst, zum Umkreisen der Flüssigkeit bewegt, und worin man die Säure mit Absätzen hincingiesst. Man lässt den

Kolben auf einem Strohkränze sammt Inhalt verkühlen. Diese verdünnte Säure hält $\frac{1}{6}$ oder $16\frac{2}{3}$ Procent Hydrat und hat ein specif. Gewicht von 1,11 bis 1,12.

Viele Pharmacopoeen, wie die von Baiern, Belgien, Hamburg, Hannover, Oldenburg, Parma, Polen, Sachsen und Schleswig-Holstein, haben dieselbe Verdünnung. Die Pharmacopoeen von Oesterreich, Holland, Dänemark haben sechs, die von Amerika, Dublin, Edinburg sieben, die von Finnland, Spanien, Russland, Schweden acht Theile Wasser auf einen Theil des Hydrats. Die Schwefelsäure äussert ihre grosse Verwandtschaft zu Wasser nicht nur durch eine bedeutende Wärmeentwicklung bei der Mischung, sondern auch durch die Existenz mehrerer leicht krystallisirbarer Verbindungen.

Unter diesen Verbindungen wollen wir nur einige hervorheben.

Das Nordhäuser Vitriolöl, dem ursprünglich allein dieser Namen zukommt, weil es aus Vitriol gemacht wird und ölarzig dick ist, gesteht sehr leicht zu einer grossblättrigen Masse, welche, wenn man davon das Ungefrorene ablässt und das Gefrorene analysirt, die Zusammensetzung $2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ zeigt. Sie ist also, wenn man will, halbgewässerte Schwefelsäure und hat die Constitution der doppeltchwefelsauren Salze; die Säure enthält nämlich die sechsfache Menge Sauerstoff von der des Wassers, was hier als Basis fungirt.

Das gemeine Vitriolöl, oder die englische Schwefelsäure, auch concentrirte Schwefelsäure, soll die einfach gewässerte Säure oder $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ sein. Ihre Mischung entspricht den einfach schwefelsauren Salzen. Sie hat das specif. Gewicht von 1,842 und verdampft beim Sieden unverändert. Wir erwähnten schon oben, dass sie gewöhnlich etwas leichter sei. Man kann diesen Mangel in besonderen Fällen ohne Abdampfen durch einen kleinen Zusatz von rauchendem Vitriolöl ersetzen.

Setzt man zur englischen Schwefelsäure noch einmal so viel Wasser, als sie schon enthält, nämlich 18,37 Procent, so erhält man eine Säure von 1,780 specif. Gewicht, die man Bihydrat oder doppelt gewässerte Schwefelsäure nennen könnte. Sie erstarrt schon über dem Gefrierpunkte des Wassers und verträgt, einmal gefroren, 5 bis 6° R. über 0, ohne aufzuthauen. Ihre Formel ist $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Man hat vorgeschlagen, die Schwefelsäure durch Krystallisiren statt durch Destilliren zu reinigen, unter der Voraussetzung, dass die gelösten fremdartigen Stoffe in dem nicht gefrierenden Theile gelöst blieben. Mir ist eine bis zu obigem specif. Gewichte verdünnte Säure selbst in starker Kälte mehrmals nicht leicht gefroren, und ich kann also die Bedingungen nicht präcis angeben.

Dreifach gewässerte Schwefelsäure erhält man, wenn man der englischen Schwefelsäure zweimal 18,37 Procent ihres Gewichts an Wasser zusetzt; sie hat ein specif. Gewicht von 1,632 und die Formel $\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Säure und Wasser enthalten gleichviel Sauerstoff. Sie besitzt keine besondere physische Eigenschaften, weshalb ihre Existenz, als solche, noch zweifelhaft ist. Alle übrigen Gemenge von Wasser und Schwefelsäure werden als verdünnte Säure betrachtet. Ihre Stärke kann, wenn sie keine fremde Stoffe enthält, sehr gut aus dem specif. Gewichte bestimmt werden, da dasselbe ziemlich grosse Bewegungen macht.

Wir verdanken Ure eine Tabelle über den Gehalt der Schwefelsäure von verschiedenem specifischem Gewichte bei einer Temperatur von $15\frac{1}{2}^\circ$ Cent oder $12\frac{1}{2}^\circ$ R. Eine neue Tabelle ist von Bineau aufgestellt worden, welche von der älteren von Ure in den höheren Zahlen fast um 3 Procent, dann abnehmend um 2 und 1 Procent differirt, und in den niederen Zahlen fast ganz damit übereinkommt. Wir theilen diese Tafel hier mit.

Tabelle

über das specif. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an
Säurehydrat, von Bineau: Temperatur 15° C.

Säurehy- drat.	specif. Gew.	wasserfreie Säure.	Säurehy- drat.	specif. Gew.	wasserfreie Säure.
100	1,8426	81,63	50	1,398	40,81
99	1,842	80,81	49	1,3886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,379	39,18
97	1,840	79,18	47	1,370	38,36
96	1,8384	78,36	46	1,361	37,55
95	1,8376	77,55	45	1,351	36,73
94	1,8356	76,73	44	1,342	35,82
93	1,834	75,91	43	1,333	35,10
92	1,831	75,10	42	1,324	34,28
91	1,827	74,28	41	1,315	33,47
90	1,822	73,47	40	1,306	32,65
89	1,816	72,65	39	1,2976	31,83
88	1,809	71,83	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,38
85	1,786	69,38	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	34	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	25,50
80	1,734	65,30	30	1,223	24,68
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,663	60,40	24	1,174	19,58
73	1,651	59,59	23	1,167	18,77
72	1,639	58,77	22	1,159	17,95
71	1,637	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1,604	56,32	19	1,136	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1136	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,24
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,534	51,42	13	1,091	10,61
62	1,523	50,61	12	1,083	9,79
61	1,512	49,79	11	1,0756	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,34
58	1,480	47,34	8	1,0536	6,53
57	1,469	46,53	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,039	4,89
55	1,448	44,89	5	1,032	4,08
54	1,438	44,07	4	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,013	1,63
51	1,408	41,63	1	1,0064	0,816

Die Differenzen der specifischen Gewichte steigen anfangs sehr langsam, nämlich um 6, 10 und 15 Zehntausendtheile, dann nimmt die Differenz zu und wird am stärksten bei 80 und 79 Procent des Hydrats, nämlich 120 Zehntausendtheile, darauf hält sie sich lange in der Nähe von $\frac{100}{10000}$ und sinkt allmählig, aber nicht regelmässig, wieder auf $\frac{60}{10000}$ — $\frac{50}{10000}$. Es ist demnach das specif. Gewicht bei den stärkeren Säuren von keiner grossen Brauchbarkeit zur Bestimmung ihres Gehaltes.

Die verdünnte Säure muss in Bezug auf ihre Reinheit alle Proben der rectificirten aushalten, da sie aus dieser dargestellt wird, und letztere zu den Reactionen immer verdünnt werden muss.

Acidum sulphuricum rectificatum.

Rectificirte Schwefelsäure. Gereinigte Schwefelsäure oder gereinigtes Bitriöl.

Rectificire die rohe Schwefelsäure aus einer gläsernen, in das Sandbad eingesetzten Retorte und entferne den sechszehnten Theil des Destillats, der zuerst übergeht. Die erhaltene Säure bewahre sorgfältig in Gefässen, die mit gläsernen Stöpseln verschlossen sind.

Sie sei farblos, höchst ätzend, von schwefelsaurem Bleioxyd, Arsenik und Salpetersäure frei. Specif. Gewicht 1,845. Sie enthält 81 Procent wasserleere Säure.

Die erste Frage, die bei dieser Arbeit erhoben werden muss, ist die, ob die rohe Schwefelsäure frei von Arsenik sei, oder nicht. Im Falle sie Arsenik enthält, ist sie zur Rectification zu verwerfen, oder muss vorher von dem Arsenik befreit werden, was eine unangenehme, zeitraubende Operation ist. Die Entdeckung des Arsens, der nur als arsenige Säure vorhanden ist, geschieht, wie schon oben bemerkt, durch Behandeln der etwas verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoffgas. Eine Trübung wird wohl in allen Fällen eintreten. Rührt dieselbe bloss von ausgeschiedenem Schwefel her, so ist sie milchig und setzt sich nicht ab. Besteht sie aber aus Schwefelarsenik, so hat sie eine entschieden gelbliche Farbe und vereinigt sich, besonders bei gelindem Erwärmen und durch Schütteln, zu grossen zähen Flocken. Will man die arsenige Säure ausscheiden, so muss man die rohe Schwefelsäure mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnen, durch Schütteln in halbgefüllten Flaschen mit Schwefelwasserstoffgas sättigen und warm stehen lassen, bis sich die Flocken abgesetzt haben. Die klare Säure muss nun entweder abgegossen oder durch Glaspulver, auch grobkörnigen Sand, filtrirt werden. Darauf muss sie in offenen Porcellanschalen bis zur Verjagung des Wassers wieder eingedampft und nach dem Erkalten zur Rectification in die Retorte gebracht werden.

Alle nicht flüchtigen Verunreinigungen der Schwefelsäure, wie Bleioxyd, Eisenoxyd, Kali, werden durch die Destillation schon von selbst abgeschieden. Wir haben es daher hier nur mit den flüchtigen mit übergehenden Beimengungen dieser Säure zu thun. Die gefährlichste derselben, den Arsenik, haben wir schon betrachtet. Eine arsenikhaltige Schwefelsäure giebt nach allen Erfahrungen immer ein arsenikhaltiges Destillat. Diese Beimengung muss also auf dem angegebenen Wege aus Princip entfernt werden. Die anderen flüchtigen Substanzen, die gewöhnlich in der rohen Schwefelsäure sein können oder sind,

sind weniger gefährlich. Sie werden aus Luxus und weil die Wissenschaft Mittel dazu an die Hand giebt, ebenfalls entfernt.

Eine kleine Spur Salzsäure ist häufig aus unreinem Salpeter in die Säure übergegangen. Sie ist bei der Destillation in den ersten Portionen des Destillats enthalten, die wegen ihrer Verdünnung ohnehin getrennt abgenommen und beseitigt werden.

Eine andere, aber constante Verunreinigung der englischen Schwefelsäure besteht in einem kleinen Gehalte von Oxydationsstufen des Stickstoffs. Es ist ungewiss, ob dieselbe Stickoxyd, salpetrige Säure oder Salpetersäure ist. In practischer Beziehung ist es auch gleichgültig, da sie auf dieselbe Weise entdeckt und entfernt werden. Bei jeder in Kammern bereiteten Schwefelsäure kann man sie ohne weitere Prüfung voraussetzen. Bei der Destillation sucht man diese Stoffe zu zerstören, da sie als nicht feuerbeständig bis zu Ende mit der reinen Säure übergehen würden.

Endlich enthält auch wohl noch die englische Schwefelsäure feuerbeständige Beimengungen in sehr kleinen Beimengungen von zufälligen und unvermeidlichen Ereignissen, wie schwefelsaures Bleioxyd aus den Kammern und Pfannen, Eisenoxyd wegen seiner Allgegenwart, zuweilen und in einzelnen Fällen nur Zinnoxid oder Zinkoxyd, Kali aus dem angewandten Salpeter; Kupferoxyd und Quecksilber wer weiss woher. Von allen diesen Stoffen findet die Trennung durch die blosse Destillation Statt. Da sich aber bei der Concentration der Flüssigkeit ein Theil dieser Niederschläge ausscheidet und fest auf den Boden anlegt, so findet fast immer ein heftiges Aufstossen und unregelmässiges Kochen Statt, was die Arbeit eben so unangenehm als gefährlich macht. Durch das plötzliche Losreissen grosser Dampfmassen kommt die Flüssigkeit in der Retorte in eine schüttelnde Bewegung und kann, wenn sie auf einem Triangel sässe, davon Schaden nehmen; die heftig vordringenden Dämpfe erhitzen die Vorlage oder Kühlröhre so plötzlich, dass sie oft im Kreise herum abspringt. Um solchen Ereignissen zu begegnen, hat Berzelius, wie überall, die rechten Mittel getroffen. Er machte darauf aufmerksam, dass die Flüssigkeit nicht vom tiefsten Boden an, sondern von der Seite kochen solle. Gay-Lussac empfahl, das stossweise Kochen durch Hineinwerfen eines langen und dünnen Platindrathes zu vermeiden. Anfänglich wirkt dieses Mittel vortrefflich, gegen Ende hingegen genügt es nicht mehr, und es bleibt die Kühlhaltung der tiefsten Bodenstelle der Retorte die beste Abhülfe.

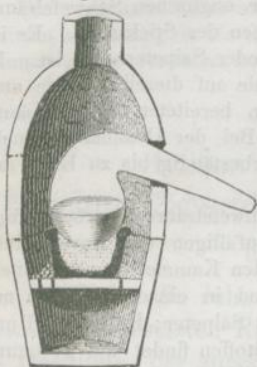
Die Destillation der Schwefelsäure aus einem Sandbade ist eine heillose Arbeit. Es muss die Capelle sich sehr der Form der Retorte anpassen, so dass überall eine gleiche, aber sehr dünne Sandschicht ist, sonst bringt man bei dem stärksten Feuer die Säure nicht in's Destilliren. Die Sandcapellen sind aber meistens sehr gross, und eignen sich deshalb gar nicht zu dieser Arbeit.

Die Destillation der englischen Schwefelsäure geschehe nicht in zu grossen Retorten vom besten halbweissen Glase und vollkommen richtiger Form des Halses. Ein Inhalt von 2 bis 3 Pfund ist vollkommen ausreichend, da man die Operation lieber einmal wiederholt, als mit einer unverhältnissmässigen Menge einmal Gefahr läuft. Den Hals der Retorte neige man ziemlich abwärts und verbinde ihn ohne Latum mit einer 3 bis 4 Fuss langen weiten Glasröhre von dünnen Wänden, welche die Abkühlung bewirkt. Diese Röhre ziehe man unten in eine einige Linien weite Spitze aus, damit sich dieselbe durch einen Tropfen Flüssigkeit schliesse und ein freier Luftzug durch die heisse, oben nicht allzu dicht anschliessende Glasröhre stattfinde.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Art der Aufstellung der Retorte im Ofen. Um die Erwärmung der Bodenfläche gegen jene der Seitenwände schwächer zu halten, hat man die Retorte auf einen hessischen Tiegel gesetzt, um

den man das Feuer in der Runde und etwas tiefer als derselbe anmacht. Um jede Abkühlung der Säure im Gewölbe der Retorte zu vermeiden, hat man den Ofen zweckmässig mit einer Kuppel bedeckt und dadurch den warmen Luftzug um die Retorte herumgeführt. Eine sehr zweckmässige Anordnung dieser Art sieht man in Fig. 18.

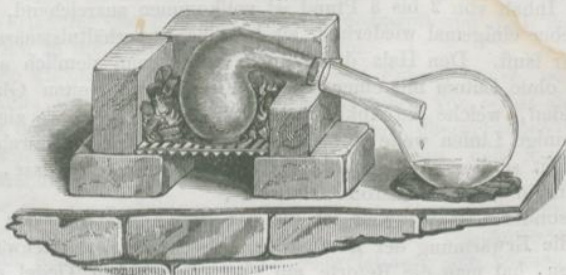
Fig. 18.



Schwefelsäuredestillation.

dar. Die Destillation geht darin in ungemeiner Schnelligkeit vor sich, die Retorte ist gegen einzelne zu heisse Luftströme einigermaassen geschützt, und die geringe Wärmeleitungsfähigkeit lässt die Hitze nicht, wie an der Capelle, auch an andere dagegen zu schützende Stellen gelangen. Es kommt nur hauptsächlich darauf an, dass der Beschlag gut halte. Man verschaffe sich zuerst einen durch ein Sieb geschlagenen Lehm, der keine Steinchen und Klümpchen von Erde mehr enthält. Diesen rühre man mit Wasser zu einem zarten Breie an, dem man, nach dem zweckmässigen Rathe Otto's, eine kleine Menge kohlensaures Natron oder Borax in Auflösung zugesetzt hat. Ohne Zweifel würde auch Bleiglätte sich sehr gut zu einem beginnenden Zustand von Frittung des Lehmies eignen. Der Beschlag braucht nur einige Linien dick zu sein und kann nicht nur den Bauch, sondern auch das Gewölbe der Retorte und den dicken Theil des Halses bekleiden. Man lässt ihn gelinde trocknen und setzt die Retorte in den Ofen, giebt anfangs ein schwaches gleichmässiges Feuer von Holzkohlen, dass man allmählig bis zum Eintreten der Destillation verstärkt. Es ist wesentlich, dass die ganze Retorte in der heissen Luft stehe, also oben mit einer Kuppel bedeckt sei, weil sonst durch die Abkühlung im Gewölbe der Retorte die Säure sich verdichtet und in die Retorte selbst zurückrinnt. Einen extemporirten Ofen kann man sich nach Fig. 19 aus einem Roste und Ziegel-

Fig. 19.



Schwefelsäuredestillation.

steinen zusammenstellen. Der obere Theil des Ofens wird noch höher mit einer Schicht Ziegelsteinen zugestellt, und die obere Oeffnung von zwei Seiten nach der Mitte zu, wo ein breiter Spalt für den Zug bleibt, mit flachliegenden Steinen bedeckt. Unter dem Rost bleibt an einer Seite eine freie Oeffnung. Man setzt die Retorte auf einen umgekehrten Schmelztiegeldeckel, oder einen niedrigen Ring von Schwarzblech, damit sie einen festen Stand hat. Sobald das Uebergehen von Dämpfen angefangen, wie überhaupt bei dem anfangenden Kochen in jeder Destillation, mässige man einige Augenblicke die Hitze durch Verminderung des Zuges und lasse sie alsdann völlig in Gang kommen. Allein auch jetzt darf sie niemals stürmisch werden, weil die grosse Hitze der schwefelsauren Dämpfe auch nach längerer Dauer der Destillation unangenehme Störungen herbeiführen kann. Bei vorkommendem Bersten der Retorte gehe man sehr vorsichtig zu Werke, da man sich mit der heissen Säure gefährlich beschädigen kann. Man ziehe das Feuer aus dem Ofen heraus, wodurch die Destillation bald so weit stille steht, dass sich der Hals der Retorte allmählig abkühlen kann. Nun stelle man sich einige Gefässe mit kaltem Wasser greifbar zur Hand und hebe die Retorte am Halse aus dem Ofen in eine bleierne Schale oder in ein Sandbad. Das Wasser wird nur im unglücklichen Falle des Zerbrechens zum Ueberfluthen gebraucht, ist aber auch in einem solchen Augenblicke für alle Eventualitäten sehr tröstlich.

Man fängt die erste Portion des Destillats, etwa $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{16}$ der eingesetzten Säure, getrennt auf, da sie den Ueberschuss des Wassers im einfachen Hydrat enthält, und sammelt den Rest des Destillats in einem besondern trockenen und grösseren Gefässe. Reichlichen Zutritt von Luft vermeide man überall, weil sich die Säure schnell aus der atmosphärischen Feuchtigkeit verdünnt. Die Beendigung der Operation erkennt man aus dem immer schwächeren Tröpfeln, wenn die Säure in der Retorte sich beinahe in den Blechcylinder zurückgezogen hat, so wie auch aus der Menge des Destillats, was bis auf $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ dem ursprünglichen Quantum gleichkommt. Ueberhaupt aber erheischt es die Vorsicht, nicht die ganze Menge der Säure überzuziehen, damit der eigentliche Boden der Retorte nicht davon entblöst werde. Der Boden erhitzt sich nämlich wegen seiner mehr horizontalen Stellung stärker als die Seitenwände, und ein Aufwallen treibt die Flüssigkeit viel weiter nach der Seite über fast glühende Theile des Bodens, so dass hier ein zirkelförmiges Abreissen der Retorte eintreten kann. Man lasse also, nach der Grösse der Retorte, $\frac{1}{4}$ vom Ganzen undstillirt in derselben zurück. Selbst beschlagene Retorten sind bei trocken werdendem Boden in Gefahr.

Mit diesen Einrichtungen und Vorsichtsmaassregeln ist diese sonst so verschriene Arbeit ganz leicht und gefahrlos auszuführen.

Das Standgefäss im Keller erfreue sich des besten Schlusses, zu welchem Zwecke man es entweder selbst nachschleift oder mit einem passenderen vertauscht.

Die destillierte Schwefelsäure ist eine farblose Flüssigkeit von 1,842 specif. Gew. und den übrigen Eigenschaften der rohen englischen Schwefelsäure, von der sie sich nur durch grössere Reinheit und eine etwas stärkere Concentration unterscheidet.

Wenn die Schwefelsäure keinen Arsenik enthält, so sind alle übrigen zufälligen Verunreinigungen, die nur in sehr kleiner Menge vorkommen, so unbedeutend, dass sie die medicinische Anwendbarkeit nicht beeinträchtigen. Selbst der kleine Gehalt an Stickoxydgas, mit dessen Entfernung man sich so viel bemüht hat, ist ganz gleichgültig; denn erstlich macht er nur einen kleinen Bruchtheil der wenigen Tropfen Schwefelsäure aus, die innerlich genommen werden können, zum anderen ist die Substanz nicht im geringsten schädlich, und endlich datirt sich auch der Ruhm des *Elixir acidum Halleri*, des *Elixir Vitrioli Mynsichti* und ähnlicher schwefelsäurehaltiger Mittel aus einer Zeit her, in der

man von der Existenz einer solchen Stickstoffverbindung keine Ahnung hatte, geschweige Mittel sie zu entfernen.

Unterdessen hat der chemische Luxus der späteren Zeiten uns Mittel an die Hand gegeben, auch diese Anforderungen an die Reinheit mit Leichtigkeit zu befriedigen, und wir dürfen uns derselben unbedenklich bedienen, wenn wir nicht Gefahr laufen, wie dies schon oft geschehen, durch eine Reinigung mehr zu verderben, als zu verbessern. Im vorliegenden Falle scheint eine solche Gefahr nicht zu existiren; nur wird uns der Arzt für unsere Bemühungen wenig Dank wissen, da die gereinigte Säure vor guter käuflicher in medicinischer Beziehung sich keinen merkbaren Vorzug hat erringen können. Wir müssen demnach den Lohn dafür in uns selbst finden.

Aus der Bildungsgeschichte der Schwefelsäure ist bekannt, dass dieselbe mit Hülfe von Salpetergas dargestellt wird, welches der beständige Ueberträger des Sauerstoffs auf die schweflige Säure ist. Sowohl ein Theil der gebildeten Salpetersäure löst sich in dem Sauerwasser auf, als auch Stickoxydgas von der Schwefelsäure durch eine besondere Verwandtschaft aufgenommen wird. Bei der Concentration der Säure entweichen diese beiden fremden Stoffe nicht, was man, oberflächlich genommen, hätte vermuthen können, sondern sie bleiben bei der concentrirten Säure zurück. Die Folgen davon waren, dass sich kleine Mengen Indigo in der Säure mit Zerstörung ihrer Farben lösten, das Kochsalz, damit zersetzt, ein etwas chlorhaltiges salzsaures Gas gab.

In einer genauen Untersuchung über diesen Gegenstand (Annal. Pharm. 22, 286) suchte Barruel zu zeigen, dass die Salpetersäure hartnäckig der Schwefelsäure anhängt, und dass bei der Destillation die ersten übergehenden Portionen weniger Salpetersäure enthalten als die späteren. Zugleich zeigte er, dass dieser Salpetersäuregehalt der Hauptgrund der Zerstörung der Platinkessel, in welchen sie concentrirt wird, sei, und dass man durch eine vorläufige Behandlung der Säure mit etwas Schwefel die Salpetersäure zerstören und sich dadurch gegen ihre Folgen schützen könne. Wackenroder (Annal. Pharm. 18, 155) zeigte, dass man sich statt des Schwefels ungleich besser organischer Substanzen, eines Stückchens Papier oder einer kleinen Menge Zucker bediene. Ein kleiner Zusatz von rauchender Schwefelsäure befördert die Entfärbung der Flüssigkeit. Pelouze endlich erhitzt das Vitriolöl mit einer sehr kleinen Menge von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{2}$ Procent schwefelsauren Ammoniak, wobei sich das Ammoniak mit dem Stickoxydgas oder der Salpetersäure in Wasser und Stickgas zersetzt. Nach den Versuchen von Adolph Rose ist die vorhandene Oxydationsstufe des Stickstoffs, wenigstens nach längerem Kochen, nur Stickoxydgas und nicht Salpetersäure, indem der gelbliche Rückstand in der Retorte unter einem Cylinder, mit Wasser verdünnt, reines Stickoxydgas, ein farbloses Gas, durch Zutritt von Luft roth werdend, ausgab.

Ganz im Widerspruche mit früheren Experimentatoren versichert A. Rose, dass das Destillat ganz frei von Oxydationsstufen des Stickstoffs sei, selbst wenn die Schwefelsäure 1 Unze Salpetersäure auf's Pfund enthalte. Um sich ohne Destillation eine zur Bereitung von Salzsäure passende Schwefelsäure zu verschaffen, empfiehlt derselbe die rohe Säure mit 2 Theilen Wasser zu vermischen, und in einer Retorte wieder bis zum Uebergehen von Dämpfen zu erhitzen. Durch die Verdünnung reisst sich das Stickoxydgas los. Mir bleibt es immer noch sehr räthselhaft, dass Stickoxydgas sich mit Chlorwasserstoffsäure solle zersetzen können, denn daraus müssten Wasser und Chlor und Stickstoff getrennt, oder Chlorstickstoff entstehen. Der letztere erscheint nun bestimmt nicht, und alsdann ist ein Grund weniger zur Zersetzung, weil nun die alleinige Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff alles bewirken muss. Stickoxydgas

ist bei allen Zersetzungen höherer Oxydationsstufen des Stickstoffs das letzte Product, mit wenigen Ausnahmen, wo grosse Affinitäten und hohe Temperatur zugleich wirken. Wie sollte ein Körper, wie Salzsäure, der gewiss nicht zu den leicht oxydablen gehört, eine Ausnahme machen und etwa in Stickoxydul, was noch nachzuweisen wäre, übergehen.

Wie dem auch sei, die Sache berührt den Pharmaceuten practisch gar nicht und die Pharmacopoe hat ganz richtig jeden Zusatz in Absicht auf diese unbekannten Stickstoffverbindungen weggelassen.

Die Prüfung auf Reinheit kann in der folgenden Art vorgenommen werden. Das specif. Gewicht giebt Kenntniss von der richtigen Concentration der Säure.

Sie muss vollkommen flüchtig sein. Man prüft dies durch Verflüchtigung einiger Tropfen auf einem blanken Platinblech über der Weingeistlampe. Zurückbleibende Ringe zeigen das Gegentheil an.

Sie muss frei von Arsenik sein. Man verdünne einige Drachmen mit dem 5- bis 6fachen reinen Wassers, und füge ein gleiches Volum starkes Schwefelwasserstoffwasser hinzu und stelle das Ganze verschlossen an einen warmen Platz. Arsenik giebt sich durch einen citronengelben Niederschlag von flockiger Consistenz zu erkennen. Reiner ausgeschiedener Schwefel ist viel weisser von Farbe und immer pulverförmig suspendirt.

Die Schwefelsäure kann, statt destillirt, bloss durch Erhitzen entfärbt sein. In diesem Falle enthält sie alle feuerbeständigen Bestandtheile der rohen Säure, und giebt, insbesondere mit Wasser verdünnt, nach einiger Zeit einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd. Nach dem Verflüchtigen auf Platinblech hinterlässt sie die oben angeführten sichtbaren Ringe. Die Pharmacopoe verlangt endlich, dass die Schwefelsäure frei von Salpetersäure sein solle. Man prüft dies durch Eisenvitriol. Man übergiesse die Schwefelsäure behutsam mit einer $\frac{1}{4}$ so hohen Schichte von ziemlich gesättigter kalter Eisenvitriollösung. An der Berührungsfläche der beiden Schichten entsteht die rothe Färbung, welche, wenn sie nach längerer Zeit verschwindet, durch Bewegung wiederholt hervorgerufen werden kann. Eine schwache Reaction ist kein Vorwurf gegen die Schwefelsäure, und sie wird dadurch zum ärztlichen Gebrauche nicht unbrauchbar.

Acidum tannicum.

Gerbefäure. Hautgerbende Säure. Tannin.

Nimm: Gröblich gepulverte Galläpfel, so viel beliebt, bringe sie in einen gläsernen Scheidetrichter, der mit einer langen Spitze versehen ist, die unten mit einem baumwollenen Pausch angefüllt und mit einem Korkstopfen verschlossen ist.

Giesse darauf so viel

mit dem zehnten Theile seines Gewichtes an destillirtem Wasser vermischten Aethers,

dass die Galläpfel bedeckt werden, und schliesse den Trichter oben mit einem Stopfen.

Stelle das Ganze 24 Stunden an einen kühlen Ort hin. Nimm dann den unteren Stopfen ganz weg und lüfte den oberen ein wenig, damit die Flüssigkeit ausfliessen könne, die dann in einem pas-

senden Glasgefäße aufgefangen wird. Diese Operation wird mit einem neuen Aufguss von verdünntem Aether wiederholt. Die erhaltenen Flüssigkeiten sollen gemischt und ruhig hingestellt werden. Die obere klare Schicht wird weggenommen und die untere etwas dickliche in eine Schale gegossen und an einen lauwarmen Ort hingestellt, damit die Feuchtigkeit verdunste. Die übrigbleibende Substanz zerreiße zu einem Pulver und bewahre sie in einem verschlossenen Gefäße auf.

Es sei ein Pulver von gelber Farbe, sehr zusammenziehendem Geschmacke, was mit Wasser eine fast klare Lösung giebt.

Diese von Pelouze*) zuerst angegebene Bereitungsmethode des Tannins lässt sich leicht mit Befolgung der in der Vorschrift gegebenen Regeln ausführen. Die Galläpfel werden gepulvert und durch ein Pferdepulversieb geschlagen, dann das feinste Pulver, welches zu sehr verstopfen würde, durch ein feineres Sieb abgeschlagen. Man bringt sie nun in einen langen Scheidetrichter, der oben verschliessbar ist. In Ermangelung eines solchen Trichters könnte man sich wohl eines gläsernen Stechhebers oder irgend eines anderen spitzauslaufenden Gefässes bedienen.

Man nehme z. B. ein sechzehn Unzen haltendes Arzneiglas von bauchiger Form und sprengte den Boden dicht am Ende, wo das Glas noch dick ist, mit einer Sprengkohle ab. Den Rand schleife man auf einem platten Sandsteine ganz eben. Ein kleines viereckiges Stück von geschliffenem Spiegelglase schleife man auf demselben Steine matt und gebrauche es, um das Glas luftdicht zu verschliessen. Den Hals des Glases, der beim Gebrauche zu unterst gekehrt ist, schliesse man, wenn er eng ist, mit einem Korkstopfen, oder wenn er zu weit ist, mit einem Korkstopfen, in den ein kleines Stück einer engen Glasröhre angebracht ist. Diesen Apparat stellt man, mit dem Boden nach oben, auf eine weithalsige Flasche, fülle ihn, nachdem der Hals der Extractionsflasche mit Baumwolle etwas obstruirt ist, mit dem Galläpfelpulver, giesse den mit Wasser geschüttelten Aether darauf und verfahre weiter nach der Vorschrift. Nach vierundzwanzigstündiger Maceration lasse man abrinnen, und wiederhole diesen Auszug noch ein bis zwei Mal. Die im unteren Gefäße befindliche Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten; die obere ist fast reiner Aether, mit etwas Farbe, Gallussäure und Gerbestoff, die untere ist eine concentrirte Lösung von Gerbesäure in Aether.

Die Ansicht über die Natur der syrupartigen Lösung der Gerbesäure, welche zuerst von Pelouze ausgesprochen wurde, und nachher in alle Lehrbüchern der Pharmacie und Chemie überging, ist nach meinen Versuchen nicht richtig. Nach derselben ist die Lösung der Gerbesäure vorzugsweise in Wasser bewerkstelligt, und beide Lösungen sollen sich aus dem Grunde nicht mit einander mengen lassen, weil die Gerbesäure das Wasser aus dem Aether herausgezogen hat und Wasser und Aether an sich geringe Affinität zu einander haben. Diese Ansicht scheint auch den Verfassern der Pharmacopoe vorgeschwebt zu haben, indem sie statt des rohen Aethers, den Pelouze anwendet, guten Aether mit $\frac{1}{10}$ Wasser geschüttelt, anzuwenden vorschreiben. Unterdessen verhält sich die Sache doch ganz anders, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Wenn man in ganz wasserfreien Aether von 0,725 specif. Gewicht reines Tannin einträgt, so löst es sich nach einiger Zeit zu einer syrupartigen Flüssig-

*) Annalen der Pharmacie, 7, 267: 10, 145.

keit auf, die sich mit dem übrigen Aether nicht vermischt und nach dem Umschütteln sich wieder absetzt. Bringt man immer mehr Tannin ein, so nimmt die syrupartige Schicht immer mehr zu, und zuletzt wird die ganze Aethermenge in diesen Syrup verwandelt, so dass nicht ein Tropfen mehr unverbunden darauf steht. Da hier gar kein Wasser im Spiele war, da ferner der ganze Aether in die dicke Lösung überging, so ist einleuchtend, dass die syrupartige Flüssigkeit eine Lösung von Tannin in Aether und nicht in Wasser ist.

Fügt man noch mehr Tannin hinzu, so bleibt es als Pulver auf dem Boden liegen und die durchsichtige, syrupartige Lösung des Tannins steht darüber.

Von dieser gesättigten Lösung hinterliessen 1,58 Gramme 0,735 Gramme trockenes Tannin oder $46\frac{1}{2}$ Procent. In einem anderen Versuche gaben 2,08 Gramme der Lösung 1,17 Gramme Tannin oder 56,2 Procent. Es ist in der That sonderbar, dass eine ätherische Tanninlösung sich nicht mit mehr Aether vermischen lässt, und gerade von dieser Anomalie ist Pelouze veranlasst worden, die weniger richtige Erklärung zu geben.

Giesst man zu der ätherischen Tanninlösung, auf der noch Aether schwimmt, etwas destillirtes Wasser und schüttelt tüchtig um, so setzen sich nach der Ruhe drei verschiedene Schichten ab. Die unterste ist Tannin in Wasser gelöst, die mittlere Tannin in Aether gelöst, die oberste ist Aether mit Farbstoff und etwas Tannin. Setzt man bei der Tanninbereitung zu viel Wasser zu, so gehen, besonders beim Pressen, ebenfalls drei verschiedene Liquida durch, von denen das mittlere das eigentlich brauchbare ist.

Setzt man zu einer Tanninlösung in Aether, worauf noch Aether steht, einige Tropfen Weingeist, so wird die ätherische Lösung viel dünnflüssiger, und bei noch einigen Tropfen des Zusatzes von Weingeist vermischen sich beide Flüssigkeiten zu einem durchsichtigen, dünnen, filtrirbaren Liquidum, was beim Verdunsten schönes Tannin zurücklässt.

Man sieht hieraus den Nutzen ein, den man von einem kleinen Zusatze von Weingeist zum Aether ziehen kann. Die Dickflüssigkeit der ätherischen Tanninlösung ist ein mechanisches Hinderniss ihrer Trennung von dem Pulver der Galläpfel. Durch einen kleinen Zusatz von Weingeist zum Aether wird die Lösung dünnflüssig und rinnt mit Leichtigkeit ab.

Der Zusatz von Wasser, den die Pharmacopoe vorschreibt, bleibt ganz in den Galläpfeln stecken, schwellt sie an und macht sie weniger durchdringlich für die Flüssigkeit. Ein Zusatz von Weingeist schwellt die Galläpfel nicht an und macht die Tanninlösung dünner, als sie ohne dies wäre. Ein dieserhalb angestellter Versuch hat die besten Resultate gegeben.

Das mit Aether ausgezogene Tannin ist auch im trockenen Zustande ganz in Weingeist löslich.

Zieht man hingegen Galläpfel mit reinem Weingeist von 90% aus und vermischt die Lösung mit Aether, so schlägt sich ein flockiger Stoff nieder, während sich das Tannin auflöst. Trocknet man den weingeistigen Auszug der Galläpfel ganz aus, so löst er sich nicht vollständig in Aether auf, sondern es scheidet sich ein weisser, flockiger Körper aus. Es geht hieraus hervor, dass der Weingeist allein ausser dem Tannin noch andere Stoffe auflöst und allein zur Darstellung des Tannins nicht angewendet werden kann.

Löst man reines Tannin in destillirtem Wasser auf und lässt die Lösung auf einem Uhrglase verdampfen, so erhält man das Tannin ebenso farblos wieder, als man es aufgelöst hatte.

Behandelt man dagegen die Galläpfel mit destillirtem Wasser, so erhält man eine stark gefärbte Lösung von Tannin. Der vorhergehende Versuch beweist, dass die Farbstoffe sich nicht durch die Einwirkung des Wassers und der Luft auf das Tannin bilden, sondern dass sie in den Galläpfeln fertig gebildet sind.

Die concentrirte syrupartige Lösung des Tannins in Aether trocknet an der Luft sehr langsam aus. Sie überzieht sich äusserlich mit einer Kruste von trockenem Tannin und bleibt innen noch lange klebrig und schmierig. Einige Tropfen dieser Lösung, auf einer Glastafel aufgefangen, rochen noch nach drei Tagen, wenn man sie zerdrückte, durchdringend nach Aether und blühten sich, auf eine warme Stelle eines Ofens gesetzt, schwammartig auf. Es geht hieraus ebenfalls hervor, dass das Tannin in Aether gelöst ist.

Da die Gegenwart von etwas Weingeist im Aether die Vermischung der ätherischen Tanninlösung und des unverbundenen Aethers bewirkte, so war einleuchtend, dass ein Zusatz von Weingeist zum Aether von diesem letzteren eine grosse Ersparniss herbeiführen müsse, weil nun aller Aether zur Lösung des Tannins gebraucht werden würde. In der That stellte sich auch dieses Resultat heraus. Es wurden 2 Unzen Galläpfelpulver in ein Arzneiglas mit abgesprengtem Boden gebracht, nachdem der Hals mit einem Stopfen verschlossen worden und ein Baumwollenpfropf in den Hals geklemmt war. Es wurde ein Gemenge von 4 Volum Aether und 1 Volum Weingeist (zu 90%) aufgegossen, von welchem Gemenge überhaupt $3\frac{1}{2}$ Unzen (gemessen) gebraucht wurden, um die Galläpfel vollkommen einzuteigen und noch eine ansehnliche Menge abrinnen zu lassen. Nachdem die Flüssigkeit einen Tag lang eingewirkt hatte, wurde der Pfropf gezogen und abrinnen gelassen. Die tropfenweise abrinrende Flüssigkeit war syrupartig dick, doch etwas dünnflüssiger, als wenn reiner Aether angewendet wurde. Sie hatte eine lichtgelbe, grünliche Farbe und gab ein sehr schönes Tannin. Kein Tropfen von Aether hatte sich darüber im dünnflüssigen Zustande abgelagert, sondern er war alle verbunden.

Um nun die Sache noch etwas weiter zu treiben, wurde ein Gemenge von gleichen Maasstheilen reinem Aether und 90procentigem Weingeist angewendet.

Auf 2 Unzen Galläpfel wurden 3 Unzen dieses Gemenges dem Maasse nach aufgegossen und 24 Stunden maceriren gelassen.

Ueber Nacht liefen 1 Unze 3 Drachmen eines syrupartigen Liquidums ab, was in Farbe und Consistenz sich gar nicht von demjenigen unterschied, wobei nur $\frac{1}{4}$ Weingeist vom Aether angewendet war. Von diesem Liquidum gaben 1,935 Gramme, auf einem Uhrglase scharf ausgetrocknet, 0,900 Gramme Tannin oder 46,5 Procent. Obige 1 Unze und 3 Drachmen (660 Grane) enthielten also 307 Grane Tannin.

Am zweiten Tage wurden nochmal 2 Unzen desselben Gemenges aus gleichen Volumtheilen Weingeist und Aether aufgegossen und sogleich deplaciren gelassen. Nach 4 Stunden waren 1 Unze 6 Drachmen 46 Grane (886 Grane) abgelaufen. Von diesen gaben 2,25 Gramme 0,620 Gramme Tannin oder 27,55 Procent. Obige 886 Grane enthielten also 244 Grane Tannin. Aus 2 Unzen (960 Grane) Galläpfeln sind demnach durch Deplaciren, mit Anwendung von 5 Unzen Maass eines Gemenges von gleichen Maasstheilen Weingeist und Aether, 551 Grane reines Tannin, oder 57,4 Procent von dem Gewichte der Galläpfel, erhalten worden.

Aus den Lösungen kann man durch Destillation noch einen Theil des Aethers und Weingeistes wiedergewinnen. Bei dem geringen Werthe der so weit erschöpften Galläpfel mochte es nicht der Mühe lohnen, die Ausziehung noch weiter zu treiben, indem der Verlust an Aether den Gewinn, den man an Tannin noch machen könnte, übersteigen würde. Zum Ueberflusse habe ich noch einen dritten Aufguss von 2 Unzen des Gemenges gemacht. Es liefen 1 Unze 5 Drachmen 46 Grane (826 Grane) einer Flüssigkeit ab, von der 1,88 Gramme 0,323 Gramme Tannin hinterliessen. Diese Flüssigkeit enthielt also 17,2 Procent und die 826 Grane im Ganzen 142 Grane Tannin.

Addiren wir diese zu der obigen Menge, so haben wir aus 2 Unzen Gall-

äpfel 693 Grane Tannin oder 72,2 Procent erhalten, und noch waren sie nicht ganz erschöpft. Bei einem solchen Reichthum an Substanz sollte man fast vermuthen, dass man das rohe Pulver der Galläpfel medicinisch mit Erfolg werde anwenden können. Die mit Aetherweingeist ziemlich erschöpften Galläpfel wurden nun mit reinem Wasser vollkommen erschöpft und dann getrocknet. Es blieben von 2 Unzen nur $3\frac{1}{2}$ Drachmen Substanz oder 21,88 Procent, so dass die löslichen Bestandtheile der Galläpfel überhaupt 78,12 Procent betragen.

Die von dem Gemenge aus gleichen Maassen Weingeist und Aether erhaltenen Auszüge trüben sich bei Zusatz von viel Aether sehr unbedeutend, dagegen wurde kein Niederschlag abgesetzt, zum Beweise, dass das Tannin nur höchst unbedeutende Spuren eines in Aether nicht löslichen Körpers enthalte.

Ich kann deshalb unbedenklich die Extraction des Tannins mit einem Gemenge von gleichen Raumtheilen Weingeist und Aether den Praktikern empfehlen.

Die Tanninlösungen müssen, um die Substanz trocken zu erhalten, der Wärme ausgesetzt werden. Entweder verflüchtigt man die Aether- und Weingeistdämpfe in die freie Luft, oder man sucht sie durch Destillation zu gewinnen. Bei den kleinen Mengen dieses Körpers, die gebraucht werden, und bei der grossen Concentration der erhaltenen Lösungen, die oft die Hälfte ihres Gewichts Tannin hinterlassen, ist die Wiedergewinnung des Aethers durch Destillation kaum zu empfehlen, besonders da man aus gewöhnlichen Destillationsgefässen das Tannin wegen seiner Zähigkeit im halbtrockenen Zustande nicht vollständig wieder würde gewinnen können, und also daran einen Verlust erleiden, der den Vortheil des wiedergewonnenen Aethers wieder aufheben würde. Ich habe mir, um die Destillation der vielen bei diesen Versuchen erhaltenen Flüssigkeiten bewerkstelligen zu können, auf eine weite Porcellanbüchse einen Helm aus Weissblech verfertigt lassen, und dadurch meinen Zweck gut erreicht. Die Büchse ist so weit, dass man mit Spateln das Tannin vollständig herausholen kann.

Die Tanninflüssigkeit giesst man am besten dünn auf einen porcellanen Teller, und stellt diesen auf das Dampfbad. Die Masse bläht sich bimssteinartig auf, und erhält dadurch eine so lockere Consistenz, dass das vollständige Austrocknen nun keine Schwierigkeiten mehr darbietet. Nach dem Erkalten ist das Tannin spröde und pulverisierbar.

Unter den Variationen über die Bereitung des Tannins ist im pharmaceutischen Interesse nur jene von Leconnet*) zu besprechen. Derselbe empfahl, die auf's Feinste gestossenen Galläpfel nur mit so viel Aether zu befeuchten, als nothwendig ist, sie in einen Brei zu verwandeln, sie dann bedeckt 24 Stunden stehen zu lassen, und darauf durch dichtes Leinen auszupressen. Er erhielt dadurch jedesmal nur eine syrupartige Flüssigkeit. Hätte sich Leconnet die Frage gestellt, wo denn die grosse Menge des Aethers eigentlich hinkomme, wenn die Lösung des Tannins vorzugsweise durch Wasser stattfände, so hätte ihm das wahre Verhältniss der Sache nicht entgehen können. Er sagt nämlich ganz bestimmt, dass er niemals zwei Schichten, wie bei der Verdrängungsmethode, erhalten habe. Wir können uns jetzt aus den obigen Versuchen genügend erklären, dass die geringe Menge des angewendeten Aethers ganz in diese syrupartige Lösung verwandelt worden ist. Bei dieser Concentration der Lösung konnte sie nicht abrinnen, sondern musste durch mechanische Gewalt aus dem Gefüge des Galläpfelpulvers verdrängt werden.

In der That giebt diese Methode eine reichliche Ausbeute, und ich habe nur das daran anzusetzen, dass die ausgepressten Flüssigkeiten nicht ganz so klar sind, als die freiwillig ablaufenden. Nur aus diesem Grunde habe ich der Aus-

*) Annalen der Pharmacie, 18, 179.

pressungsmethode, die sonst immer den Vorzug der Oeconomie für sich hat, in diesem Falle nicht den Vorrang gegeben, und durch einen Zusatz von Weingeist das freiwillige Ablaufen zu erleichtern gesucht. Für eine Bereitung des Tannins im Grossen möchte sich diese Methode, mit einem Zusatz von $\frac{1}{4}$ Weingeist zum Aether, sicherlich sehr gut eignen.

Das Tannin stellt eine schwach gelbliche, lockere, zerreibliche, glänzende, vollkommen amorphe Substanz dar. Es hat keinen Geruch, dagegen einen ungemein herben, zusammenziehenden Geschmack, der bald in einen schwachen, süsslichen Nachgeschmack übergeht. In der Hitze verkohlt es, und zwar ziemlich leicht, weshalb man beim Austrocknen vorsichtig sein muss. Es verbrennt mit Flamme und hinterlässt keine Asche. Eine concentrirte Lösung desselben giebt mit mineralischen Säuren Niederschläge. Es ist vollkommen in Wasser, Weingeist und Aether, sowohl einzeln als in ihren Gemengen, löslich. Im Aether löst es sich zu einer syrupartigen Flüssigkeit, mit welcher sich der Aether nicht mischt. Setzt man Wasser hinzu, so scheidet sich auch dieses als eine dritte untere Schicht ab. Setzt man hierzu Weingeist, so vereinigen sich alle drei Schichten zu einer homogenen.

Ist das Tannin durch blosse Lösung in Weingeist dargestellt, so ist es nicht ganz in Aether löslich, oder seine concentrirte weingeistige Lösung wird durch Aether zum Theil gefällt. Diese letztere Probe liesse sich wohl bei einer Revision machen, während die erstere zu viel Zeit erfordert. Verfälschungen sind bei dem geringen Preise des Tannins, bei der Selbstdarstellung und der reichlichen Ausbeute nicht leicht vorzusehen. Sie sind sicherlich leicht zu entdecken, da es kaum eine andere verbrennbare Substanz giebt, die zugleich in Aether, Weingeist und Wasser mit diesen besonderen Erscheinungen löslich ist.

Das Tannin wurde früher für eine indifferente Substanz angesehen, und es wurde erst später durch die Untersuchungen von Pelouze seine saure Natur erkannt, worauf es auch den Namen Gerbesäure, *Acidum tannicum*, erhalten hat. Es hat eine sehr schwache saure Reaction gegen blaues Lackmuspapier, geht aber mit den Basen ganz bestimmte Verbindungen ein, woraus auch seine Zusammensetzung bestimmt wurde. Die von Berzelius berechnete Formel $C_{18}H_8O_{12}$, wornach das Atomgewicht 212 wäre, stimmt nicht genau mit den Analysen von Pelouze und Liebig überein, und es dürfte hier wohl noch einige Unsicherheit herrschen. Nach einer Entdeckung von Strecker (Annal. d. Pharm. 81, 249) enthält die Gerbesäure einen Zucker oder ein Kohlenhydrat, welches man durch Behandeln derselben mit Schwefelsäure, kohlenisaurem und essigsaurem Bleioxyd und Schwefelwasserstoff darstellen kann. Die abfiltrirte Flüssigkeit erzeugt mit der Trommer'schen Flüssigkeit Kupferoxydul, und mit Hefe Weingeist.

Acidum tannicum. Rec. Gallarum pulveratarum et per cribrum non nimis arctum trajectarum q. v.; irrota miscela parium voluminum Aetheris puri et Spiritus Vini rectificatissimi etingere in vas infundibuliforme supra floccum gossypinum vel laneum. Os inferum vasis subere clausum sit. Infunde Gallis ejusdem miscelae Aetheris et Spiritus q. v., ut penitus obtegantur. Os superum lamina vitrea vel epistomio apto claudatur, ne evaporatio fiat. Post macerationem 24 horarum epistomium suberinum inferius tolle, et superius parum subleva, ut liquidum guttatim effluat. Excipe liquidum patina porcellanea ampla, et bene tectum seponere in loco frigido. Gallis alterum infunde eundem liquorem et fac eguttare, et opera-

tionem tertium repete. Liquores in balneo vaporis colloca ut Aether avolet et Tanninum in massam levem spumaeformem abeat, quam ad aerem penitus siccata et in pulverem contritam ad usum serva. Si vesica ampli orificiū praesto, licet patinam porcellaneam in illa collocare et Aetherem ex balneo vaporis destillantem iterum colligere.

Acidum tartaricum.

Weinsteinsäure. Wesentliches Weinssteinsalz. Weinsäure.

In Krusten zusammenhängende, farblose, in der Luft unveränderliche, in anderthalb Theilen Wasser lösliche Krystalle. Sie soll von Schwefelsäure, doppelt schwefelsaurem Kali, Kalk und Metallen frei sein. Sie wird in chemischen Fabriken aus gereinigtem, krystallisirtem Weinstein bereitet.

Die Pharmacopoe hat den Apotheker von der Bereitung der Weinsteinsäure dispensirt und dadurch ein Verhältniss sanctionirt, welches sich in der Praxis längst ausgebildet hatte. Die Weinsteinsäure lässt sich weder vorthellhaft noch gut im Kleinen bereiten, da ihre Darstellung so viele Handgriffe, Erfahrungen und günstige Umstände erfordert, dass selbst unter den Fabriken nur die, welche im Besitze der besten Methoden sind, mit Erfolg arbeiten.

Die Weinsteinsäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen, mit zwei Flächen zugeschärften Säulen mit abgestumpften Seitenkanten, oder in sechseitigen, mit drei Flächen zugeschärften Prismen von 1,75 specif. Gew.; aus gefärbten Mutterlaugen entstehen meistens grössere einzelne Krystalle, während bei dem ferneren Reinigen aus den fast farblosen Lösungen mehr krystallinische Krusten entstehen. Die Weinsteinsäure ist im reinen Zustande ganz luftbeständig, sie zieht weder Wasser an, noch verwittert sie. Ein Gehalt an Schwefelsäure, der sehr leicht daran haftet, macht sie in der Luft feucht und beim Stossen klümpernd. Die Säure löst sich in $1\frac{1}{2}$ Theilen kalten, und noch weniger heissen Wassers; ebenfalls in Alkohol. Sie hat einen angenehmen, aber stark sauren Geschmack. Eine verdünnte Lösung zersetzt sich unter Schimmelbildung.

Bei der Prüfung der Weinsteinsäure hat man sein Augenmerk vorzüglich auf folgende Punkte zu richten. Einen Gehalt an Schwefelsäure verräth eine feuchte äussere Beschaffenheit; bestimmter aber die Reaction mit Barytsalzen. Diese werden, wie auch Kalk- und Strontiansalze, an sich von der Weinsteinsäure gefällt, allein der Niederschlag ist in überschüssiger Säure, vorzüglich aber in Salpetersäure löslich. Man muss deshalb zur Probe immer etwas von dieser Säure hinzufügen.

Kalk findet man durch Uebersättigen mit Ammoniak und Zusatz eines klee-sauren Salzes. Es entsteht im Falle der Gegenwart von Kalk ein weisser krystallinischer, beim Schütteln mit Flimmern heruntreibender Niederschlag, besonders so in verdünnten Lösungen, wo der Niederschlag sich erst nach einiger Zeit bildet.

Schädliche schwere Metalle werden mit Schwefelwasserstoffwasser oder Gas durch schwarze Niederschläge oder Trübungen angezeigt. Vorzüglich konnten Blei oder Kupfer von den Gefässen vorhanden sein. Ammoniak giebt mit der kupferhaltigen Säure im Ueberschuss eine blaue Färbung, und Blei auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure einen weissen Niederschlag. Doch kommen so plumpe Verunreinigungen selten vor. Saures schwefelsaures Kali kann ebenfalls vorhanden sein. Wenn man einen Theil einer solchen Säure im Platintiegel bis

zur vollständigen Verkohlung erhitzt, so würde der Rest, mit Wasser behandelt, mit Barytsalzen die bekannte Reaction hervorbringen.

Von der Bereitung der Weinsteinsäure, die nun den Händen des Pharmaceuten entzogen ist, wollen wir nur das Nothwendigste mittheilen.

Das Material bietet immer der gereinigte Weinstein dar, ein in den Weinen durch langes Lagern sich absetzendes Salz (siehe *Tartarus crudus* und *depuratus*). Dieses ist saures weinsteinsaures Kali.

Der Weinstein wird mit Wasser in einem kupfernen Kessel zum Kochen gebracht und gestossene Kreide (Marmor, Kalkstein oder Austerschalen) mit einem Sieblöffel hineingestreut. Es entwickelt sich reichlich Kohlensäure, indem die freie Weinsteinsäure sich mit dem Kalke der Kreide zu unlöslichem, weinsteinsauerm Kalke verbindet, und die Kohlensäure in Freiheit setzt. Der schwerlösliche Weinstein geht durch diese Entziehung von Säure in leicht lösliches, neutrales, weinsteinsaures Kali (*Kali tartaricum*) über. Auf 100 Theile Weinstein werden ungefähr 27 Theile Kreide gebraucht. Es ist deshalb nöthig, die Kreide fein zu pulvern, weil sich dickere Stücke aussen mit einer Rinde von weinsteinsauerm Kalke bekleiden und innen unzersetzt bleiben würden, wodurch sie nachher einen nutzlosen Verlust an Schwefelsäure veranlassen und eine zu grosse Last von Gyps erzeugen würden. Sobald die Zersetzung vollständig geschehen ist, wird entweder der Niederschlag von der Lösung durch Leinwand geschieden, oder die fernere Fällung unmittelbar in demselben Kessel vorgenommen. Gewöhnlich bedient man sich des Chlorcalciums, um das neutrale weinsteinsäure Kali in der Siedhitze in weinsteinsauern Kalk und lösliches Chlorkalium zu zersetzen. Diese Methode leidet nur an dem Vorwurfe, dass der alkalische Bestandtheil des Weinstens ganz verloren geht, indem er in ein durchaus unbrauchbares Salz, das Chlorkalium, übergeht. Ich glaube, dass man sich mit Vortheil des rohen essigsauren Kalkes zu dieser Zersetzung bedienen könnte, indem hier auf der einen Seite unlöslicher weinsteinsaurer Kalk, wie oben, auf der anderen essigsaures Kali, ein sehr werthvolles Product, was in grossen Mengen verbraucht wird, erzeugt wird. Wenn nun auch zugegeben werden kann, dass die Menge der fabrikmässig erzeugten Weinsteinsäure ungleich grösser ist, als das Bedürfniss an gleichzeitig zu gewinnendem essigsaurem Kali, so kann auch andererseits nicht gelängnet werden, dass der ganze Bedarf an essigsaurem Kali auf diesem Wege sehr vortheilhaft beschafft werden könne, indem man den sonst verloren gehenden basischen Bestandtheil des Weinstens gewinnt, der im anderen Falle durch gereinigte Pottasche hätte müssen ersetzt werden. Zu bemerken ist, dass das auf diesem Wege gewonnene essigsaure Kali sehr rein, namentlich frei von salz- und schwefelsauren Salzen sein wird, die ihm immer, wenn es aus Pottasche bereitet wird, folgen.

Eine andere Methode, das Kali zu gewinnen, besteht darin, das lösliche weinsteinsäure Kali, nachdem es von dem weinsteinsauern Kalk getrennt ist, mit Gyps aus einer vorhergehenden Operation zu kochen, wodurch es sich in unlöslichen weinsteinsauern Kalk und lösliches schwefelsaures Kali zersetzt. Durch Coliren werden beide getrennt, und das schwefelsaure Kali aus der Lösung durch Eindampfen und Krystallisiren gewonnen. In dieser Art ist das Kali immer nutzbarer verwerthet, als wenn man es zu Chlorkalium verarbeitet, was weder in den Gewerben, noch in der Pharmacie eine nutzbare Anwendung findet, und als Fällungsmittel zur Alaunfabrication sehr niedrig bezahlt wird.

In jedem Falle erhalten wir unlöslichen weinsteinsauern Kalk, der durch Abspülen mit Wasser von den an ihm haftenden löslichen Salzen (Chlorkalium oder essigsaures Kali) befreit wird. Dieser Körper wird nun mit Schwefelsäure zersetzt. Die Schwefelsäure wird mit sechs bis acht Theilen Wasser verdünnt, und mit dem noch feuchten weinsauern Kalke längere Zeit digerirt oder einige Minuten

gekocht. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kalke des weinsteinsäuren Kalkes zu schwerlöslichem schwefelsauren Kalk oder Gyps, und die in Freiheit gesetzte Weinsäure löst sich in dem vorhandenen Wasser. Ein Theil Schwefelsäurehydrat reicht zur Zersetzung von 2,6 Theilen weinsteinsäuren Kalkes hin. Auf die Menge dieses Körpers, die man aus 5 Theilen Weinstein erhält, nimmt man gewöhnlich 3 Theile concentrirte Schwefelsäure.

Die Lösung der Säure wird durch ein Colatorium oder einen Spitzbeutel von dem Gypse getrennt, und dieser mit Regenwasser nachgewaschen. Mit dem Waschwasser wird bei einer späteren Operation die Schwefelsäure verdünnt.

Die saure filtrirte Flüssigkeit, welche jetzt eine Auflösung von Weinstein-säure und etwas Gyps in vielem Wasser vorstellt, wird im Grossen in bleiernen oder kupfernen Pfannen bei ganz gelindem Feuer bis zur dünnen Syrupsdicke abgedampft, dann 24 Stunden lang an einen kühlen Ort gestellt, damit aller während des Abdampfens ausgeschiedener Gyps sich absetze, und, nachdem sie von diesem durch Abgiessen und Coliren befreit worden, auf einem schwach geheizten Sandbade oder einer warmen Stelle eines geheizten Ofens der ferneren allmählichen Verdunstung überlassen, wodurch sich die Weinsäure in klaren Krystallen absetzt. Man lässt so lange stehen, als die Krystalle noch wachsen, nimmt sie zuletzt heraus, spült sie etwas mit reinem Wasser ab und trocknet sie an freier Luft auf Löschpapier. Die rückständige Flüssigkeit überlässt man auf's neue dem langsamen Verdampfen und der Krystallisation, so lange noch etwas krystallisiren will. Erscheinen die Krystalle gelb, so müssen sie durch Umkrystallisiren gereinigt werden, nachdem man die Lösung mit etwas Pulver von frisch geglühten Holzkohlen entfärbt hat. Man gewinnt auf diese Art 72 bis 78 Procent von dem angewendeten Weinstein an Säure.

Sehr wesentlich ist es, bei der Zersetzung des weinsteinsäuren Kalkes, die richtige Menge Schwefelsäure anzuwenden. Sie muss eine Kleinigkeit mehr betragen, als zur Zersetzung eben unentbehrlich ist. Wird zu wenig Schwefelsäure angewandt, so löst sich weinsteinsaurer Kalk in der freien Säure auf und diese verliert dadurch die Krystallisirbarkeit. Ist zu viel Schwefelsäure vorhanden, so wirkt sie zersetzend auf die Weinsteinsäure und färbt, besonders beim Erwärmen, die Lauge braun. Im ersten Falle setzt man etwas Schwefelsäure zu, wodurch Gyps gefällt wird, im letzteren etwas weinsteinsäuren Kalk, wodurch ebenfalls Gyps entsteht.

Die Weinsteinsäure besteht aus 8 Atomen Kohlenstoff (48), 4 Atomen Wasserstoff (4) und 10 Atomen Sauerstoff (80), ihr Atomgewicht ist also 132. Sie ist eine zweibasische Säure, d. h. sie erfordert, um 1 Atom zu sättigen, 2 Atome Basis. Diese 2 Atome Basis können zur Hälfte oder ganz durch Wasser ersetzt werden. Dieser letzte Fall tritt nur bei der krystallisirten Säure ein, welche auf 1 Atom wasserleere Säure (132) 2 Atome Wasser (18) enthält, also die Zahl 150 hat. Wird nur 1 Atom der Basis durch Wasser ersetzt, so entstehen die sauren oder sogenannten doppelt weinsteinsäuren Salze, wie z. B. der Weinstein, und sind beide Atome einer stärkeren Basis vorhanden, so sind dies die sogenannten neutralen Salze.

Sind die beiden Atome der Basis zwei verschiedene Oxyde, so entstehen daraus die Doppelsalze, wie z. B. der *Tartarus natronatus*. Man sieht leicht ein, dass diese verschiedenen Reihen von Salzen vollkommen gleichartig zusammengesetzt sind, in Betreff des Sauerstoffs, der in der Säure und den Basen enthalten ist; der Unterschied besteht nur in dem Umstande, dass das Wasser, als die schwächste aller Basen, die sauren Eigenschaften der Säure nicht neutralisiren kann, und diese deshalb mehr hervortreten. Dieses findet daher auch bei der krystallisirten Säure, wo nur Wasser vorhanden ist, am stärksten Statt,

und bei den sauren Salzen, wo die Hälfte der Basen durch eine wirkliche Basis ersetzt ist, in geringerem Grade.

Die sauren weinsteinsäuren Salze der Alkalien sind schwerer löslich als die neutralen, bei den Erden und Metalloxyden ist das Umgekehrte der Fall. Ein eigenthümliches Verhältniss tritt bei dem Brechweinstein ein. Derselbe besteht aus 1 Atom Weinsteinsäure, 1 Atom Kali und 1 Atom Spiessglanzoxyd, seine Formel ist also $C_8H_4O_{10} + KO + SbO_3$. Man sieht, dass die beiden Basen zusammen 4 Atome Sauerstoff haben, d. h. doppelt so viel als in einem normalen Salze der zweibasischen Weinsteinsäure. Das Spiessglanzoxyd ist in der That eine dreisäurige Basis, d. h. es nimmt in den normalen Salzen 3 Atome einer einbasischen Säure auf. Wir haben also hier gleichsam 4 Atome Basis statt 2, und es ist einleuchtend, dass der Brechweinstein eine basisches Salz ist, selbst von der zweibasischen Weinsteinsäure. Die 2 Atome Wasser, welche der Brechweinstein enthält, und die er beim Siedepunkt des Wassers verliert, sind in der obigen Formel gar nicht enthalten; sie stellt also den bei 80° R. getrockneten, nach Aller Ansicht, wasserleeren Brechweinstein vor. Erhitzt man denselben noch höher bis zu 160° R., so verliert er nochmals 2 Atome Wasser; diese müssen sich nothwendig, da kein Wasser mehr darin war, aus den Bestandtheilen der Säure, oder aus denen der Säure und der Basen gebildet haben. Die Säure hat mindestens den Wasserstoff hergegeben. Ziehen wir diese 2 Atome Wasser, von denen wir sehen, dass sie nur durch einen Ueberschuss von Basis verdrängt werden können, von der Formel der Säure ab, so bleibt diese $C_8H_4O_8$, welches gar keine Weinsteinsäure mehr ist. Bei Zutritt von Wasser nimmt die Säure die beiden Atome wieder auf und geht wieder in ein gemeines weinsteinsaures Salz über. Ueber die rationelle Formel dieser wasserleeren Verbindung ist man noch ungewiss. Man hat zwei verschiedene Ansichten darüber. Entweder hält man dafür, dass die Oxyde durch den Wasserstoff der Säure reducirt worden sind, und dass Metall an die Stelle des Wasserstoffs getreten ist. Die dann übrig bleibende Säure ist alsdann ein Radical, wie Chlor oder Cyan, das unmittelbar mit einem Metalle eine Verbindung eingeht; oder man ist der Meinung, dass das Metalloxyd unzersetzt das Wasser der Säure deplacirt. Wenden wir diese letzte Ansicht auf den vorliegenden Fall an, so haben wir im Brechweinstein, bei 80° R. getrocknet, ein basisches Salz, was 2 Atome Basis mehr hat, als ein normales. Diese 2 Atome Basis gehen bei 160° R. als Wasser, welches zugleich die schwächste und flüchtigste der vorhandenen Basen ist, ab, und der bei 160° R. getrocknete Brechweinstein ist kein basisches, sondern ein normales weinsteinsaures Salz, wo aber in der Säure 2 Atome Wasser durch 2 Atome Metalloxyd ersetzt sind. Die Weinsteinsäure des Brechweinsteins $C_8H_4O_{10}$, mehr die Hälfte der Basen, also $\frac{1}{2}(KO + SbO_3)$, hat genau so viel Sauerstoff, wie die bei 80° R. getrocknete, und 2H sind ersetzt durch $\frac{1}{2}(K + Sb)$, wobei man bedenken muss, dass 1 Atom Sb 3 Atome eines Metalles ersetzt, was einsäurige Basen bildet. Die andere Hälfte der Basen, ebenfalls $\frac{1}{2}(KO + SbO_3)$, sind nun die 2 Atome Basis, die die weinsteinsäuren Salze im normalen Zustande enthalten. Wenn das Wasser überhaupt als Basis angesehen werden kann, so hat diese Anschauungsweise nichts Befremdenderes, als dass Kalium unverbunden neben 8 Atomen Sauerstoff in der Säure liegen könne.

Zur Geschichte der Weinsteinsäure ist Folgendes zu bemerken. Duhamel, Marggraf und Rouelle zeigten, dass der Weinstein ein Kalisalz mit einer eigenthümlichen Säure sei. Scheele stellte die Säure zuerst rein dar, nach dem noch üblichen Verfahren. Klapproth beschrieb das Verfahren genauer. Die Verbesserungen, welche man bei diesem Präparate einzuführen vermeinte:

haben sich meistens nicht als solche bestätigt und kamen später wieder in Vergessenheit.

Adeps suillus. Schweineschmalz.

Nur gut gewaschenes soll angewendet werden.

Die richtige Vorbereitung und Einsammlung des Schweineschmalzes ist für den Apotheker ein sehr wichtiger Gegenstand. Die beste Zeit des Jahres sind die Monate Januar oder Februar, weil in denselben das Fett eine viel grössere Consistenz hat, als in den heissen Monaten des Jahres. Offenbar hat die kältere Jahreszeit durch die vermehrte Respiration bei der dichteren Luft den Einfluss, dass das abgesetzte Fett weniger wasserstoffhaltig und dagegen kohlenstoffhaltiger wird, weil der Wasserstoff bei dem Respirationsact, als bei dieser Temperatur mit der grösseren Affinität zu Sauerstoff begabt, zuerst mit dem Sauerstoff in Verbindung tritt. Das Fett ist ein Gemenge von öl-, margarin- und talgsaurem Glyceryloxyd. Von diesen sind die beiden ersten die wasserstoffhaltigsten und im Verhältniss auch leichter schmelzbaren Verbindungen. Wenn nun auch diese Stoffe im Sommer- und Winterfett gleiche Elementarzusammensetzung haben, so muss doch ein vermehrter oder verminderter Zutritt von Sauerstoff die Folge haben, dass die relativen Verhältnisse der mehr wasserstoff- oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen sich ändern.

Das Sommerfett enthält mehr ölsaures, das Winterfett mehr talgsaures Glyceryloxyd. Für den Gebrauch hat dieser Unterschied die Folge, dass das Sommerfett zu flüssig ist, dass die daraus bereiteten Salben in heisser Witterung fast schmelzen, dass man zur Bereitung der Pomade weisses Wachs, was ungefähr 3- bis 3 $\frac{1}{2}$ -fachen Preis hat, oder Stearinsäure, die ungefähr den doppelten Preis hat, einschmelzen muss. Es ist deshalb von grossem Interesse, das ganze Jahr hindurch ein gleiches festes Fett zu haben und also auch zur rechten Zeit seine Einkäufe zu machen.

Das Schweinefett selbst ist nun wieder verschiedener Art, je nach dem Theile des Körpers von dem es abstammt. Die äussere Fetthülle des Schweins, welche den ganzen Körper, besonders aber Rücken und Seiten umgiebt, ist viel leichter schmelzbar, als das im Inneren des Körpers längs den Rippen abgesetzte Fett. Letzteres oder das Lendenfett ist vorzugsweise zum pharmaceutischen Gebrauche geeignet, und man verschaffe sich deshalb vom Metzger diese langen zusammenhängenden Stücke Fett, um sie selbst auszuschmelzen. Man trennt zunächst mit einem Messer alle noch darauf haftenden rohen und fleischigen Theile, so wie auch Häute, die es bedecken, schneidet es in kleine würfelförmige Stücke, wäscht diese mit Wasser, bis es farb- und geruchlos abläuft, und setzt sie in einem verzinnten kupfernen Gefässe auf ein gelindes und etwas entferntes Kohlenfeuer. Man rührt nun das Fett um, bis es aus dem weissen und milchartigen Zustande vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, was die Entfernung des zwischengelagerten Wassers anzeigt.

Nun lasse man es durch ausgespannte dichte Leinwand laufen, und rühre es so lange gelinde um, bis es weiss und undurchsichtig geworden ist. Dies kann entweder in den steinernen Töpfen selbst geschehen, in denen es aufbewahrt werden soll, oder in einer grossen Schüssel aus der man es, noch eben flüssig genug, in die steinernen Gefässe eingiesst und hierin ganz erstarren lässt.

Ohne dies entstehen durch die Zusammenziehung des Fettes beim Erstarren

Spalten, welche der Luft reichlichen Zutritt in's Innere gestatten, und dadurch das Ranzigwerden begünstigen. Wollte man bis zum völligen Erstarren rühren, so würde man eine noch grössere Menge Luft einrühren, die nun nicht mehr entweichen könnte, und das Uebel dadurch noch vergrössern. Man muss deshalb zur rechten Zeit mit dem Rühren aufhören, damit das Fett noch Beweglichkeit der Theile genug besitze, um sich dicht, ohne Zwischenlagerung von Luft, giessen zu lassen.

Ohne diese Vorsicht scheidet sich auf der Oberfläche eine Menge öartiges Fett aus, welches dem Ranzigwerden sehr unterworfen ist, und durch dessen Ausscheidung die Consistenz des Fettes ungleich wird. Nachdem auf diese Weise die grösste Menge und das reinste Fett gewonnen worden ist, bringt man die membranösen noch übrigen Stücke, die Grieben, wieder auf das Feuer, lässt sie etwas wärmer werden, und presst sie nun zwischen erwärmten Platten stark aus. Dieses Fett ist etwas gefärbt, hat auch wohl etwas Geruch, ist aber immer noch zur Bereitung gefärbter Salben und Pflaster, wie *Ungt. Pediculorum*, - *mercuriale*, *Emplastrum Matris*, - *mercuriale*, - *Meliloti* und ähnlicher vollkommen gut.

Das so bereitete Fett hält sich, an einem kühlen Ort aufbewahrt, sehr lange ohne ranzig zu werden; sicherlich kann man den Vorrath für ein ganzes Jahr so einthun.

Das Schweinefett macht jedes andere weiche Fett ganz entbehrlich, und nur, um dem Aberglauben des Volkes nachzugeben, bereitet man noch hier und da Fett von Gänsen, Hasen, Pferden, Bären, denen lächerlicher Weise besondere Heilkräfte zugeschrieben werden. Freilich erhalten an den meisten Orten auch jetzt schon die Landleute für diese Dinge Schweinefett aus verschiedenen Töpfen; insbesondere dienen die ranzigen und gelblichen Fettsorten zu diesen Zwecken.

Die Jodsalbe verlangt vor allen ein reines, nicht ranziges Fett, wenn sie nicht gelb werden soll. Man schmilzt wohl im Laufe des Jahres kleine Mengen Fett mit grosser Sorgfalt einzig zu diesem Zwecke aus, und bewahrt sie in einem besonderen kleinen Porcellangefässe auf.

Aerugo. Grünspan.

Viride aeris.

Eine feste, schwererbrechliche Substanz, von erdigblättrigem Bruche, aus kleinen Krystallen bestehend, zerreiblich, von mehr oder weniger grünblauer Farbe, in Wasser zum Theil löslich, aus essigsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat bestehend. Sie wird in chemischen Fabriken aus Kupfer bereitet, welches von gährenden Weintrestern oder Essigdämpfen zerfressen wird.

Der Grünspan soll nicht zu sehr mit fremdartigen, in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Bestandtheilen verunreinigt sein.

Er werde sorgfältig aufbewahrt.

Der gemeine Grünspan wird in Ländern, wo wohlfeile weingeistige Stoffe, die zur Essiggährung geeignet sind, erzeugt werden, fabrikmässig producirt. Am grössten wird diese Fabrikation im südlichen Frankreich betrieben. Man benutzt dazu die Weintrester, deren Gehalt an Zucker und Weingeist auf diese Weise noch zu gut gemacht wird. Man lässt sie zuerst in weinige Gährung übergehen,

und wenn die Essiggährung anfängt, legt man sie schichtweise mit kupfernen Platten in steinerne Gefässe. Die kupfernen Platten sind vorher mit Essig benetzt, der Luft ausgesetzt worden, um sie oberflächlich zu corrodiren; vor dem Hinlegen werden sie stark erhitzt. Gewöhnlich sind sie nach drei Wochen zum Herausnehmen fertig. Sie werden alsdann, mit Wasser benetzt, einige Tage der Luft ausgesetzt. Der auf diese Weise bereitete Grünspan hat eine blaue Farbe. In anderen Gegenden bedient man sich der Dämpfe fertigen Essigs, um in Verbindung mit dem Sauerstoffe der Luft die Bildung des Grünspans zu bewirken.

Der Grünspan enthält oft verschiedene mechanische Einnengungen von den Trauben, deren Schalen und Kerne. Man findet sie, wenn man das Salz mit verdünnter warmer Schwefelsäure behandelt.

Der gemeine Grünspan besteht aus zwei Atomen Kupferoxyd (80), 1 Atom wasserleerer Essigsäure (51) und 6 Atomen Wasser (54) hat also das Atomgewicht 185. Man kann ihn als eine Verbindung von 1 Atom neutralem essigsaurem Kupferoxyd, 1 Atom Kupferoxydhydrat und 5 Atomen Wasser betrachten. Wenn man den gemeinen blauen Grünspan mit kaltem Wasser behandelt und zum Filtrat Weingeist setzt, so bildet sich ein zweidrittel-essigsaures Kupferoxyd, welches 3 Atome Kupferoxyd (120), 2 Atome Essigsäure (102) und 6 Atome Wasser (54) enthält und also das Atomgewicht 276 besitzt. Der grüne gemeine Grünspan, der im Handel vorkommt, ist ein Gemenge dieser beiden Salze in unbestimmten wechselnden Verhältnissen. Die letztgenannte Verbindung verliert bei 50° R. 9 bis 10 Procent oder die Hälfte ihres Gehaltes an Wasser. Mit viel Wasser erhitzt, schwärzt sie sich und zeigt dadurch das Verhalten des Kupferoxydhydrates. Mit wenig Wasser thut sie dies nicht.

Die Anwendung des rohen Grünspans in der Pharmacie ist sehr gering, und er kann in den meisten Fällen durch das neutrale Salz, welches krystallisirbar ist und eine bestimmtere Mischung hat, ersetzt werden.

Aether, Schwefeläther.

Naphtha Vitrioli. Bitriolsnaphtha.

Nimm: von höchst rectificirtem Weingeist fünf Pfund, mische sie sorgfältig mit

neun Pfund roher Schwefelsäure.

Das erkaltete Gemisch giesse in eine tubulirte Retorte, die zu Zweidrittel davon gefüllt werde und ins Sandbad eingesetzt wird. Durch den Korkstopfen, der den Tubulus schliesst, werde eine Glasröhre von zwei bis drei Linien Oeffnung, die unter einem rechten Winkel in zwei ungleiche Schenkel gebogen ist, angebracht. Der längere Schenkel, der mit einem Hahn versehen ist, werde mit dem Gefässe, welches den Weingeist enthält, in Verbindung gebracht, der kürzere Schenkel, der bis zur Weite einer Linie verengert ist, soll nur ein wenig in den Inhalt der Retorte eintauchen. An die Retorte werde eine Vorlage angebracht, die mit kaltem Wasser oder Schnee kalt gehalten wird, und die Destillation werde anfangs mit mässigem, dann allmählig stärkerem Feuer eingeleitet, dass das Gemenge anhaltend kocht, indem immer so viel Weingeist allmählig nachfliessen gelassen wird, als um was sich das Gemenge in der

Retorte vermindert. Die Destillation werde so lange fortgesetzt bis die ganze Menge des verbrauchten Weingeistes das Fünffache der angewendeten Schwefelsäure beträgt. Statt einer Retorte kann man auch einen Kolben, mit doppelt durchbohrtem Korke und mit zwei Glasröhren versehen, anwenden.

Von dem Destillate mische sechs Pfund mit zwei Pfund gemeinen Wassers, dem etwas Kalkhydrat beigemischt ist, schüttele das Gemenge, trenne den Aether durch Abgiessen und rectificire ihn aus einer hinreichend weiten Retorte bei dem gelindesten Feuer, bis zwei Pfund übergegangen sind, oder so lange, als das Destillat das specifische Gewicht von 0,725 zeigt. Was durch die fortgesetzte Destillation noch gewonnen wird, mische mit gemeinem Wasser und rectificire es, wie eben.

Der Aether soll an einem kühlen Orte in nicht grossen Gefässen, die aufs Beste verschlossen sind, aufbewahrt werden.

Er sei klar, sehr flüchtig, farblos, von durchdringendem Geruch, mit gelblicher, etwas russender Flamme brennend, in weniger als zehn Theilen destillirten Wassers nicht löslich, von Säure und Weinöl frei und von dem bezeichneten specifischen Gewichte.

Die Bereitung des Aethers kann in allen Geschäften von einiger Bedeutung mit Vortheil ausgeführt werden. Doch soll man sich nicht hierbei mit unvollständigen Apparaten behelfen und eine mögliche Feuersgefahr nicht aus den Augen lassen.

Wo das Laboratorium nicht vollkommen feuerfest eingerichtet ist, wo es in andere Wohnlichkeiten hineingebaut ist, so dass ein möglicher Unfall von den betrübendsten Folgen sein kann, soll man diese Arbeit lieber unterlassen und sich mit der Rectification des käuflichen Aethers begnügen, die man vortheilhaft auch in kleinen Mengen vornehmen kann. So lange die Arbeit dauert, halte man immer mehrere Eimer mit Wasser gefüllt, in der Nähe stehend, um vorkommenden Falles keine Sekunde Zeit zu verlieren.

Zur Bereitung des Aethers gehören, wie die Vorschrift lehrt, Schwefelsäure und Weingeist. Als Schwefelsäure nimmt man die gewöhnliche englische, als Weingeist nur einen sehr starken von 90, mindestens 88 Procent Alkoholgehalt nach Tralles. Weder die gewöhnlichen Verunreinigungen der Schwefelsäure, noch ein Gehalt an Fuselöl im Alkohol machen diese Substanzen unbrauchbar, indem diese fremden Stoffe theils zurückbleiben, theils auch durch den Verlauf der Arbeit zerstört und ihre Zersetzungsproducte durch die Rectification abgeschieden werden.

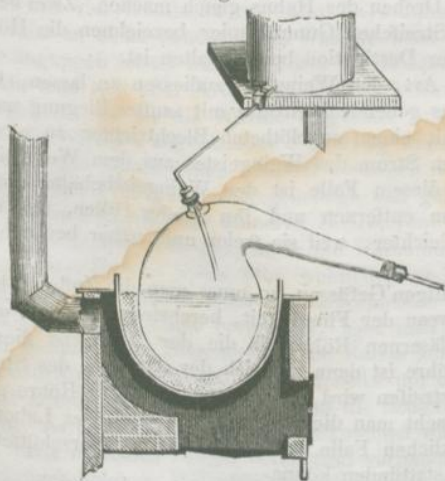
Die erste Operation ist die Vermischung der beiden Substanzen. Diese geschieht am besten in einem kupfernen, oder gusseisernen, oder bleiernen Kessel, den man in kaltes Wasser stellt. Man giesst entweder den Weingeist zuerst hinein und die Schwefelsäure in einem gleichmässigen Strahle in den mit einem Spatel im Kreise herungerührten Weingeist, oder man giesst die Schwefelsäure zuerst in den Kessel, dann den Weingeist vorsichtig darüber, so dass er sich nicht damit mischt, und rührt alsdann nach einigen Minuten Ruhe mit einem eisernen Spatel rasch und tüchtig durcheinander und bedeckt mit einem Deckel. Das Gemisch erwärmt sich kaum, und kann sogleich zur Aetherbereitung verwendet werden. Besser ist es, man lasse es vollkommen erkalten, weil alsdann weder beim Eingiessen in die Retorte Gefahr für das Glas, noch Ver-

dunstung der Flüssigkeit eintritt. Was die Verhältnisse der beiden Stoffe betrifft, so hat die Pharmacopoe das von allen Lehrbüchern der Pharmacie und Chemie allgemein angenommene von 9 Theilen Schwefelsäure und 5 Theilen Weingeist beibehalten.

Man findet bei Anwendung dieser Zahlen, dass gleich von vorn herein die Destillation mit Entwicklung von schwefliger Säure anhebt. Ich habe öfter bemerkt, dass, wenn man nicht sogleich reichlich Weingeist nachfließen lässt, das Gemenge sich bald schwärzt und frühzeitig zur ferneren Destillation untauglich wird. Ich habe deshalb das Verhältniss von 9 Schwefelsäure und 6 Weingeist, welches auch Pechtl empfiehlt, versucht, und dabei bessere Erscheinungen gesehen, obgleich auch hier schweflige Säure gleich von Anfang an auftrat. Da durch die Bildung von schwefliger Säure und Weinöl die Menge der Schwefelsäure absolut, und bei gleichgehaltenem Niveau durch Zufließen auch relativ vermindert wird, so ist einleuchtend, dass gegen Ende der Destillation die Aetherbildung zurücktreten müsse. Um aber das Verhältniss der sich vermindernenden Schwefelsäure einigermaßen wieder herzustellen, habe ich mit Erfolg das Aethergemenge von Anfang zu 4 Schwefelsäure auf 3 Weingeist (also wie 9 zu 6 $\frac{3}{4}$) genommen, und einen Weingeist mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{10}$ Zusatz von Schwefelsäure nachlaufen gelassen. Aether und Wasser gingen dabei lange getrennt über, und die erhaltenen Resultate liessen der Qualität und Quantität nach Nichts zu wünschen übrig.

Das Aethergemenge wird nun in den Destillationsapparat gebracht. Im Grossen bedient man sich hierzu einer bleiernen Blase, die im Sandbade steht, oder selbst kupferner Gefässe. Das Kupfer wird übrigens dabei angegriffen, was freilich in dem pharmaceutischen Laboratorium bei einer so selten vorkommenden Arbeit weniger beachtet wird. Alle undurchsichtigen Gefässe haben den Nachtheil, dass man den Anfang und den Verlauf der Operation nicht gut beobachten kann; man ist deshalb immer etwas ängstlich, da man nicht sieht, was in dem Apparate vor sich geht. Nur längere Erfahrung und Uebung ersetzt diesen Mangel an Durchsichtigkeit. Im Allgemeinen werden gläserne Retorten dazu angewendet, da sie neben ihrer Wohlfeilheit durchsichtig sind, und bei einem guten Verlaufe der Arbeit nicht leicht Schaden nehmen. Man wähle

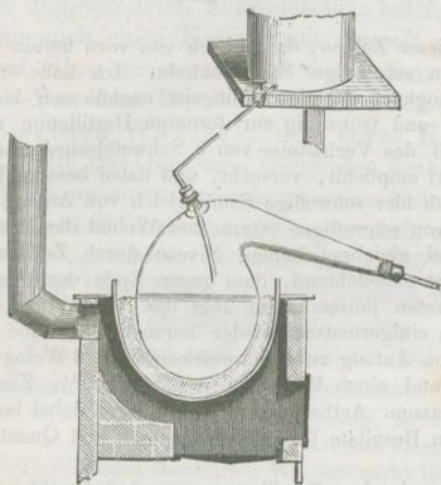
Fig. 21.



eine tubulirte Retorte, von möglichst gleichmässiger Glasdicke, frei von Steinchen und Blasen, und die namentlich im Gewölbe am Tubulus nicht zu schwach ist, und eine richtige Form der Biegung des Halses hat. Eine untubulirte Retorte durch Bohrung eines Loches in eine tubulirte zu verwandeln, kann ich nicht rathen, da der Schluss eines Korkes an dem in dieser Stelle immer sehr dünnen Glasrande niemals gut dicht halten kann, man auch bei ferneren Eindrücken des Korkes oder Ersetzen desselben, was sehr misslich ist, leicht Gefahr läuft, die Retorte zu zerdrücken.

Die Retorte wird in ein Sandbad eingesetzt, und dieses auf einem passen-

Fig. 22.



den Windofen mit geschlossenem Feuer und Rauchabzug in's Kamin erwärmt. Die Sandschichte unter der Retorte nehme man nur $\frac{1}{4}$ Zoll hoch. Durch den Tubulus der Retorte geht luftdicht eine dünne Bleiröhre von 3 bis 4 Linien äusserem Durchmesser, welche sich ausserhalb bis zu einem auf einem Stative stehenden, mit einem Abflusshahn versehenen, cylindrischen Blechgefässe erstreckt, mit dem sie durch eine Kautschuckröhre in Verbindung gesetzt ist. Man vermeide bei dieser, durch Zerbrechen eines Theils immer gefährlich werdenden Arbeit die Anwendung aller zerbrechlichen Gegenstände.

Ich ziehe ferner vor, bei dieser Zusammenstellung des Apparates, die Bleiröhre etwas über dem Niveau der Flüssigkeit aufhören zu lassen, damit man immer den Strahl des einflussenden Weingeistes beobachten und sich durch einen Blick von der vollständigen Wirksamkeit des Apparates überzeugen könne. Ohne diese Vorsicht sieht man erst nach längerer Zeit am Steigen und Fallen des Niveaus der Flüssigkeit, dass der Zufluss nicht gehörig regulirt ist und es ist dann leicht möglich, dass das Aethergemenge bereits eine falsche Mischung angenommen habe.

Man kann in dieser Art auch leicht die Dicke des abfliessenden Strahls von Aether und Wasser mit dem des zuflussenden Weingeistes vergleichen, und letzteren mit dem ersteren durch Drehen des Hahns gleich machen. Zwei beim Anfange des Siedens angeklebte Streifchen Gummipapier bezeichnen die Höhe des Niveaus, wie es im Verlauf der Destillation beizubehalten ist.

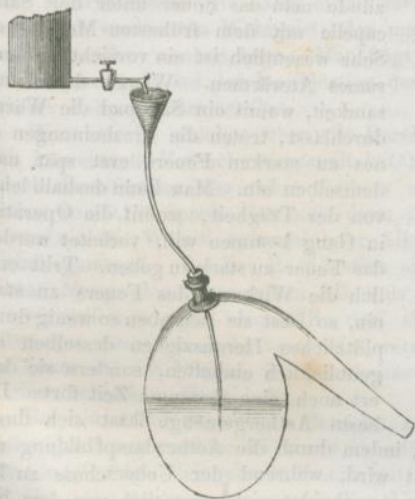
Eine andere noch einfachere Art, den Weingeist zufließen zu lassen, besteht darin, die durch den Tubulus gehende Bleiröhre mit sanfter Biegung nach aussen zu leiten, sie am Ende mit einem angelötheten Blechtrichter zu versehen, und in diesen unmittelbar den Strom des Weingeistes aus dem Weingeistbehälter zu leiten (Fig. 22). In diesem Falle ist der Weingeistbehälter ganz frei vom Apparate; man kann ihn entfernen und ihn wieder füllen, und die Regulirung des Strahls ist noch leichter, weil sie freier und näher beobachtet werden kann.

Arbeitet man mit undurchsichtigen Gefässen, so muss man die Zuflussröhre wieder abwärts, bis unter das Niveau der Flüssigkeit, herabsteigen lassen, und von hier aus mit einer weiten gläsernen Röhre, in die der Weingeist fliesst, aufwärts fortsetzen. Die Zuflussröhre ist dann zugleich der Anzeiger des Standes der Flüssigkeit. Der Papierstreifen wird alsdann auch an diese Röhre geklebt. Bei grösserem Betriebe macht man die Heizung ausserhalb des Laboratoriums, damit in einem unglücklichen Falle keine Entzündung verschütteter oder übergekochter Flüssigkeiten stattfinden könne.

Die Abkühlung der Dämpfe muss sehr vollständig sein. Der Kühlapparat

muss zuletzt ganz offen in die Luft ausgehen, damit unter keinen Umständen

Fig. 23.



Aetherdestillation.

innerer Druck der Dämpfe entstehen könne, die bei der geringen Stärke der Retortenwände und ihrer grossen Fläche unvermeidlich zu einer Explosion führen würden. Die Abkühlung in Kolben ist durchaus zu verwerfen, weil der Kolben sehr schwer oder gar nicht ganz unter Wasser gehalten werden kann, und weil er im Verhältniss zu seinem Inhalte zu wenig Wandfläche darbietet. Unter allen Umständen muss er tubulirt sein, und durch eine weite Glasröhre die nicht condensirten Dämpfe in einen ferneren Kühlapparat, der im einfachsten Falle eine mit kaltem Wasser oder Schnee umgebene Flasche ist, leiten. Der Kolben hat aber immer den Nachtheil, dass er die ganze Menge des Destillates nicht fassen kann, und dass also von Zeit zu Zeit dasselbe entleert werden muss.

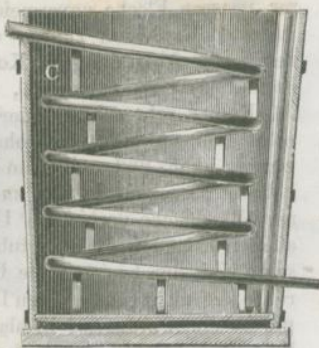
Dies geschieht entweder stossweise durch den Druck der Dämpfe, wenn die Ableitungsröhre bis auf den Boden des Kolbens reicht, oder man nimmt den Tubulus nach unten und lässt freiwillig ablaufen. In diesem Falle aber kann man den Kolben nur sehr schwierig abkühlen, da er nicht in einem mit Wasser gefüllten Gefässe liegen kann. Das Kühlwasser muss also alles über den Boden abfliessen. Ich wundere mich, in Werken über pharmaceutische Chemie solche mangelhafte, in der Construction ganz verfehlte, Apparate durch Zeichnungen erläutert und empfohlen zu sehen. Das Kühlgefäss soll wenig kubischen Inhalt und viel Wände haben. Der leere Inhalt desselben bedingt immer einen Verlust an nicht condensirtem Dampf beim Oeffnen desselben. Diese beiden Bedingungen leistet nur die Form der Röhre. Zur Rohdestillation des Aethers kann man sich aller Arten von Röhren bedienen. Glasröhren müssen ziemlich lang sein, da sie die Wärme langsamer leiten als metallene. Sie wird nach Art des vielfach abgebildeten Götting'schen Kühlers durch ein Blechrohr geleitet, und durch einen ununterbrochenen Strahl kalten Wassers, der der abfliessenden Flüssigkeit entgegensteigt, kalt gehalten.

Eine bleierne oder zinnerne Röhre, von $\frac{3}{4}$ bis 1 Zoll äusserem Durchmesser und in mehreren Ringen in ein Halbbohrfass als Schlange eingesetzt, giebt zu diesem Zwecke einen sehr wohlfeilen und vollständigen Kühlapparat. Behufs der Rectification müsste diese Kühlröhre aus Zinn bestehen. An das Ende, wo sie aus dem Fasse heraustritt, lässt man eine kleine Blechscheibe mit vorher geschlagenen Nagellöchern am Rande herum anlöthen, füllt nun die Stelle zwischen dem Fasse und dieser Scheibe mit einem festen Glaserkitte aus Kreide und Leinöl aus, und nagelt darauf die Scheibe mit kleinen Nägeln an das Fass fest. Es entsteht dadurch ein vollkommen wasserdichter Schluss.

Die einzelnen Ringe, deren fünf vorhanden sein können, hält man mit zwischengeschobenen Holzpflocken, oder angelötheten Blechstreifen, wie in Fig. 24, (s. f. S.), auseinander. Eine solche Kühlschlange genügt bei entsprechendem

Wechsel des warmen Wassers für die grösste Destillation, die in einem pharmaceutischen Laboratorium vorkommen kann.

Fig. 24.



Bleierne Kühlschlange für Aether.

eine zu rasche Erhitzung verderben, indem durch die Aetherdampfbildung nur eine gewisse Menge Wärme entfernt wird, während der Ueberschuss zu Erhitzung der Flüssigkeit dient. Es unterscheidet sich wesentlich von dem Kochen einer unzersetzt destillirenden Flüssigkeit, wie Wasser, fertiger Aether und Weingeist, wo eine vermehrte Zufuhr von Wärme nur vermehrte Verdampfung ohne Erhöhung des Siedepunktes bewirkt. Beim Aethergemenge entsteht der Aether erst in höherer Temperatur und nimmt eine gewisse Menge Wärme als Dampf hinweg. Tritt noch mehr Wärme ein, so erhöht sich die Temperatur des Gemenges, die Affinitäten verändern sich, und die Operation nimmt einen anderen Gang an. Die oxydirende Kraft der Schwefelsäure, oder, wenn man lieber will, die reducirende der wasserstoffhaltigen Körper wird gesteigert, schweflige Säure reichlich gebildet, und die Masse wird zähe, braun, und wegen verminderter Beweglichkeit werden die einzelnen an den Boden gelangenden Schichten überhitzt und verkohlt, und ein unerträglich nach schwefliger Säure, Weinöl riechendes Product wird in geringer Menge erhalten. Aus diesem Grunde muss man die Einleitung der Destillation mit der grössten Sorgfalt überwachen, und keinen Augenblick durch zu heftiges Feuer die bezeichnete Gefahr hervorrufen. Es ist weit besser, im Anfange eine halbe Stunde Zeit, als später das ganze Product der Arbeit zu verlieren. Sobald das Kochen angefangen hat und das übergehende Destillat stark nach Aether riecht, öffne man anfangs schwach den Hahn des Weingeistbehälters, und lasse langsam zufließen, regulire dessen Zufluss allmähig so, dass bei einem gleichmässigen Feuer und lebhaftem Aufwallen aus der Mitte das Niveau der Flüssigkeit constant gehalten werde. Bei gutem Gange gehen Aether und Wasser sehr bald getrennt über. In einer gläsernen Kühlröhre sieht man deutlich, wie sich das Wasser zuerst und eine Strecke dahinter der Aether verdichtet, und beide nun getrennt, wie Wasser über eine ölige Fläche, herabfließen.

Sehr bald aber hört dies schöne Verhältniss auf, und es geht wieder so viel Weingeist mit über, dass Aether und Wasser dadurch vereinigt werden. Von nun an ändert sich in der äusseren Erscheinung wenig mehr im Verlaufe der Operation, dagegen wird das Destillat immer geringhaltiger an Aether, so dass man endlich genöthigt ist, dieselbe ganz zu unterbrechen. Da aber die Schwefelsäure noch vielen Weingeist enthält, zum Theil gebunden als Aether-

Nachdem alles so zugerichtet ist, zünde man das Feuer unter der Sandcapelle mit dem frühesten Morgen an. Sehr wesentlich ist ein vorsichtiges langsames Anwärmen. Wegen der Langsamkeit, womit ein Sandbad die Wärme durchlässt, treten die Erscheinungen eines zu starken Feuers erst spät nach demselben ein. Man kann deshalb leicht von der Trägheit, womit die Operation in Gang kommen will, verleitet werden, das Feuer zu stark zu geben. Tritt endlich die Wirkung des Feuers zu stark ein, so lässt sie sich eben so wenig durch plötzliches Herausziehen desselben augenblicklich einhalten, sondern sie dauert noch eine geraume Zeit fort. Das beste Aethergemenge lässt sich durch

schwefelsäure, so ist es vortheilhaft, gegen Ende statt des Weingeistes die Hälfte von der Schwefelsäure warmes Wasser nachfliessen zu lassen, und die Destillation, bei gewechseltem Vorleggefässe, so lange fortzusetzen, bis das Destillat nicht mehr brennbar ist. Man erhält auf diese Weise einen stark nach Weinöl riechenden verdünnten Weingeist, den man nach bekannten Methoden rectificiren und stärker machen kann. Man fügt ihn zu diesem Zwecke dem Weingeist bei, welchen man bei der Rectification des rohen Aethers ebenfalls als unangenehmes Nebenproduct erhält.

Wittstock, welcher über die Bereitung des Aethers schon vor langer Zeit interessante Versuche angestellt hat*), fand folgende practische Resultate. Durch Rectification des rohen Aethers erhält man $\frac{1}{8}$ desselben an reinem Aether von 0,725 specif. Gewicht, dann folgt ein dem rohen gleicher Aether, hierauf ein mit Weinöl verunreinigter Alkohol, zuletzt geht Wasser über mit Weinöl gemengt. Bei der Rectification erhält man 20 bis 25 Procent von der ganzen Menge des angewandten Alkohols zurück, der zur Aetherbereitung wieder verwendet werden kann. Er darf aber nur zum Nachfliessen und nicht selbst zum Aethergemische verwendet werden, weil er, in Folge der Einwirkung der Säure auf das Weinöl, bald häufig Kohle absetzt und die Operation in einen schlechten Gang bringt.

Bei einem fabrikmässigen Betriebe sollen 62,5 Procente vom Alkohol an Aether gewonnen werden. Wittstock selbst hat nicht über 58 Procent erhalten. Der fuselöhlaltige Weingeist ist ebenso gut, als der ganz reine, zu dieser Arbeit.

Der rohe Aether muss unter allen Umständen rectificirt werden, weil er immer schweflige Säure, Weinöl, Weingeist und Wasser enthält. Bei der Rectification wird ein sehr verschiedenes Verfahren angegeben. Um die schweflige Säure zu entfernen, bedient man sich des Zusatzes von Alkalien und oxydirenden Stoffen, wie Braunstein, Bleihyperoxyd.

Auch wird empfohlen, den rohen Aether unter öfterem Umschütteln in nicht ganz gefüllten Gefässen einige Tage stehen zu lassen, damit die schweflige Säure allmählig in Schwefelsäure übergehe und sich nun um so leichter von Basen binden lasse. Ein kleiner Zusatz von Aetzkali nimmt diese Säure ganz auf. Um den Weingeist zu entfernen, bedient man sich meistens eines Zusatzes von Wasser und öfteren Schütteln. Das Wasser nimmt vermöge grösserer Verwandtschaft zum Weingeist diesen vorzugsweise auf, allein in dem verdünnten, dadurch entstehenden Weingeiste löst sich eine nicht unbedeutende Menge Aether. Die Waschwasser müssen deshalb jedenfalls auch einer Rectification unterworfen werden, wobei man einen Theil des Weingeistes in einem sehr verdünnten Zustande zurück erhält. Allein diese vermehrten Operationen, das öftere Eingiessen und Umgiessen, kostet jedesmal einen Verlust an Aether, und man muss darauf sinnen, dieselben zu vermeiden oder wenigstens zu vermindern. Das rohe Chlorcalcium, wie man es bei der Bereitung des Salmiakgeistes als Nebenproduct erhält, zur staubigen Trockne eingedampft, möchte sich zu diesem Zwecke sehr gut eignen. Es hat eine grosse Verwandtschaft zu Weingeist und Wasser, dagegen keine zum Aether. Durch Schütteln mit diesem Salze geht alles Wasser und fast aller Weingeist in dasselbe über, und die überstehende Flüssigkeit lässt sich durch Abgiessen unmittelbar zur Rectification verwenden.

Die Rectification des Aethers geschieht am besten aus langhalsigen Kolben. Bei diesem sehr flüchtigen Körper ist die Höhe des Gefässes kein Hinderniss zu dessen Uebergang, im Gegentheil ist sie ein einfaches Mittel, die weniger flüchtigen Substanzen durch vorläufige Abkühlung wieder in das Destillationsgefäss zurückzuleiten. Man bringt den Kolben in ein Wasserbad, indem

*) Poggendorff's Annal. 20, 461.

man ihn auf Stroh oder auf ein Drahtgeflecht in einem passenden Gefässe setzt. Die Abkühlung muss bei der Rectification viel vollständiger sein, als bei der Rohdestillation, weil nur der flüchtige Körper übergeht, und dieser bei sehr niedriger Temperatur äusserst reichlich. Bei zu starkem Feuer können die Aetherdämpfe durch mehrere Fuss lange Kühlröhren durchstreichen und entweichen. Es ist deshalb auch hier die Regulirung des Feuers mit der grössten Sorgfalt zu überwachen, da Unglücksfälle bei der weit grösseren Menge des schon fertigen Aethers ungleich bedeutender werden können. Sobald der rohe Aether in dem Kolben anfängt zu kochen, öffne man die Feuerthür, um das Feuer etwas zu mässigen und warte nun das in Gangkommen der Destillation eine Zeit lang ab. Das Anfangen der Destillation muss aus dem Grunde so vorsichtig eingeleitet werden, weil hierbei die permanenten verschluckten Gasarten sich losreissen, und durch die Aetherdämpfe vergrössert entweichen. Sobald dieser Moment vorüber ist, kann ein ferneres Austreten von Aetherdämpfen nur durch ganz unvorsichtiges Heizen veranlasst werden. Man stelle sich deshalb eine Mensur mit kaltem Wasser zur Hand, um durch Eingiessen desselben in das Wasserbad augenblicklich das Aufwallen mässigen zu können. Holzkohlenfeuer ist vorzugsweise zu empfehlen, da es eine gleichmässige Hitze giebt, und in kleinem Maassstabe sich erhalten lässt. Holzfeuer giebt zu viel lodernde und flackernde Hitze, Steinkohlenfeuer würde in dieser Beschränkung der Intensität gar nicht brennen. Man fange den übergegangenen Aether in kleinen, tarirten, schon vorher mit Stopfen versehenen Flaschen auf. Sobald eine Flasche voll ist, versehe man sie mit einer fortlaufenden Nummer, und entferne sie aus dem Laboratorium, oder stelle sie in mit kaltem Wasser gefüllte Zuber, um einer möglichen Gefahr möglichst zu begegnen.

Das Feuer muss nun gegen Ende der Operation verstärkt werden, bis zuletzt das Wasser im Wasserbade kocht, und endlich die Destillation ganz stille steht, oder wenigstens aus einem Sieden in ein blosses Verdampfen übergeht.

Eine sehr bequeme Vorrichtung zur Rectification des Aethers ist in Fig. 25

Fig. 25.



Rectification des Aethers aus dem Apparat.

Man untersucht das specif. Gewicht der Destillate einzeln bei der von der Pharmacopoe vorgeschriebenen Temperatur. Der Gebrauch von Senkspindeln ist dabei mit vielem Verluste verbunden, und man bedient sich lieber kleiner Gläschen, die, bis an einen bestimmten Strich am Halse, eine bestimmte Menge destillirtes Wasser derselben Temperatur (14° R.) halten, oder der von mir angegebenen Wage. Die Pharmacopoe fordert das specif. Gewicht von 0,725. Nach den Versuchen von Gay-Lussac, die durch jene von Dumas bestätigt wur-

abgebildet. Sie zeigt die Retorte, wie sie auf dem Aufsatz des Apparates sitzt und durch eine Glasröhre mit der grossen Kühlröhre der Kühltonne in Verbindung steht. Man kann beim stärksten Feuer im Apparatofen die schwächste Destillation leiten, indem die angebrachten Hähne (s. meine pharm. Technik 2. Aufl. S. 75 Fig. 48) eine solche Regulirung erlauben.

den, ist das specif. Gewicht des reinen Aethers bei 20° Cent. oder 16° R. 0,7151. Man sieht hieraus, dass die Pharmacopoe einen fast ganz reinen Aether verlangt. Der Aether ist ungleich leichter rein darzustellen, als der Weingeist, weil sein Siedepunkt viel weiter von jenem der Beimengungen entfernt ist, als der des Weingeistes. Es ist allerdings möglich, den Aether zu dem verlangten specif. Gewichte zu bringen, allein die bei der Rectification in dieser Reinheit erhaltenen Mengen sind verhältnissmässig sehr klein. Man kommt deshalb auch selten mit einer Rectification zu Ende, sondern erhält eine grosse Menge von Flüssigkeit, deren specif. Gewicht zwischen 0,730 und 0,760 liegt.

Dieselben genügen den Anforderungen der Pharmacopoe nicht, enthalten aber noch zu viel Aether, um dieselben nicht noch ferner zu verwerthen. Es müssen deshalb neue Rectificationen vorgenommen werden, bei denen wiederum von denselben Flüssigkeiten erhalten werden, die einer ferneren Bearbeitung bedürfen. Dieser Mangel in dem Reinigungsprocesse schien mir vorzüglich in dem Umstande gegründet zu sein, dass die gleichzeitig sich mit erhebenden Dämpfe von Weingeist, Weinöl und Wasser, welche, je nach der Temperatur der Aetherdämpfe, sich in diesen, gemäss ihrer eigenen Dampfdichtigkeit bei dieser Temperatur, wie in einem permanenten Gase auflösen, zugleich mit verdichtet werden, und alsdann im Destillate bleiben.

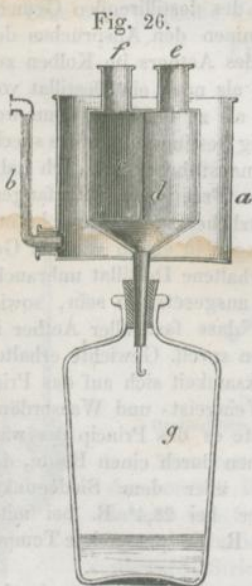
Theils dadurch, dass die Aetherdämpfe sich vorzugsweise im Anfange verflüchtigen, theils auch durch den Umstand, dass alle im Halse des Kolbens sich verdichtenden Wasser- und Weingeistdämpfe wieder in den Kolben zurückfliessen, wird in der kochenden Flüssigkeit das Verhältniss des Aethers zu dem Weingeist und Wasser rasch verändert. Im Verhältniss, als der Weingeist und das Wasser im Kolben mehr und mehr vorwalten, steigt die Temperatur der sich bildenden Dämpfe, und mit dieser die Dichtigkeit der Wasser- und Weingeistdämpfe, so dass diese bald in einem grösseren Verhältnisse übergehen. Dieses kindigt sich aber bei der Rectification durch keine besondere sichtbare Erscheinung an, und man kann selbst keine Temperatur des destillirenden Gemenges feststellen, bei welcher der Aether noch vollkommen den Ansprüchen der Pharmacopoe genüge, ohne eine bedeutende Menge des Aethers im Kolben zurückzulassen. Die Vorschrift, so lange zu destilliren, als noch ein Destillat von 0,725 specif. Gewicht übergeht, ist leichter zu geben, als zu befolgen, denn woran sollte man dies erkennen, wenn man nicht beständig Bestimmungen des specif. Gewichtes machen wollte, was doch praktisch ganz unausführbar ist. Ich habe aus diesem Grunde empfohlen, das Destillat in kleinen Fractionen aufzufangen, indem hierbei der Uebergang in ein zu hohes ungesetzliches specif. Gewicht nur eine kleine Menge treffen kann, während beim Auffangen in einem grossen Gefässe ein unbewachter Augenblick das ganze bereits erhaltene Destillat unbrauchbar machen könnte. Um diesen Zufälligkeiten nicht ausgesetzt zu sein, sowie, um die Rectification auf einmal so weit zu treiben, dass fast aller Aether in richtigem Gewichte, und der Weingeist in einem hohen specif. Gewichte erhalten werde, habe ich einen Apparat construirt, dessen Wirksamkeit sich auf das Princip einer gleichmässigen vorläufigen Abkühlung der Weingeist- und Wasserdämpfe, aber nicht der Aetherdämpfe gründet. Man könnte es das Princip der warmen Abkühlung nennen. Die gemischten Dämpfe gehen durch einen Raum, der durch umgebendes warmes Wasser einige Grade über dem Siedepunkte des Aethers erhalten wird. Da der reine Aether bei 28,4° R. bei mittlerem Drucke der Atmosphäre kocht, so möchte 30° R. die passendste Temperatur sein.

Gehen reine Aetherdämpfe durch diesen Raum hindurch, so können sie sich nicht verdichten, da sie bei einer noch fast $1\frac{1}{2}$ Grad niederen Temperatur ihre Gasform behaupten. Die Wasser- und Weingeistdämpfe haben bei 28,4 R. eine

sehr niedere Spannung und Dichtigkeit, und es muss deshalb der Ueberschuss dieser Körper, der bei einer höheren Temperatur Gasform angenommen hat, sich verdichten, und nur die kleine Menge, die bei dieser Temperatur aufgelöst bleiben kann, den Aetherdämpfen folgen.

Hält man die Umgebung dieses Vorkühlers auf dieser Temperatur, so muss dieses Verhältniss während der ganzen Operation ebenfalls bestehen bleiben, nur dass im Anfange der Destillation sehr wenig oder fast gar nichts im Vorkühler sich verdichtet, gegen Ende aber immer mehr, bis es zuletzt im Strahle abläuft und gar kein Aether mehr übergeht. Da die im Vorkühler verdichteten Flüssigkeiten räumlich getrennt von dem Aether aufgefangen werden, so kann selbst bei der unvorsichtigsten Destillation kein Wasser und Weingeist in den Aether gelangen, sondern es wird Alles im Vorkühler von den kalten Wänden verdichtet und in eine besondere Flasche abgeleitet. Wäre endlich auch aller Weingeist übergegangen, so würde noch Wasser nachfolgen und den Weingeist ungebührlich verdünnen. Dies kann aber aus dem Grunde nicht geschehen, weil die Rectification aus dem Wasserbade gemacht wird. Das Wasser im Kolben kann durch das äussere zwar siedend heiss werden, aber nicht ins Kochen gerathen, und die Operation endigt damit, dass nichts mehr übergeht und überall Stillstand eingetreten ist. Man hat alsdann den grössten Theil des Wassers mit dem Weinöl auf einmal entfernt und kann sie als ganz werthlos entfernen. Unter dem Vorkühler findet sich der Weingeist, nach Aether riechend, in einem ziemlich concentrirten Zustande, und an einer anderen Stelle findet man den Aether, besonders abgekühlt, mit seinem richtigen specifischen Gewichte.

Ich gehe nun zur Beschreibung des Apparates über, den ich in mündlicher Darstellung der pharmaceutischen Section bei der Versammlung der Naturforscher in Prag im Jahre 1837 vorgelegt habe, dessen öffentliche Mittheilung ich aber, ich weiss selbst nicht aus welchem anderen Grunde, als dass er mir aus den Augen kam, bis hierhin versäumt habe. Fig. 26 stellt den Vorkühler bei der



Vorkühler oder Dephlegmator.

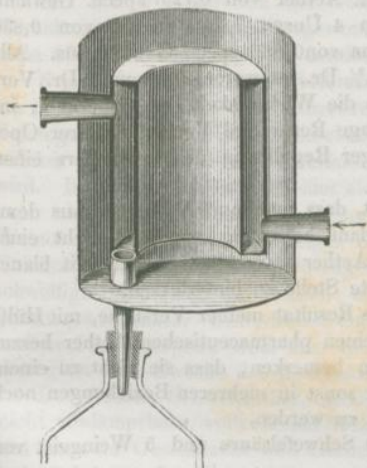
Es lassen sich diesem Vorkühler sehr leicht noch andere passende Formen

Aetherrectification dar. Der ganze Aufsatz auf der Flasche ist aus Weissblech gemacht. *a* ist das äussere Gefäss, welches zur Aufnahme des warmen Wassers dient. Es hat eine drehbare Ausflussröhre *b*, die auch durch einen Hahn ersetzt werden kann. Das innere Kühlgefäss *c* geht, wasserdicht eingelöthet, durch den Boden des Gefässes *a*. Der Vorkühler hat eine Abflussröhre, die durch einen Kork in die untergesetzte Flasche reicht. Von zwei röhrenförmigen Mündungen *f* und *e* dient die eine, durch einen Kork mit Röhre die gemischten Dämpfe aus dem Kolben zu empfangen, die andere die gereinigten Aetherdämpfe in einen vollkommenen Abkühler zu leiten. Eine fast bis auf den Boden gehende Scheidewand von Blech *d* nöthigt die Dämpfe, den längsten Weg durch das Gefäss *c* zu machen.

Die im Vorkühler verdichteten Flüssigkeiten fallen in die Flasche *g*. In das Wasser des Gefässes *a* wird ein Thermometer gesetzt, auf dessen Anzeigen man das warme Kühlwasser durch Beimischung von warmem oder kaltem Wasser auf der richtigen Temperatur von 30 Graden erhält. Durch Umrühren mit einem hölzernen Stäbchen erhält man eine gleichmässige Wärme im ganzen Gefässe.

geben, wie jene des Gädda'schen Kühlfasses von der Form eines doppelten hohlen Blechcylinders, wie er in Fig. 27 abgebildet ist. Die gemischten Dämpfe

Fig. 27.



Vorkühler oder Dephlegmator

gehen an der einen Seite bei dem untersten Tubulus hinein, und an dem obersten hinaus. Hier ist der vollkommene Kühler angebracht, der die Aetherdämpfe verdichtet. Eine runde Blechscheibe, etwas kleiner als der hohle Raum im inneren Cylinder, wird an einem Stiele auf und ab bewegt, um eine vollkommene Mischung des Wassers zu bewirken. In dem ringförmigen Boden geht eine Röhre ab, und leitet durch den Boden des äusseren Gefässes die verdichteten Flüssigkeiten in eine untergestellte Flasche. Eine drehbare Abflussröhre wie bei Fig. 26 ist ebenfalls vorhanden.

Ein dritter dasselbe leistender Apparat ist in meiner pharm. Technik (2. Aufl. S. 214, Fig. 161) abgebildet und beschrieben. Er weicht in sofern von meinen Apparaten ab, als er das zuerst im Dephlegmator Verdichtete wieder in die Retorte zurückfliessen lässt. Es wird dadurch ver-

mieden, dass man einen ätherhaltigen Vorlauf bekommt. Dasselbe kann man auch mit meinem Apparate (Fig. 27) erreichen, wenn man die Oeffnung rechts ganz verschliesst, und die untere Abflussröhre als Dampfzuleitungsröhre unmittelbar mit einem Korke auf den Destillirkolben setzt.

Man bedient sich dieses Apparates sowohl, um den selbstbereiteten wie den käuflichen rohen Aether zu rectificiren. Wessen Bedarf zu gering ist, um selbst die Bereitung des Aethers von vorn herein zu unternehmen, wird es vielleicht vorziehen, käuflichen Aether durch Rectificiren bloss zu reinigen. Diese Arbeit lässt sich ebensowohl mit viel als wenig Substanz ausführen. Die Vorsicht gebietet, nicht zu grosse Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen, sondern die Arbeit in mehrere einzelne Operationen zu vertheilen. Es ist zu bemerken, dass der rohe Aether des Handels schon einmal rectificirt wurde, und deshalb natürlich viel stärker ist, als der aus der ersten Destillation erhaltene. Die Rectification des Handelsäthers geschieht aber, um viel Substanz zu erhalten, zuletzt bei ziemlich hoher Temperatur, weshalb viel Weingeist in demselben enthalten ist.

Um nur einige Resultate über die Wirksamkeit des eben beschriebenen Apparates mitzuthellen, ziehe ich folgende Zahlen aus meinem Notizbuche aus.

59 Unzen roher Aether von 0,761 specif. Gewicht gaben 35 Unzen reinen rectificirten Aethers von 0,736 specif. Gewicht. Durch einen Irrthum des Gedächtnisses wurde das Kühlwasser auf 38° R. statt auf 28 oder 30° R. gehalten. Die Folge davon war, dass das Destillat zu schwer wurde. Unter derselben irrigen Voraussetzung wurden 62 Unzen desselben rohen Aethers eingesetzt. Es gingen über 27 Unzen $\frac{1}{2}$ Dr. Aether von 0,7325 und 20 Unzen 2 Dr. von 0,740 specif. Gewicht. Der Vorlauf betrug 6 Unzen 3 Dr. von 0,830 specif. Gewicht, und das Phlegma 5 Unzen $1\frac{1}{3}$ Dr. von 0,88 specif. Gewicht. Hierbei waren also 3 Unzen 2 Dr. Verlust.

Der erhaltene Aether betrug 76,6 Procent vom rohen; er war ebenfalls wegen zu hoher Temperatur des Vorkühlers zu schwer.

In einer dritten Operation wurden eingesetzt 31 Unzen roher Aether, 3 Un-

zen Vorlauf und 14 Unzen Phlegma der ersten Operation, zusammen 48 Unzen eines sehr schwachen Gemenges. Die Temperatur des Vorkühlers wurde auf 30° R. gehalten. Es gingen über zuerst 12 Unzen Aether von 0,7235 specif. Gewicht, dann noch in 3 Portionen 17 Unzen $7\frac{2}{3}$ Dr. Aether von 0,725 specif. Gewicht. Nun ging kein Aether mehr über, dagegen 4 Unzen 7 Dr. Vorlauf von 0,830 specif. Gewicht und 12 Unzen 3 Dr. Phlegma von 0,860 specif. Gewicht aus. Alle Flüssigkeiten zusammen wogen 47 Unzen $1\frac{2}{3}$ Dr., es waren also nur 7 Dr. Verlust. Dieser Versuch beweist recht deutlich die Wirksamkeit des Apparates, indem das der Destillation ausgesetzte Gemenge Reste und Vorlauf früherer Operationen enthielt, und dennoch bei richtiger Regulirung des Vorkühlers einen brauchbaren Aether lieferte.

Das specif. Gewicht des Phlegmas zeigt, dass man noch Weingeist aus demselben hätte überziehen können. Der Vorlauf hatte das specif. Gewicht eines 90procentigen Weingeistes, er roch nach Aether, verbrannte aber mit blauer wenig leuchtender Flamme, ohne eine feuchte Stelle zu hinterlassen.

Bei dieser Gelegenheit will ich auch das Resultat meiner Versuche, mit Hülfe des Vorkühlers bei der ersten Destillation einen pharmaceutischen Aether herzustellen, mittheilen. Ich will von vorn herein bemerken, dass sie nicht zu einem befriedigendem Ziele führten. Sie sind aber sonst in mehreren Beziehungen noch interessant genug, an dieser Stelle berichtet zu werden.

Es wurde ein richtiges Gemenge von 9 Schwefelsäure und 5 Weingeist von 0,845 specif. Gewicht eingesetzt.

Die erste Portion des übergegangenen Aethers betrug 2 Unzen 6 Dr. von 0,741 specif. Gewicht, und der Vorlauf 6 Unzen 4 Dr. 58 Grane von 0,836 specif. Gewicht. Der Vorlauf betrug das 2,4fache vom Aether. Dieser aber war nicht frei von schwefliger Säure und Weinöl.

Die zweite Portion betrug 7 Unzen 10 Grane von 0,750 specif. Gewicht und der dazu gehörige Vorlauf $17\frac{1}{2}$ Unzen von 0,8426 specif. Gewicht, so dass er das $2\frac{1}{2}$ fache vom Aether betrug.

Die dritte Portion des Aethers betrug 11 Unzen 5 Dr. von 0,7517 specif. Gewicht und der Vorlauf 36 Unzen 2 Dr. von 0,879 specif. Gewicht, er betrug also das 3,1fache des Aethers.

Die vierte Portion des Aethers wog 6 Unzen von 0,744 specif. Gewicht und der dazu gehörige Vorlauf 35 Unzen 6 Dr. 48 Grane.

Von diesem Vorlauf, der nun schon das 6fache des Aethers betrug, hatte $\frac{1}{3}$ das specif. Gewicht von 0,902, und $\frac{2}{3}$ das von 0,877.

Eine Controlle zwischen dem verwendeten Weingeist und dem erhaltenen Destillate konnte wegen der vielen Gefässe, die nicht immer ganz mit Flüssigkeit gefüllt waren, nicht angestellt werden, weil dabei viele Verluste rein im Interesse der Untersuchung stattfanden, die bei einem durchgehenden Verfahren hätten vermieden werden können.

Es gehen aber aus diesen Versuchen folgende Resultate hervor.

Die Gewinnung eines officinellen Aethers in der ersten Destillation ist selbst mit Anwendung des Vorkühlers nicht vortheilhaft zu bewerkstelligen. Das specif. Gewicht des Aethers nach der fünften Auflage der Pharmacopoe betrug 0,730—0,740. Die 27 Unzen des gewonnenen Aethers hatten ein specif. Gewicht von 0,741—0,750; sie waren also in dieser Beziehung nicht weit von dem, durch die fünfte Auflage der Pharmacopoe festgesetzten, specif. Gewichte entfernt. Allein der Aether war nicht frei von schwefliger Säure und Weinöl, und bedurfte deshalb jedenfalls einer Rectification. Bei dem specif. Gewichte, welches die sechste Auflage der Pharmacopoe zu 0,725 stellt, ist es noch weniger möglich, dieses zu leisten.

Der Vorlauf enthielt noch zu viel Aether, wie auch dessen Geruch und Rec-

tification bewies. Hält man den Vorkühler noch etwas kälter, so wurde zwar der Aether etwas leichter gewonnen, allein alsdann nahm auch der Vorlauf an Menge zu und enthielt mehr Aether.

Mit dem Fortschreiten der Destillation nahm die Menge des Vorlaufs im Verhältniss zum gleichzeitig gewonnenen Aether bedeutend zu. Dies ist zwar nicht überraschend, allein hier deutlich durch Zahlen ausgesprochen.

Soubiran hat eine fabrikmässige Bereitung des Aethers beschrieben*) wo in einer Operation der Aether rein gewonnen wird. Das Destillations- und Zulaufgefäss ist wie überall beschaffen, dann folgt ein grösser Dephlegmator, welcher durch das aus dem Kühlfasse ablaufende lauwarme Wasser kühl gehalten wird. In diesem Gefässe scheidet sich das Wasser und der Weingeist ab, und kann abgezapft werden, der Aetherdampf geht, mit der schwefligen Säure und Weinöl beladen, in ein eiförmiges Gefäss, welches mit Aetzkalklösung benetzte Holzkohlen enthält. Beim Durchgehen durch diese verliert der Aether seine schweflige Säure und das Weinöl und geht dann ziemlich gereinigt in ein kalt gehaltenes Kühlfass. Unterdessen entspricht er dennoch nicht den Anforderungen unserer Pharmacopoe, wohl aber denen der französischen, indem er noch mit Weingeist zum Zwecke des pharmaceutischen Gebrauchs verdünnt werden soll.

Der Aether, Schwefeläther, *Aether sulphuricus*, ist eine farblose, dünnflüssige, leicht verdampfbare, vollkommen flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlich geistigem und bitterem Geschmacke und Geruche, ohne alle Wirkung auf Pflanzenfarben, und Nichtleiter der Elektricität.

Sein specif. Gewicht bei seinem Siedepunkte verglichen mit destillirtem Wasser bei seiner grössten Dichtigkeit ($+ 3,2^{\circ}$ R.) ist 0,69839; bei $+ 19,2^{\circ}$ R. 0,711, bei $+ 16^{\circ}$ R. (20° C.) 0,7154. Sein Siedepunkt bei mittlerem Barometerstande von 28 Zoll 1 Linie Pariser $+ 28,4^{\circ}$ R. ($35,5^{\circ}$ C.).

Er ist im höchsten Grade leicht entzündlich, und brennt mit leuchtender, bei geringem Luftzutritte russender Flamme. Sein Dampf, mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff gemengt, verursacht entzündet die heftigsten Explosionen. Man hat sich davor fast noch mehr zu hüten, als vor der Entzündung des Aethers. Wird Aether im Laboratorium verschüttet, etwa durch Zerbrechen einer Flasche, so kann der mit der Luft gemengte Dampf sich in jedem Heerde rückwärts entzünden und eine Explosion oder Feuersbrunst veranlassen. Man muss deshalb immer damit sehr vorsichtig umgehen, niemals Abends bei Lichte einfassen, oder, wenn dies nicht vermieden werden kann, die Operation im Freien thun, und das Licht in einige Entfernung stellen, auch immer einen mit Wasser gefüllten Eimer zur Hand stehen haben. Man bewahre den Aether auch nicht in grossen, sondern in mehreren kleinen etwa nur zwei Pfund haltenden Flaschen. Champagnerflaschen eignen sich wegen ihrer Stärke und der guten Form des Halses sehr gut. Korkstopfen schliessen meistens besser als Glasstopfen. Die gefüllten Flaschen setze man in einen Kasten mit Abtheilungen, so dass jede allein steht, der Kasten ist noch einmal mit einem Deckel bedeckt. Hat man im Keller eingeschrotene Vertiefungen, so versehe man diese mit einer eisernen Thür, und bewahre darin den Aether.

Die Prüfung des Aethers kann folgende Punkte betreffen:

Das specifische Gewicht bestimme man nur bei der richtigen Temperatur, denn da der Aether sich durch Wärme stark ausdehnt, so macht ein kleiner Unterschied in der Temperatur schon viel im specif. Gewichte aus. Senkspindeln sind nicht gut anzuwenden, sondern weit besser kleine mit Glasstöpseln versehene Gläschen.

*) Journal de Pharmacie, 16, 321, daraus in Dingl. polyt. Journal, 117, 424; Archiv. d. Pharm., 62, 326.

Der Aether muss vollkommen neutral sein. Er nimmt leicht eine saure Reaction an, und ist in halbgefüllten Gefässen bei weitem nicht so unveränderlich als starker Weingeist. Der so verdorbene Aether muss zur Rectification zur Seite gestellt werden. Ueberhaupt kann man in demselben Raume des Kellers einen Krug halten, um allenfallsige Abfälle ätherischer Reste bis zum Winter aufzubewahren. Man erhält solche bei der Bereitung der ätherischen Extracte, der Gerbesäure, halbentleerten Flaschen und bei ähnlichen Vorkommnissen.

Man bezeichnet diesen Krug mit *Aether impurus*.

Der Aether muss vollkommen flüchtig sein. Die Probe darauf macht man leicht, wenn man etwas Aether auf einer Glasscheibe verdunsten lässt. Enthält der Aether Weinöl, so riecht die Stelle nach dem Verdunsten stark danach, ebenso nach dem Verdunsten in der Hand.

Der Aether soll keinen Weingeist enthalten. Bei dem angegebenen specif. Gewichte kann er nicht viel Weingeist enthalten. Gewöhnlich wird angegeben, dass das Wasser $\frac{1}{10}$ Aether auflöse, oder, was dasselbe ist, dass 1 Theil Aether in 10 Theilen Wasser löslich sei. Dies ist nach meinen Versuchen nicht richtig. Wenn man Aether von 0,7244 specif. Gewichte mit einem gleichen Volum Wasser schüttelt, so giebt er 10—11% von seinem Volum an das Wasser ab. Man hat daraus geschlossen, dass er in der zehnfachen Menge Wasser löslich sei. Man hat aber nicht bedacht, dass ein Theil Wasser an den Aether und ein Theil Aether an das Wasser übertritt, und dass, wenn anfangs reiner Aether sich im Wasser löst, gegen Ende wasserhaltiger Aether gelöst werden muss, und umgekehrt, dass sich ätherhaltiges Wasser in reinem Wasser löst. Ein ähnliches Verhältniss werden wir bei dem Essigäther bemerken und genauer untersuchen. Will man die Löslichkeit des Aethers in Wasser prüfen, so muss man reinen Aether in eine gewogene Menge Wasser eintröpfeln und umschütteln, bis kein Aether mehr gelöst wird, einen Ueberschuss aber vermeiden. Solche Versuche zeigten mir, dass der Aether viel unlöslicher in Wasser ist, und in zwei Versuchen waren 18,8 und 19,7 Theile Wasser zur Lösung nöthig. Da Wasser mehr Aether löst als umgekehrt, so muss beim Schütteln von Wasser mit Aether das Volum des Wassers zunehmen, und jenes des Aethers abnehmen. Der nicht gelöste Aether schwimmt mit scharfer Begrenzungsfläche auf dem Wasser. Man prüft dieses Verhältniss in einer gut kalibrirten Glasröhre, d. h. einer solchen, deren innerer Durchmesser an beiden Enden, der äussere überall gleich ist. Er kann 4—5 Linien betragen. Man richtet sich nun die Röhre folgendermaassen ein. Erst schneidet man ein 4 bis 5 Zoll langes Stück ab, und schmilzt es an einem Ende zu. Das freie Ende rundet man in der Flamme ab. Die Weite der Röhre nimmt man zu $4\frac{1}{2}$ bis 6 Linien innerem Durchmesser, dass man sie noch mit einem Finger schliessen könne. Man tarirt nun in die Röhre eine bestimmte Menge Wasser, so dass sie zu $\frac{1}{3}$ davon gefüllt werde, notirt das Gewicht, und macht aussen mit einem Diamantsplitter einen horizontalen Strich. Man liest unter dem Niveau ab, weil dieser Punkt sich schärfer markirt, als der an der Röhre aufsteigende Rand. Nun tarirt man noch einmal gerade so viel Wasser hinein wie zuvor, und markirt auch diese Stelle mit dem Diamantstift. Die letzten kleinen Mengen des Wassers nimmt man mit einem Glasstäbchen heraus, oder tröpfelt mit einer Spritzflasche zu. Die Entfernung des ersten Striches von dem zweiten theile man auf einem nebengeklebten Papierstreifen in 10 gleiche Theile, reisse sie mit dem Diamantsplitter auf das Glas und bezeichne sie, von unten anfangend, mit den natürlichen Zahlen von 1 bis 10 (Fig. 28). Der unterste Strich erhält natürlich keine Zahl, da er der Anfangspunkt ist. Diese Röhre stellt man in eine kleine Blechhülse mit Fuss. Man gebraucht sie in der Art, dass man sie bis an den untersten Strich mit Wasser füllt, dann bis an den obersten mit dem zu prüfenden Aether. Nun schüttelt man mit aufgesetztem Finger oder Kork

tüchtig durcheinander. Beim Scheiden der Flüssigkeiten ist die Trennungsfläche unter allen Umständen gestiegen. Sie darf bis an die Ziffer 1 steigen. Steigt

Fig. 28.



Schüttelgläschen zur Aetherprobe.

sie höher, so zeigt dies einen Gehalt an Weingeist an. Aus einem Gemenge von 1 Theil Aether und 3 Theilen Weingeist wird durch Zusatz von gleichviel Wasser noch etwas Aether abgeschieden, bei 4 Theilen Weingeist aber nicht mehr.

Enthält der Aether schweflige Säure, so wird diese schon im Allgemeinen bei der Reaction mit Lackmuspapier als Säure erkannt worden sein, um so mehr, als dann auch immer etwas Schwefelsäure vorhanden ist, die sich noch deutlicher durch ihre Reaction als Säure, und mit Barytsalzen in dem damit geschüttelten Wasser zu erkennen geben wird.

Selbst gut rectificirter Aether, der frisch nicht die geringste Spur irgend einer schwefelhaltigen Verbindung zeigte, giebt, längere Zeit in nicht ganz vollen und weniger gut verstopften Flaschen aufbewahrt, eine schwache Trübung mit Barytsalzen. Wahrscheinlich rührt diese Reaction von der Zersetzung einer kleinen Menge mit übergegangenen äther-schwefelsauren Aetheröls (Weinöls) her. Sie ist in praktischer Beziehung von keiner Bedeutung und hindert nicht die Anwendung des Aethers. Nur wenn der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt augenblicklich beim Zusatze des Barytsalzes entstände und sich absetzte, müsste man den Aether einer Rectification unterwerfen.

Reiner Aether löst $\frac{1}{80}$ Schwefel und $\frac{1}{37}$ Phosphor, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung auf. Von Brom und Jod werden bedeutende Mengen unter Zersetzung aufgenommen. Chlorgas zersetzt den Aether noch kräftiger, bei gewöhnlicher Temperatur schon unter Lichtentwicklung. Wasserleere Schwefelsäure zersetzt den Aether bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur unter verschiedenen, immer sehr verwickelten Erscheinungen, mit Bildung mannigfaltiger Zersetzungsproducte.

Wir haben nun noch auf die Bildungsgeschichte des Aethers überzugehen. Kein Theil der chemischen oder pharmaceutischen Literatur erfreut sich einer so umfassenden Bearbeitung von Seiten der ersten Männer der Wissenschaft, und keiner bietet, ungeachtet derselben, noch so viele dunkle unbegreifliche Punkte dar, wo selbst die sinnreichste Erklärung keine innere Befriedigung verschafft. Ein junger Pharmaceut glaubt schon ein grosses Stück hinter sich zu haben, wenn er »die Aethertheorie« kennt. Allein dies ist keine vollendete und abgemachte Sache, sondern eher die Geschichte eines Kampfes der Ansichten, der bis auf den Augenblick noch fortdauert. Wenn sich auch heute die Mehrzahl der Chemiker für eine bestimmte Ansicht, die der Radicaltheorie, ausspricht, so wird diese von anderen nicht getheilt, und eine entgegengesetzte vertheidigt. Es ist viel leichter, gewisse Schwächen und Inconsequenzen jeder Theorie nachzuweisen, als eine von factischen und analogen Widersprüchen ganz freie aufzustellen.

Für den Unterricht ist es im Allgemeinen zweckmässiger, die wahre und richtige Theorie an die Spitze zu stellen, und die historische Entstehung derselben nachfolgen zu lassen. Bei der Aethertheorie sind wir aber noch nicht in der Lage, eine bestimmte Theorie als die richtige bezeichnen zu können, und müssen deshalb hier von dem eben ausgesprochenen Grundsatz abweichen und den historischen Weg einschlagen.

Die Elementaranalyse, welche von jeder theoretischen Ansicht ganz frei ist, hat nachgewiesen, dass der wasserleere Weingeist nach der Formel $C_4H_6O_2$ zusammengesetzt ist, und also das Atomgewicht 46 hat. In gleicher Art hat sie für den Aether die Formel C_4H_8O mit der Zahl 37 festgestellt. Ueber diese

Thatsache ist unter den Chemikern kein Zweifel. Vergleicht man beide Formeln, so findet man, dass der Weingeist, wenn man ihm ein Atom Wasser abzieht, die Formel des Aethers giebt. Wenn man das Gewicht eines Volums Luft bei 0° R. und 28 Zoll Barometerstand = 1 setzt, so zeigen directe experimentale Bestimmungen, dass unter gleichen Umständen das absolute Gewicht eines Volums Weingeistdampf 1,601, das eines Volums Aetherdampf 2,586, das eines Volums Wasserdampf 0,6201 ist. Auch diese Thatsachen werden nicht angefochten. Addirt man 1 Volum Aetherdampf = 2,586 zu 1 Volum Wasserdampf = 0,6201 so erhält man 3,2061 oder das doppelte Gewicht eines Volums Weingeistdampf. Man schloss daraus, dass der Weingeistdampf aus gleichen Volumen Aether- und Wasserdampf bestehe, die sich ohne Verdichtung vereinigt haben.

Obige Thatsachen sind von Gay-Lussac ermittelt worden, und die daraus gezogene Schlussfolgerung gab dem Geiste ein einfaches, leicht fassliches Bild von dem Zusammenhange der chemischen Mischung dieser drei Stoffe. Nahm man dazu die bekannte grosse Affinität der Schwefelsäure zum Wasser, so schien nichts einleuchtender, als dass die Bildung des Aethers aus Weingeist auf einer blossen Entziehung von Wasser beruhe, und es wurde diese Ansicht bestimmt von Fourcroy und Vauquelin ausgesprochen. Gay-Lussac selbst wollte aber damit nicht andeuten, dass das Wasser schon als fertig gebildet in dem Weingeiste anzunehmen sei, im Gegentheile scheint das Nichtaussprechen einer solchen Ansicht, die so nahe lag, zu beweisen, dass er sie nicht theilte.

Gegen diese Wirkung der Schwefelsäure liessen sich, wenn auch das wahre Sachverhältniss nicht genauer ermittelt wäre, bedeutende Gründe anführen. Die Aetherbildung findet bekanntlich nur bei hoher Temperatur Statt. Dagegen nimmt die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser bei hoher Temperatur ab, indem letzteres durch Kochen von derselben abgeschieden werden kann.

Wenn eine starke Schwefelsäure so weit erhitzt ist, dass sie Wasserdämpfe ausstösst, so müssen wir doch annehmen, dass die Tension des Wasserdampfes die Affinität der Schwefelsäure zu demselben überwiegt. Wie sollte sich nun in demselben Augenblicke Wasser aus den Bestandtheilen anderer Körper bilden können, wo die Schwefelsäure nicht im Stande ist, das vorhandene fertig gebildete bei sich zu halten? Wollte man auch einwenden, dass das noch zu bildende Wasser keine Tension des Dampfes habe, und sie erst annehme, sobald es einmal gebildet sei, so ist immer noch nicht einzusehen, wie die Affinität zu dem sich noch bilden sollenden Körper mit der Temperatur zunehmen, zu dem bereits gebildeten mit der Temperatur abnehmen solle. Ganz dasselbe findet mit der Erklärung der Schwärzung organischer Körper durch Schwefelsäure Statt. Auch diese tritt bei hoher Temperatur am stärksten ein, selbst wenn die Wasserdämpfe in voller Destillation begriffen sind.

Die von Gay-Lussac ermittelten Thatsachen wurden von Dumas und Boullay in einer sehr wichtigen Arbeit, die gleichsam das Vorbild und Muster der neueren umfassenden und gründlichen Untersuchungsweise wurde*), zu einem Systeme vereinigt und einem wesenlosen Bilde Gestalt und Form gegeben. Was Gay-Lussac nur als eine Anschauungsweise aufstellte, wurde von diesen als der innere Zusammenhang der Sache angesprochen. Sie zogen in Erwägung, dass die Zusammensetzung des Aethers (C_4H_5O) gleich sei der des ölbildenden Gases mehr Wasser ($C_4H_4 + HO$), und dass wirklich, wenn man noch mehr Schwefelsäure zum Aethergemenge hinzufüge oder die Temperatur erhöhe, das ölbildende Gas als Endproduct der Zersetzung auftrete. Sie betrachteten demnach das ölbildende Gas, Aetherin, als Grundlage des Aethers, welches mit 1

*) Pogg. Annalen der Physik und Chemie, Bd. 12, 93.

Atom Wasser das erste Hydrat, den Aether, mit 2 Atomen Wasser das zweite Hydrat, den Weingeist, bilde. Man sieht, dass auch diese Betrachtungsweise nichts weiter als ein Bild ist, nur weiter ausgedehnt, als jenes von Gay-Lussac und mit einer anderen Bedeutung aufgestellte. Hält man ferner fest, dass Dumas und Boullay aus der Aehnlichkeit der Verdichtungsverhältnisse des ölbildenden Gases mit dem Ammoniak ersterem eine ähnliche Rolle, wie dem Ammoniak, anweisen, so haben wir Thatsachen genug, das Grundlose dieser Anschauungsweise zu beurtheilen. Erstlich entbehrt das ölbildende Gas jede Aehnlichkeit mit dem Ammoniakgas, als den Gaszustand; es bildet keine Hydrate. Zum anderen ist keine Spur eines Beweises vorhanden, dass der Aether, das sogenannte erste Hydrat des Aetherins, Wasser enthalte, und für das zweite Hydrat, den Weingeist, sind diese Beweise sehr schwach. Wenn Schwefelsäure durch Zersetzung Wasser aus dem Aether und Weingeist bildet, so können wir dieses Wasser ebenso wenig als vorher fertig gebildet ansehen, als wir in der Kleesäure Kohlenoxyd und Kohlensäure, in dem Holze die Essigsäure praexistierend annehmen können. Lassen wir unserer Phantasie diesen Spielraum, dass wir die aus Zersetzung hervorgehenden Stoffe oder die durch Spaltung der Formel möglicher Weise construierbaren Substanzen als Bestandtheile der ursprünglichen Körper ansehen, so wird die organische Chemie zu einem leeren Spiele mit Formeln, was jeder Begründung entbehrt. Auch haben alle Versuche, aus ölbildendem Gase irgend eine der erwähnten Verbindungen darzustellen, ein negatives Resultat gegeben. Ferner, wenn man durch Erhitzen von Weingeist mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure ölbildendes Gas erzeugt, so ist es ein Product der Zersetzung, und es entwickelt sich gleichzeitig schweflige Säure und viele Kohle scheidet sich ab, ein Beweis, dass sich Weingeist und Schwefelsäure bei dieser Operation gänzlich zersetzen. Auch lässt sich das specifische Gewicht des Aethergases aus jedem anderen Kohlenwasserstoffgase von derselben Zusammensetzung, aber verschiedener Dichte, ebenso leicht construiren, indem man an den Volumen- und Verdichtungsverhältnissen, die nicht durch Experimente ermittelt werden können, diejenigen Veränderungen anbringt, welche das neue Gas erfordert. Es ist demnach kein Grund vorhanden, das ölbildende Gas als solches in dem Aether und seinen Verbindungen anzunehmen. Mit mehr Gründen lässt sich die Aethyltheorie unterstützen.

Nach der zuerst von Berzelius ausgesprochenen Ansicht*) besteht der Aether aus einem hypothetischen Radicale, Aethyl, $C_4 H_8$ und Sauerstoff; seine rationelle Formel nach dieser Ansicht ist demnach $C_4 H_8 + O$, während die empirische Formel der Analyse $C_4 H_8 O$ ist. Das Aethyl war bis jetzt im reinen Zustande noch nicht dargestellt worden. Die Gründe für die Annahme seiner Existenz sind analogischer Natur; es lässt sich durch eine Reihe von Verbindungen consequent verfolgen (das thut freilich der Kohlenwasserstoff auch) und die durch seine Annahmen entstehenden Formeln finden mehr Aehnlichkeit in den Verbindungen der unorganischen Natur und haben dadurch eine grössere Wahrscheinlichkeit. Aber auch nur diese; denn es lassen sich andere analogische Schlüsse denselben entgegenstellen, welche eine feste Ueberzeugung erschüttern. Verfolgen wir nun zuerst die Erscheinung der Aetherbildung nach den Ansichten der Aethyltheorie.

Wenn concentrirte Schwefelsäure mit starkem Weingeiste bei gewöhnlicher Temperatur zusammengemischt wird, so geht die Schwefelsäure zum Theil in eine Verbindung über, in der sie ihre gewöhnlichen Eigenschaften, Fällbarkeit durch Barytsalze, bestimmte Krystallform der bekannten Salze, verloren hat. Sie

*) Annalen der Pharmacie, 6, 173.

ist in dieser Verbindung mit einem organischen Körper vereinigt, der ihr in eine Reihe von Salzen folgt, die von den schwefelsauren absolut verschieden sind. Diese eigenthümliche sogenannte gepaarte Säure wurde zuerst von Dabit entdeckt. Dumas und Boullay sahen sie, in ihrer oben erwähnten Abhandlung (Pogg. Ann. 12, 99), als aus Weinöl (Aetherin, ölbildendes Gas, $C_4 H_4$) und Unterschwefelsäure bestehend an. Diese Ansicht wurde jedoch bald von Serullas widerlegt, welcher zu beweisen suchte (Pogg. Ann. 15, 20 und folgd.), dass sie aus gewöhnlicher Schwefelsäure und Aether bestände. Marchand bestätigte diese letzte Ansicht (Pogg. Ann. 32, 454 und folgd.) aus der Analyse der ätherschwefelsauren, früher weinschwefelsauer genannten, Salze. Die Ansicht, dass diese erwähnte Säure die Elemente von einem Atom Aether und zwei Atome Schwefelsäure enthalte, hat jetzt allgemein Annahme gefunden. Die Salze, welche sie bildet, nehmen noch 1 Atom einer anderen Basis auf, um neutral zu werden. Man schliesst daraus, dass ein Atom Schwefelsäure schon von dem vorhandenen Aether gesättigt sei, und ist dadurch hauptsächlich veranlasst, dem Aether basische Eigenschaften beizulegen, und ihn demgemäss als das Oxyd eines Basyls (Aethyl, $C_4 H_5$) zu construiren.

Was die concentrirte Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur thut, wird von einer mit 25 bis 50 Procent Wasser verdünnten erst bei erhöhter Temperatur bewirkt. Man muss demnach annehmen, dass die Affinität der Schwefelsäure mit dem Steigen der Temperatur zunehme.

Bei der Vermischung von Schwefelsäure und Weingeist wird jedoch niemals alle Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure verwandelt; sondern ein grosser Theil derselben bleibt im unverbundenen Zustande und behält seine natürlichen Eigenschaften, wie Fällbarkeit durch Barytsalze und die bekannte Krystallform und Zusammensetzung seiner Salze. Wird dies Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so verdampft so lange, als noch nicht deutliches Sieden eingetreten ist, nur Weingeist.

Das Sieden fängt bei etwa $99,5^\circ R.$ ($124,4^\circ C.$) an, und bei $101^\circ R.$ ($126^\circ C.$) beginnt die Entwicklung von Aether, und nimmt bis zu $112^\circ R.$ ($140^\circ C.$), wo sie am stärksten ist, immer zu. Das Gemenge hat keinen constanten Siedepunkt, sondern derselbe schwankt, je nach der Menge der zugeführten Wärme, im Verhältniss zu der durch die Dämpfe übergehenden. Mit der Aenderung der Temperatur ändert sich auch die Mischung der überdestillirenden Producte und das Verhältniss ihrer Mengen zu einander. Das merkwürdige Factum bleibt aber immer, dass mit dem Aether gleichzeitig Wasser übergeht. Man nimmt also an, dass die Aetherschwefelsäure durch Erhitzung in Aether und Schwefelsäure zerfalle, von welchen der Aether als der flüchtigere Bestandtheil übergehe. Das Wasser, welches mit dem Aether zu Weingeist verbunden war, müsste sich natürlich, wenn es nicht mit überginge, in der durch die Zersetzung der Aetherschwefelsäure frei gewordenen Schwefelsäure lösen, und diese letztere durch Aufnahme von Wasser immer verdünnter werden, bis aller Weingeist zersetzt wäre. Die Erfahrung zeigt aber, dass bei einem guten Gange der Operation Aether und Wasser getrennt, und sich sogleich in Schichten sondernd, übergehen. Dadurch wäre dann die befürchtete Verdünnung der Schwefelsäure gar nicht vorhanden, und die ihres Aethers und Wassers befreite Säure müsste im Stande sein, neue Mengen von Weingeist in Wasser und Aether zu zerlegen. In der That bestätigte auch der Erfolg diese Voraussetzung bis zu einem gewissen Grade, und man gelangte zu der Ansicht, dass eine gegebene Menge Schwefelsäure ins Unendliche hin diese Zerfällung des Weingeistes zu bewirken im Stande sein müsse. Sei es nun, dass dieses richtige Verhältniss von übergehendem Wasser zum Aether nur bei einer bestimmten Temperatur des Siedens, die in der Praxis nicht längere Zeit hindurch beibehalten werden kann, stattfindet, oder

dass gewisse andere Zersetzungen des Weingeistes und der Schwefelsäure nicht vermieden werden können, oder, dass diese Ansicht überhaupt nicht begründet sei, so ist die Erfahrung so weit hinter dieser ins Unendliche gehenden Thätigkeit der Schwefelsäure zurück, dass wir im günstigsten Falle die vier- bis fünffache Menge Weingeist von der im ersten Gemenge enthaltenen Menge Schwefelsäure in Aether und Wasser überzuführen vermögen, selbst wenn wir die reinsten Stoffe anwenden. Noch niemals ist es einem Chemiker gelungen, auch bei fast analytisch genauem Verfahren nur die acht- bis zehnfache Menge Weingeist zu ätherificiren. Immer wurde das Gemenge entweder zu wässerig und es ging Weingeist mit Aether und Wasser über, oder es verdickte und schwärzte sich, wobei die Schwefelsäure zersetzt wurde, schweflige Säure und schwefelsaures Aetheröl überging und zuletzt Kohle sich abschied. Bei constant gehaltenem Siedepunkte verwässert das Gemenge zuletzt unausbleiblich.

Die Aethyltheorie erklärt demnach die Entstehung des Aethers durch die Affinität der Schwefelsäure zu dem im Alkohol stehenden basischen Körper, dem Aethyloxyd oder Aether, und seine Ausscheidung bei der Destillation durch die Annahme, dass diese Verbindung bei einer gewissen hohen Temperatur nicht mehr bestehen könne, und ganz einfach durch die Flüchtigkeit eines Theiles in ihre beiden Bestandtheile zerfalle. Um aber die fortgesetzte Wirkung der Schwefelsäure zu erklären, muss man nothwendig annehmen, dass sich in dem Gemenge die Schwefelsäure wieder mit noch nicht angegriffenem oder neu hinzugeflossenem Weingeiste zu Aetherschwefelsäure umsetze, der nun seinerseits wieder durch die Höhe der Temperatur zersetzt werde. Diese Argumentation dreht sich offenbar im Kreise; denn wenn wir auch, nach der unbezweifelt richtigen Erklärung von Liebig, die gleichzeitige Ausscheidung des Wassers durch Auflösung desselben im Aetherdampfe als genügend begründet ansehen, und demnach keine Verdünnung der Schwefelsäure zu befürchten haben, so ist immer nicht einzusehen, warum sich dieselbe Verbindung in einer wallenden stark bewegten Flüssigkeit an einer Stelle bilden, an der anderen zersetzen solle. Nach der älteren Aetherdestillationsmethode, wo kein Zufluss von Weingeist stattfand und die Aetherbildung doch viele Stunden dauerte, musste die Temperatur des Gemenges in allen Schichten und an allen Stellen dieselbe sein. Wir werden weiter unten sehen, in welcher Art diese Schwierigkeit genügend gehoben wird.

Die gleichzeitige Entwicklung von Aether und Wasserdämpfen hat Liebig sehr glücklich auf physikalischem Gebiete gelöst.

Seiner Ansicht nach dunstet das Wasser in den durch das Sieden gebildeten Aetherdämpfen nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze über die Vermischung von Gasen und Dämpfen ab, und es ist nur nothwendig, dass die Aetherschwefelsäure bei einer etwas niedrigeren Temperatur koche, als die verdünnte Schwefelsäure. Wenn sich gleichzeitig Aetherdämpfe und Wasserdämpfe durch Kochen losreissen, und sich demnach im Augenblicke des Entstehens treffen, so vereinigen sie sich zu Weingeist; wenn aber die Aetherdämpfe bereits Gasform angenommen haben und durch eine heisse wasserhaltige Flüssigkeit steigen, so dunstet in ihnen Wasserdampf so ab, wie sich Wasser in einem permanenten Gase auflöst, indem Aetherdämpfe von 112° R. sich wie ein permanentes Gas zu Wasser verhalten. Liebig nimmt zwar an, dass in dem erhitzten Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist keine Schwefelsäure und Alkohol im freien Zustande vorhanden seien, und dass die Aetherschwefelsäure eine eben so grosse Verwandtschaft zu Wasser habe, wie die Schwefelsäure selbst, die einen ihrer Bestandtheile ausmacht. Für die Abwesenheit des Weingeistes führt er den Beweis an, dass Chlorgas, durch das Gemenge geleitet, keine Salzsäure bilde, was allerdings bei Gegenwart von Weingeist geschehen müsse, während die ätherschwefelsauren Verbindungen davon keine Veränderungen erlitten. Dass keine freie Schwefel-

säure in dem Gemenge wäre, lässt sich mit weniger Sicherheit behaupten; denn reine, aus ätherschwefelsaurem Baryt durch Fällen dargestellte Aetherschwefelsäure giebt keinen Niederschlag mit Baryt- und Bleisalzen, während jedes Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist dies nach jeder Behandlung noch thut. Da also freie Schwefelsäure auf jeden Fall in diesem Gemenge ist, so ist auch anzunehmen, dass sie vermöge ihrer grossen Affinität zum Wasser sich desselben bemächtige, und zwar vorzugsweise, indem die Säure jedenfalls das Wasser mit grösserer Kraft bindet, als die Aetherschwefelsäure, die eine schon zum Theil gesättigte Schwefelsäure enthält, und die sich auch, durch Ausfällung aus ätherschwefelsaurem Baryt oder Bleioxyd dargestellt, unter der Luftpumpe mit gemeiner Schwefelsäure concentriren lässt, wobei das Wasser durch Verdunstung von der Aetherschwefelsäure zu der Schwefelsäure übergeht, diese letztere also unbedingt grössere Verwandtschaft dazu haben muss. Das Wesentliche dieser Erklärungsart besteht also in der Vermeidung des gleichzeitigen *status nascens* von Aether und Wasser. Sobald der Aether einmal Gasform angenommen hat, so kann er sich nicht mehr mit Wasser verbinden; nehmen aber beide zugleich Gasform an, so vereinigen sie sich zu Weingeist. So lange die verdünnte Schwefelsäure einen höheren Siedpunkt hat, als die vorhandene Aetherschwefelsäure, wird sich Aether entwickeln und darin Wasser abdunsten; sobald aber beide gleichzeitig kochen, wird starker Weingeist übergehen, und sobald die verdünnte Schwefelsäure früher als die Aetherschwefelsäure kocht, wird ein verdünnter Weingeist übergehen. Diese letztere Zersetzung kann um so leichter stattfinden, als die Aetherschwefelsäure sich allein schon zur Zersetzung neigt und, in der Kälte längere Zeit aufbewahrt, in Weingeist und Schwefelsäure zerfällt. Die Bildung der Aetherdämpfe kann offenbar, wie das Sieden überhaupt, nur am Boden des Gefässes, d. h. an derjenigen Stelle stattfinden, wo die Wärme hinzutritt; die Sättigung der Aetherdämpfe mit Wasser kann nur beim Durchstreichen der übrigen Flüssigkeit geschehen, und es müsste demnach einen Unterschied machen, ob das Aethergemenge in einer sehr flachen oder höheren Schicht vorhanden wäre. Im ersteren Falle könnten die Aetherdämpfe möglicher Weise geringere Mengen Wasser enthalten, als im letzteren.

Das ist das Wesentlichste von dem jetzigen Zustande der Ansichten über die Aetherbildung und dessen Abscheidung. Wir dürfen uns nicht verhehlen, dass die Aethyltheorie noch grosse Zweifel unbeantwortet lässt. Wenn die Aethyltheorie diese ganze Reihe von Verbindungen in das Gebiet der unorganischen Chemie hinüberführt und sie nach den Ansichten der Binärtheorie construirt, so ist nicht zu läugnen, dass hierdurch vielen Erscheinungen grosse Gewalt geschieht.

Wenn das Aethyloxyd, wie sein Name andeutet, basische Eigenschaften haben soll, so muss seine Grundlage ein Basyl sein. Die basischen Eigenschaften des Aethyloxyds lassen sich aber in keiner Art direct nachweisen; es reagirt weder alkalisch, noch seine Lösung in Wasser, noch seine chemische Verbindung mit Wasser. Gegenwart von Wasser deckt aber in keinem uns bis jetzt bekannten Falle die alkalischen oder sauren Eigenschaften zu, sondern meistens werden sie erst dadurch wahrnehmbar. Das Aethyloxyd zeigt auch für sich allein keine Art von Verwandtschaft zu Säuren. Nur wenige, und zwar die allerstärksten, sind im Stande, es aus seiner sogenannten Verbindung mit Wasser, dem Weingeist, loszureissen, und damit eine saure Verbindung darzustellen. Sehr auffallend ist, dass gerade diese starken Säuren keine neutrale Verbindung mit dem Aethyloxyde, sondern zu zwei Atomen in demselben eingehen. So Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure. Man betrachtet diese Säuren als aus Aether und, um nur eine zu nennen, aus Schwefelsäure bestehend. Die Analyse hat unzweifelhaft nachgewiesen, dass man diese beiden Körper aus der empirischen Formel construiren könne, und die Erfahrung hat gezeigt, dass diese gepaarte Säure unter

gewissen Verhältnissen in Aether und Schwefelsäure zerfällt. Allein dadurch sind wir noch nicht berechtigt, die Schwefelsäure und den Aether als Bestandtheile anzunehmen.

In der Aetherschwefelsäure hat die Schwefelsäure alle Eigenschaften ihres freien Zustandes und ihrer salzartigen Verbindungen eingeübt; sie wird weder von Baryt- noch Bleisalzen gefällt, und giebt mit Basen anders geformte Salze. Offenbar sind die beiden Atome der Schwefelsäure, welche in der Aetherschwefelsäure vorhanden sein sollen, in ganz gleicher Art in derselben enthalten; denn keines wird von Barytsalzen gefällt. Wenn nun die Aetherschwefelsäure im Sinne der unorganischen Verbindungen eine saure Verbindung sein soll, so müsste doch wenigstens das zweite Atom seine eigenthümlichen Reactionen nicht verloren haben. Allein es hat sie vollkommen eingeübt, beide Atome sind ganz gleich darin enthalten.

Die saure Verbindung, welche zwei Atome Schwefelsäure enthält, nimmt noch ein Atom einer anderen Basis auf, um eine neutrale Verbindung zu geben. Dies ist der grösste und fast einzige Beweis der Basicität des Aethyloxyds, wenn es überhaupt gelingt, die Gegenwart von Schwefelsäure darin nachzuweisen. Allein die ätherschwefelsauren neutralen Salze haben nicht die geringste Aehnlichkeit mit schwefelsauren Doppelsalzen aus zwei Basen, und es ist demnach der Vergleich mit diesen unorganischen Stoffen sehr gezwungen. Auf keinen Fall ist die Schwefelsäure darin so, wie in den gemeinen schwefelsauren Salzen, enthalten. Man könnte eher behaupten, Aether und Schwefelsäure seien Zersetzungsproducte, aber keine Bestandtheile der Aetherschwefelsäure, und sich deshalb auf gewichtige Analogien aus der unorganischen Natur stützen. In den unterschwefelsauren Salzen nehmen wir mit Recht keine Schwefelsäure als präexistirend an, und doch entsteht sie bei Erhitzung, bei zu grosser Concentration daraus, und zwar mit sehr grosser Aehnlichkeit mit der Aetherschwefelsäure. Ungeachtet nun durch Zusatz starker Säure, durch zu starke Erwärmung augenblicklich eine Zerfällung der Unterschwefelsäure in schweflige und Schwefelsäure stattfindet, so nehmen wir diese beiden Säuren darin nicht als präexistirend an, ebenso wenig als wir in der Kleesäure Kohlenoxyd und Kohlensäure, in der Essigsäure Aceton und Kohlensäure subsumiren. Es ist demnach wahrscheinlich richtiger, unter dem Namen Aetherschwefelsäure nicht verstehen zu wollen, als sei die Säure aus diesen Substanzen zusammengesetzt, sondern nur als zerfalle sie in den meisten Fällen in dieselben.

Das Aethyloxyd geht durch Behandlung der Aetherschwefelsäure mit den entsprechenden Salzen, mit einer Menge von Säuren, namentlich allen organischen, sogenannte neutrale Verbindungen ein. Der Essigäther, Ameisenäther, Kleeäther, Weinäther, Talsäureäther sind Beispiele davon. Von allen diesen Aethern ist die saure Verbindung, welche der gemeinen Aetherschwefelsäure entspräche, unbekannt, umgekehrt wie bei den starken Säuren die neutrale unbekannt ist.

Von keiner Säure sind beide Verbindungen gekannt. Die obengenannten neutralen Verbindungen schwacher Säuren mit Aethyloxyd, die zusammengesetzten Aether, bestehen der Analyse nach aus den Elementen des Aethers und der wasserfreien Säure. Allein die Gegenwart der Säure überhaupt lässt sich auf dem gemein chemischen Wege nicht nachweisen. Im Weinsäureäther lässt sich durch Zusatz solcher Salze, die mit Weinsäure unlösliche Verbindungen eingehen, keine Weinsäure nachweisen; aus dem Essigäther wird durch Destillation mit Schwefelsäure keine Essigsäure in Freiheit gesetzt. Diese Aether sind demnach keine Salze im gewöhnlichen Sinne, worin unter allen Umständen die Säuren durch gewisse Reactionen erkannt werden können. Ferner hat das doppelt-schwefelsaure Aethyloxyd (die Aetherschwefelsäure) durchaus keine Aehnlichkeit

mit den neutralen Verbindungen des Aethyloxyds, und verhält sich nicht dazu, wie ein saures Salz zu einem neutralen. Sättigt man die Aetherschwefelsäure mit einer Basis, so entsteht ein neutrales Salz, worin die organische Verbindung (hyp. Aether) festgehalten und durch keinen Ueberschuss der Basis der Aether als solcher oder als Weingeist abgeschieden wird. Auch bleibt die Schwefelsäure ganz und gar in dem durch Baryt- und Bleisalze nicht fällbaren Zustande. Behandelt man dagegen die zusammengesetzten Aether der schwachen Säuren mit Alkali, so tritt die Säure sogleich in den gemeinen chemischen Zustand über und vereinigt sich ausschliesslich mit dem Alkali, indem der Aether in Verbindung mit den Elementen des Wassers als Weingeist in Freiheit gesetzt wird. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass wir die beiden Reihen von Verbindungen nicht wie neutrale und saure Salze derselben Basis ansehen können. Die zusammengesetzten Aether haben durch ihr Verhalten zu Alkalien eine grosse Aehnlichkeit mit den Amididen, mit welchen sie auch Poggendorff (dessen Annalen, 37, 75) vergleicht. Im Oxamid lässt sich ohne vorangehende Zersetzung ebenso wenig Oxalsäure im Oxaläther, als auch Essigsäure im Essigäther nachweisen. Behandelt man beide mit Alkalien, so erhält man gemeines oxalsaures und essigsaures Kali mit allen ihnen zukommenden Eigenschaften. Zieht man von 1 Atom Kleesäure ($C_2 O_4$) und 1 Atom Weingeist ($C_4 H_6 O_2$) 1 Atom Wasser ab, so erhält man $C_2 O_2 + C_4 H_6 O_2$, welche Formel sich aus der Analyse des Oxaläthers construiren lässt, statt der gewöhnlich angenommenen $C_2 O_3 + C_4 H_6 O$; nur hat die erste Formel den Vortheil für sich, dass sie keine Kleesäure enthält, die auch der Versuch nicht nachweist. Dagegen enthält sie, wie das Oxamid, zwei unbekannte hypothetische Körper, nämlich $C_2 O_2$, worunter wir nicht gerade Kohlenoxyd verstehen können, und $C_4 H_6 O_2$, welcher Körper dem ebenfalls unbekannten Amid entspricht.

Das hypothetische Basyl des Aethers, das Aethyl, geht mit den Salzbildern bestimmte Verbindungen ein, Chloräthyl, Bromäthyl, Cyaniäthyl, in denen man ebenfalls das Chlor auf gewöhnliche Weise nicht erkennen kann. Das Chloräthyl giebt mit Silbersalzen keinen Niederschlag von Chlorsilber, und entwickelt mit wässriger Schwefelsäure keine Chlorwasserstoffsäure. Wir würden daraus schliessen können, dass das Chlor im Chloräthyl ganz anders vorhanden ist, als im Chlorkalium oder Kochsalze. Auch die unorganische Chemie liefert uns Beispiele dieser Art. Im chlorsauren Kali, im Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorkohlenstoff können wir das Chlor ebenfalls nicht durch Silbersalze oder Destillation mit Schwefelsäure nachweisen. Wir suchen den Grund davon in der sehr verschiedenen Natur des Sauerstoffs, Schwefels, Phosphors und Kohlenstoffs, von jener des Kaliums, Natriums, Eisens. Weil das Chlor nicht mit Basylen in der Chlorsäure, dem Chlorschwefel, dem Chlorphosphor verbunden ist, darum hat es auch andere chemische Eigenschaften, als wenn es an Kalium und Eisen gebunden wäre und in homologer Verbindung an Silber übergehen könnte. Dem Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff schreiben wir keine basischen Eigenschaften zu, und wir sind veranlasst, sie auch dem Aethyl abzusprechen, da die Chlorverbindungen ein so ähnliches Verhalten zeigen.

Die von Pelouze entdeckten ätherphosphorsauren Salze enthalten nur 1 Atom Säure auf 2 Atom Basis. Sie sind darin wesentlich von den ätherschwefelsauren verschieden. Da in den ätherphosphorsauren Salzen die Säure schon ganz von der Basis gesättigt ist, so bleibt dem Aethyloxyde keine Stelle übrig, als Basis zu wirken, und wir sehen hierin auch keinen Grund, demselben basische Eigenschaften zuzuschreiben.

Die Aethyltheorie sieht den Weingeist als das Hydrat des Aethyloxydes an. Es lässt sich aber darin ebenso wenig Wasser nachweisen, als Essigsäure im

Essigäther. Nur durch Zersetzung kann sich Wasser bilden. Choralcium, Aetzkalk, Aetzbaryt entzieht dem Alkohol kein Wasser, Aether nimmt kein Wasser zu Weingeist auf.

Diese Auseinandersetzungen genügen wohl, um zu zeigen, dass die Aethyltheorie grosse Zweifel gegen sich erheben lässt, die selbst durch die sinnreichsten Erklärungen nicht gehoben werden können. Sie ist gleichsam eine Formel, um mit wenigen Zeichen die Resultate der Elementaranalyse im Gedächtnisse reproduciren zu können, und eine Reihe von Verbindungen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte conventionell zu betrachten und zu benennen. Dagegen kann sie nicht in Anspruch nehmen, als der richtige Ausdruck der inneren Zusammensetzung angesehen zu werden, da sie mit den Thatfachen der unorganischen Chemie, aus der doch die Formeln der Binärzusammensetzung entnommen sind, in einem zu grellen Widerspruche steht. Ueber die wahre Elementarzusammensetzung aller dieser Verbindungen können wir uns durch die vorhandenen Analysen als genügend unterrichtet ansehen. Ueber den inneren Zusammenhang der Elemente, über die Art und Weise, wie wir sie unter sich zu näheren Bestandtheilen zusammenstellen sollen, fehlt es uns fast an jedem Haltpunkte. Die Eigenschaften der Körper hängen ebenso wohl von der Natur ihrer Elemente, als von der Art und Weise, wie ihre Verbindung zu Stande gekommen ist, ab. Die Elemente büssen durch Verbindungen mit anderen Elementen einen Theil ihrer natürlichen chemischen und physischen Eigenschaften ein. Verbindet sich Kohlenstoff mit Sauerstoff, so verliert der Kohlenstoff seine Brennbarkeit ganz oder theilweise, der Sauerstoff seine Flüchtigkeit zum Theil. Die Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff sind namentlich sehr mannigfaltig. Bei ganz gleicher Zusammensetzung haben sie ganz verschiedene Eigenschaften. Bei der trockenen Destillation der Steinkohle, des Harzes, des Cautschuks entstehen mannigfaltige Gemenge von Kohlenwasserstoffen, von dem nicht compressibeln ölbildenden Gase an, durch diejenigen Verbindungen, welche schon bei 10 Grad unter Null kochen, bis zu denen, deren Siedepunkt nahe an dem des Quecksilbers steht. Sie entstehen zu gleicher Zeit an den ungleich heissen Stellen der Retorte. Wärme geht als physische Eigenschaft in die Körper über, erniedrigt ihren Siedepunkt und vermehrt constant ihr Volum. Gewisse Gase werden, ohne Zersetzung zu erleiden, wenn man sie durch glühende Röhren leitet, zum doppelten Volum ausgedehnt. Sie sind expansibeler, flüchtiger geworden und ihre Elementarzusammensetzung ist unverändert geblieben. Natürlich schweigt auch die Elementaranalyse von dieser Beziehung, die bis jetzt ganz übersehen wurde.

Ist es nicht denkbar, dass der Aether ebenfalls durch Einwirkung der Wärme erst entstehen könne, und dass er bei einer gewissen Temperatur erst eine solche Menge Wärme in sich aufnehmen könne, die ihm nun constant als die Eigenschaft der Flüchtigkeit inhäriert. In der That erstaunt man über das ungeheure Feuer, was bei der Aetherbereitung gebraucht wird, im Verhältnisse zu der kleinen Menge Wärme, die zur blossen Destillation des Aethers, wenn er schon gebildet wäre, und des Wassers erforderlich ist. Wo kommt die Wärme hin, die während der Destillation aus der fast rothglühenden Capelle in die bleierne Retorte dringt? Sie wird dauernd vom Aether als eine neue physikalische Eigenschaft, als Flüchtigkeit, niederer Siedepunkt aufgenommen. Es bildet sich auch wirklich kein Aether bei niederer Temperatur. Wenn die Aetherschwefelsäure keine Schwefelsäure enthält, was die Reactionen anzeigen, so kann sie auch keinen Aether enthalten. Sie ist eine Verbindung von uns unbekannter Constitution, aus der sich durch Erhitzen auf der einen Seite die unorganisch-chemische Schwefelsäure, auf der anderen der Aether als Zersetzungsproducte abscheiden. Wollte man einwenden, wie man denn auf eine andere zweckmässige

gere Weise die empirische Formel der Aetherschwefelsäure ($S_2 C_4 H_5 O_7$) spalten könne, als in 2 Atome Schwefelsäure und 1 Atom Aether, so frage ich dagegen, wie man die empirische Formel des Sulfammons ($S HN_3 O_3$) besser spalten könne, als in Schwefelsäure und Ammoniak, und doch ist keines von beiden darin. Schwefelsäure ist derjenige Körper, der mit Baryt Schwerspath bildet, und es kann nicht zugegeben werden, dass Körper, welche mit Barytsalzen nicht den bekannten Niederschlag von schwefelsaurem Baryt geben, wirklich Schwefelsäure enthalten. Man könnte sie geheime schwefelsaure Salze nennen, aber nicht wirkliche. Das Sulfammon thut dies aber nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, und der Uebergang des uns unbekannten Körpers in gemeine Schwefelsäure giebt sich durch die immer fortschreitende Fällung von Schwerspath zu erkennen. Wir nehmen also mit Recht an, dass vor dieser Fällung die Schwefelsäure noch gar nicht vorhanden war. In gleicher Art giebt es mit Platinchlorid einen weit unbedeutenderen Niederschlag, als seinem Gehalte an Ammoniak entspricht.

Es sind zwar schon verschiedene Hypothesen über die Zusammensetzung dieses Körpers aufgestellt worden, oder richtiger gesagt, Constructionen einer rationellen Formel aus der empirischen, aber keine hat bis jetzt nur einen Schein eines Beweises für sich. Das scheint sicher zu sein, dass das Sulfammon ebenso wenig ein Salz ist, als der Essigäther und das Chloräthyl.

Die Wichtigkeit der Wärme bei der Aetherbereitung wird am schönsten durch den interessanten Versuch Graham's*), worin Aether ohne alle Verdampfung in zugeschmolzenen Röhren gebildet wird, bewiesen. Er vermischte allmählig, ohne eine beträchtliche Temperaturerhöhung zu veranlassen, 1 Volum Schwefelsäurehydrat und 4 Volumina Weingeist. Die Mischung wurde in einer Glasröhre von 1 Zoll Durchmesser und $6\frac{1}{2}$ Zoll Länge eingeschmolzen, so dass sie 5,2 Zoll der Länge einnahm, und das Uebrige leer blieb, um für die Ausdehnung Raum zu haben. Die Röhre wurde in einem starken verschlossenen Kessel mit Wasser eine Stunde lang einer Temperatur von $112-142^\circ R.$ ($140-178^\circ C.$) ausgesetzt. Es trat keine Schwärzung ein; die Flüssigkeit nahm beim Abkühlen einen etwas grösseren Raum wie vorher (5,25 Zoll) ein, und zeigte zwei Schichten, deren obere 1,75 Zoll, die untere 3,5 Zoll Länge der Röhre einnahm. Die obere Schicht war vollkommen klar und farblos und bestand, wie sich bei dem Oeffnen der Röhre zeigte, aus Aether, der so frei von schwefliger Säure war, dass er die gelbe Farbe eines Tropfens von saurem chromsaurem Kali nicht veränderte. Die untere Schicht war gelb, aber vollkommen durchsichtig. Sie enthielt etwas Aether, bestand aber wesentlich aus einem Gemenge von Alkohol, Wasser und Schwefelsäure. Sie enthielt kaum eine Spur von Aetherschwefelsäure.

Bei einem Verhältniss von 1 Volum Schwefelsäure und 2 Volum Weingeist und gleicher Behandlung zeigte sich nur eine dünne Schichte Aether; die Säure war dunkelroth im durchscheinenden und erdbraun im reflectirten Lichte.

Bei einem noch kleineren Verhältniss von Weingeist, zu gleichen Raumtheilen, wurde gar kein abgeschiedener Aether mehr erhalten, dagegen war die Säure schwarz und undurchsichtig geworden.

Bei mehr Weingeist, bis zu 8 Volum, hatte sich verhältnissmässig noch mehr Aether abgeschieden. Beide Flüssigkeiten waren farblos geblieben.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Aetherbildung durchaus von der Einwirkung der Wärme abhängt, dass die Destillation und Verdampfung dabei ganz unwesentlich ist. Durch die Wärme verändert sich die Lage der Affinitäten Aether tritt aus dem Gemenge aus, und kann sich unter keinen

*) Annal. d. Pharm. 75, 108.

Umständen wieder mit dem Wasser vereinigen, so wie er auch im reinen Zustande keine chemische Beziehung zum Wasser zeigt.

An dieser Stelle könnten wir noch einige Verbindungen berühren, welche interessante Seiten der Chemie füllen, nämlich die Aethion-, Isäthion- und Althionsäure. Da aber hier sogar über die Elementarzusammensetzung Zweifel obwalten, diese neuen Säuren auch eben kein Licht über die Aetherbildung verbreiten, vielmehr den Lernenden verwirren und unsicher machen könnten, so sind sie bis hierhin absichtlich nicht berührt und den Lehrbüchern der organischen Chemie überlassen geblieben. Es sei nur erwähnt, dass die Aethionsäure durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreien Alkohol erzeugt wird; die Isäthionsäure durch Verdünnung der Aethionsäure mit Wasser und Sättigung mit kohlensaurem Baryt, wodurch ein nicht krystallisirbares Barytsalz erhalten wird, welches getrocknet in Weingeist unlöslich ist. Beide Säuren sind von Magnus entdeckt worden. Die Althionsäure soll aus dem bis 136° R. erhitzten Aethergemische nach dem Erkalten und Sättigen mit Baryt dargestellt werden können. Sie ist von Regnault entdeckt worden. Alle diese Modificationen zeigen noch mehr, wie aus veränderten Umständen bei der Bildung aus denselben Stoffen ganz verschiedene Körper entstehen können. Ein ähnliches Bewandniss hat es auch mit dem Weinöl, einem Körper, der früher bei der Theorie der Aetherbildung eine so grosse Rolle gespielt hat. Gegen Ende der Aetherdestillation geht eine schwere ölarartige Flüssigkeit über, während sich gleichzeitig schweflige Säure und ölbildendes Gas entwickeln. Kleine Mengen bilden sich schon in den früheren Perioden der Destillation und theilen dem Aether den sehr unangenehmen Geruch mit, welchen er immer besitzt. In viel grösserer Menge erhält man das Weinöl durch trockene Destillation von vollkommen trockenen ätherschwefelsauren Salzen mit einem gleichen Gewichte frisch gebrannten Kalkes. Das Weinöl ist eine dickflüssige, farblose Flüssigkeit von 1,135 specif. Gewichte, aromatischem Geruche und Geschmacke und sehr hohem Siedepunkte. Nach der Analyse von Serullas besteht es aus Aetherschwefelsäure und Aetherol, einem flüssigen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases ($C_4 H_6$) und nach der Art seiner Entstehung als Atom zu $C_4 H_6$ angesetzt.

Erwärmt man das rohe Weinöl (ätherschwefelsaure Aetherol) mit Wasser oder wässerigen Alkalien, so löst sich Aetherschwefelsäure auf, und reines Aetherol, süßes Weinöl, scheidet sich als ein öltiger Körper ab. Das Weinöl ist nur ein anderes Zersetzungsproduct der Aetherschwefelsäure, und entsteht bei höherer Temperatur des Gemenges. Es hat mit der Bildung des Aethers Nichts zu schaffen. Seine gleiche Zusammensetzung mit dem ölbildenden Gase hat ihm bei der Aetherintheorie grosse Wichtigkeit gegeben, und man glaubte sogar eine Zeit lang, darin den Schlüssel aller Umwandlungen und Vorgänge zu finden.

Es sei mir nun erlaubt, meine eignen Ansichten über die Bildungsgeschichte des Aethers im Zusammenhange darzulegen.

Wenn 2 Atome Schwefelsäure ($S_2 O_6$) mit 1 Atom Weingeist ($C_4 H_6 O_2$) zusammenkommen, so tritt, vermöge der Affinität des Sauerstoffs der Säure zum Wasserstoff des Weingeistes, eine wechselseitige Zersetzung ein. 1 Atom Sauerstoff der Säure tritt mit einem Atom Wasserstoff des Weingeistes zu Wasser zusammen, und die Reste beider Substanzen vereinigen sich zu einer neuen Säure.

Aus $C_4 H_6 O_2$ und $S_2 O_6$ entsteht $C_4 H_5 O_2$ und $S_2 O_5$ und ein Atom Wasser. Diese Bildung hat die grösste Aehnlichkeit mit der Entstehung der Amide. Man erkennt in der neuen Verbindung die Formel der Unterschwefelsäure und die eines neuen Körpers $C_4 H_5 O_2$, der keinen Namen hat. Es ist Weingeist weniger 1 Atom Wasserstoff. Diese Verbindung lässt sich ebenso wenig darstellen, wie die Bestandtheile der Amide überhaupt, die zwar durch

Zersetzung in uns bekannte Stoffe verwandelt, aber nicht in ihre Bestandtheile zerlegt werden können. Die Nichtdarstellbarkeit dieses Körpers allein ist übrigens kein Grund gegen die Annahme seiner Existenz, denn er theilt sie mit dem Aethyl, dem Benzoyl und überhaupt allen Radicalen, die höchst wahrscheinlich gar nicht dargestellt werden können. Da ich jedoch im Verlaufe dieser Auseinandersetzung diesen Körper öfters nennen muss, so will ich ihm Behufs der Kürze, ohne Präjudiz, den Namen Aldid geben, der entfernt, nach der gleichartigen Entstehung, an Aldehyd erinnert. Die in dieser Verbindung vorhandene Säure ist $S_2 O_5$. Hiermit soll gerade nicht behauptet werden, dass es Unterschwefelsäure sei, obschon dafür die bedeutendsten Analogien vorliegen. Alle unterschwefelsauren Salze sind in Wasser löslich, wie die der Aldidunterschwefelsäure. Beim Concentriren beider Säuren tritt unter ganz gleichen Erscheinungen gemeine Schwefelsäure auf. Können beide Säuren bei einer Zersetzung noch 1 Atom Sauerstoff annehmen, so bilden sich 2 Atome gemeine Schwefelsäure.

Die Salze beider Säuren nehmen auf $S_2 O_5$ nur 1 Atom Basis zur Bildung eines neutralen Salzes auf. Werden die neutralen Salze durch oxydirende Körper zerstört, so entstehen doppelt schwefelsaure Salze. In den aldidunterschwefelsauren Salzen lässt sich die Gegenwart der Unterschwefelsäure aus dem Grunde durch gewöhnliche Reaction nicht nachweisen, weil nach der Zersetzung durch Hitze das Aldid, unter Verwandlung in Aether, 1 Atom Sauerstoff abgibt, durch oxydirende Körper aber überhaupt nur 2 Atome Schwefelsäure entstehen können. Die Bildung der Aldidunterschwefelsäure gründet sich auf folgende Affinitäten; erstens die mit der Höhe der Temperatur zunehmende Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff, zweitens die Affinität der freien Schwefelsäure zu dem gebildeten Wasser, und drittens die Affinität der Unterschwefelsäure, oder was sie sonst ist, zu der Aldidverbindung. So lange entweder kein Wasser vorhanden ist, oder dasselbe durch Schwefelsäure gebunden bleibt, hält sich die neue Verbindung unverändert; wird hingegen Wasser zugesetzt, oder die freie Schwefelsäure durch Basen gesättigt, so zerlegt die Aldidunterschwefelsäure wieder 1 Atom Wasser und zerfällt in Weingeist und gemeine Schwefelsäure. Diese Erklärung giebt Rechenschaft davon, warum die Aetherschwefelsäure keine Reaction mit Barytsalzen hervorbringt, weil sie nämlich keine Schwefelsäure enthält; sie erklärt, warum verdünnte Schwefelsäure bei hoher Temperatur gleich der concentrirten bei niedriger wirkt, nämlich vermöge der mit der Temperatur wachsenden Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff, während die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu Wasser und Aethyloxyd mit steigender Temperatur abnimmt.

Die Ausscheidung des Aethers aus der Aldidunterschwefelsäure lässt sich auf folgende Art erklären. Wenn diese Säure stärker erhitzt wird, so geht 1 Atom Sauerstoff von dem Aldid zu der Unterschwefelsäure und bildet damit 2 Atome Schwefelsäure. Aldid, weniger 1 Atom Sauerstoff oder Aether, verbindet sich mit viel Wärme zu einem neuen sehr flüchtigen Körper ($C_4 H_5 O_2 + S_2 O_5 = C_4 H_5 O + S_2 O_6$). Es sind also hier zwei wirkende Ursachen, nämlich erstens die Verwandtschaft der Unterschwefelsäure, sich mit einem Atom Sauerstoff zu Schwefelsäure zu verbinden, und die Flüchtigkeit des neuen Körpers, nachdem er 1 Atom Sauerstoff verloren und sich mit Wärme physisch vereinigt hat. Auch die unterschwefelsauren Salze zersetzen sich mit sauerstoffhaltigen Körpern bei höherer Temperatur in Schwefelsäure, indem der andere Körper reducirt wird. Die Bildung des Aethers ist nach dieser Ansicht mit einer wirklichen Zersetzung begleitet, und nicht, wie nach der Aethyltheorie, ein blosses Zerfallen in die Bestandtheile. Damit erklärt sich denn auch, nach unserer Ansicht, das augenblickliche Auftreten der Reaction auf Schwefelsäure, sobald die Zersetzung

begonnen hat. Diese Zersetzung kann nur an der Stelle des Apparates vor sich gehen, wo die Wärme in denselben eintritt, also am Boden. Der gebildete Aether, dem wir keine basischen Eigenschaften zuschreiben, steht in keiner Beziehung zur Schwefelsäure und kann sie demnach frei durchdringen. Die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure bildet in dem übrigen Theile der Retorte durch Einwirkung auf neuen Weingeist von neuem Aldidunterschwefelsäure, die ihrer Seits auch zur Zersetzung gelangt, wenn sie an den Boden der Retorte kommt. Es wird Niemand der bedeutende Unterschied in dieser Erklärungsweise mit jener der Aethyltheorie entgehen. Die Aethyltheorie lässt Aetherschwefelsäure durch Wärme in Aether und Schwefelsäure zerfallen, und in derselben Temperatur auch wieder entstehen. Sie erklärt nicht, warum der einmal gebildete Aether, dem sie die Eigenschaft eines Oxydes beilegt, sich unter keiner Bedingung mehr mit der Schwefelsäure verbinde; sie erklärt nicht, warum Bildung und Zersetzung bei derselben Temperatur stattfinden können. Unsere Ansicht hebt alle diese Schwierigkeiten. Sie findet den Grund der Zersetzung in dem Spiele der Affinitäten und der Einwirkung der Wärme, sie erklärt das Auftreten der Schwefelsäure im freien Zustande durch die stattgefundene Zersetzung der Unterschwefelsäure in Schwefelsäure. Der Aether kann als Zersetzungsproduct aus dieser Operation nicht mehr rückwärts auf die Schwefelsäure wirken. Er ist ein neu entstandener Körper wie die Schwefelsäure; diese kann dagegen durch Weingeist von neuem zu Unterschwefelsäure reducirt werden, bis die neue Verbindung am Boden auch die zweite Zersetzung erleidet. Es finden also in der Flüssigkeit zwei ganz verschiedene Reactionen Statt; durch die blosse Erwärmung entsteht Aldidunterschwefelsäure, indem Weingeist 1 Atom Wasserstoff verliert, durch Erhitzung, unter Zuführung viel freier Wärme, verliert diese Verbindung noch 1 Atom Sauerstoff und geht in Aether über, der entweicht. Es ist einleuchtend, warum Aether ohne viel freie Wärme sich nicht bilden kann. Er bedarf dieser Wärme, um seinen niederen Siedepunkt und seine physikalischen Eigenschaften anzunehmen, er würde in jeder Flüssigkeit über 28° R., die ihn nicht mit chemischen Kräften bindet, Sieden veranlassen, wenn er entstände; allein die Affinität der Unterschwefelsäure zu Sauerstoff ist erst bei höheren Temperaturen kräftig genug, um der Verbindung Aldid noch Sauerstoff zu entziehen. Die Aetherbildung steht auch mit der Stärke des Feuers in einer nahen Beziehung, und die Menge des Productes ist proportional dieser Grösse.

Bei sehr hoher Temperatur ändert sich noch einmal das Spiel der Affinitäten, in welcher Art, kann man nicht bestimmt angeben, da die relativen Mengen der Zersetzungsproducte unbekannt sind. Sicher ist aber, dass die Entwicklung von ölbildendem Gase nicht allein auf der wasseranziehenden Kraft der Schwefelsäure beruht, und dass diese immer mit zersetzt wird; sei es nun, dass die Unterschwefelsäure noch 1 Atom Sauerstoff abgibt, oder dass sie sich in schweflige und Schwefelsäure spaltet. Die Sache lässt sich auf verschiedene Weise erklären. Aether, durch glühende Röhren geleitet, giebt Wasser und ölbildendes Gas unter den Zersetzungsproducten. Noch einmal ist Wärme in den Aether eingebracht und hat aus einer flüchtigen Flüssigkeit ein permanentes Gas erzeugt. Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird das Wasser von derselben im Aether gebildet und entzogen, und die damit verbundene Unterschwefelsäure zerfällt in ihre Bestandtheile. Die Bildung der neutralen Aetherarten mit organischen Säuren erklärt sich ebenso consequent. Wenige derselben entstehen direct durch Einwirkung der Säure auf absoluten Alkohol, wie z. B. Essigäther. Dabei tritt 1 Atom Sauerstoff der Säure mit einem Atom Wasserstoff des Alkohols zu Wasser zusammen und aus der Verbindung aus. Für Essigsäure ist $C_4 H_5 O_2 + C_4 H_3 O_3 = C_4 H_5 O_2 + C_4 H_3 O_2 + H_2 O$, der Essigäther verhält sich zu Essigsäure und Weingeist, wie Oxamid zu kleeau-

rem Ammoniak. Behandelt man Oxamid mit Wasser, so bildet sich durch Aufnahme von Wasser wieder Kleesäure und Ammoniak. Ebenso zerfallen Essigäther, Oxaläther durch Behandeln mit Wasser in Essigsäure, Kleesäure und Weingeist. Noch leichter wird diese Verwandlung durch wässrige Alkalien bewirkt, wobei Oxaläther und Oxamid in Kleesäure und Ammoniak, resp. Weingeist, zerfallen. Allein auch die Bildung der Aether mit organischen Säuren findet in ähnlicher Art Statt.

Die Aethyltheorie kann nicht erklären, warum, wenn Aethyloxyd eine Basis ist, die Säure ihre gewöhnlichen Eigenschaften durch ihre Verbindung damit verloren hat; warum Kleesäure im kleesauren Aethyloxyd durch Kalk nicht entdeckt werden kann. Nach unserer Ansicht hat dies keine Schwierigkeit, denn die Säure ist nicht als solche im Aether enthalten, sondern mit Verlust eines Atoms Sauerstoff. Sie kann also ihre gewöhnlichen Eigenschaften nicht zeigen. Im Oxamid ist ebenfalls keine Kleesäure und kein Ammoniak, überhaupt keine Säure und keine Basis vorhanden. Die Aethyltheorie kann nicht erklären, warum Aethyloxyd mit Säuren keine Aether bildet. Nach unserer Ansicht ist dies sehr einleuchtend. Erstlich ist kein Aether, sondern $C_4 H_3 O_2$ in dem zusammengesetzten Aether enthalten, und zweitens kann diese Verbindung nur aus Weingeist durch Wasserstoffentziehung entstehen, aber nicht aus Aether. Die Säure kann 1 Atom Sauerstoff an 1 Atom Wasserstoff des Weingeistes, aber nicht des Aethers abgeben, weil sonst die Verbindung $C_4 H_4 O$, die nicht existirt, übrig bliebe. Die Säure muss aber 1 Atom Sauerstoff abgeben, um in den amidartigen Zustand, in dem sie in den zusammengesetzten Aethern enthalten ist, überzugehen. Diese Zersetzung zeigt ferner, dass Weingeist kein Hydrat von Aether ist.

Nach Gaultier de Claubry*) entstehen die zusammengesetzten Aether am leichtesten, wenn man auf die möglichst, ohne Zersetzung und Sublimation, erhitzten Säuren den absoluten Alkohol tropfenweise fallen lässt. Diese Bereitungsart hat die grösste Aehnlichkeit mit der Darstellung des Oxamids durch trockene Destillation von kleesaurem Ammoniak, oder wenn man Ammoniak über stark erhitzte Kleesäure leitet.

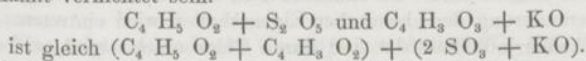
Die Entstehung von Aether bei der Destillation von Chlorzink mit Weingeist erklärt sich sehr ungezwungen durch die von mir**) nachgewiesene Zersetzung des Chlorzinks. So lange die Temperatur noch niedrig ist, destillirt bloss Weingeist über, sobald sie aber höher steigt, zeigen sich Spuren von Aether, welche immer zunehmen, bis der Aether einen beträchtlichen Theil des Destillates ausmacht. Im Rückstand findet man ausgeschiedenes Zinkoxyd, und im Destillat freie Salzsäure. Es sind also die Bestandtheile eines Atoms Wasser aus dem Weingeist weggenommen worden, und es ist eine dem zersetzten Chlorzink äquivalente Menge Aether gebildet worden. Das Chlorzink lässt sich nicht wie das Chlorcalcium zur Entwässerung von Weingeist gebrauchen, indem starker Weingeist kaum mit einem höheren Alkoholgehalt abdestillirt, als er dazu gekommen war. Es ist also nicht die Verwandtschaft des Chlorzinks zum Wasser, wie man sonst annahm, welche die Aetherbildung bewirkt, sondern die Verwandtschaft der Bestandtheile des Chlorzinks zu den Bestandtheilen des Wassers. Ohne dies müsste Chlorcalcium noch leichter Aether bilden, als das Chlorzink, welchem die Erfahrung widerspricht. Der Aether wird mit Chlorzink in einer Operation gebildet, mit Schwefelsäure in zweien; bei Chlorzink wird

*) Berzelius Jahresbericht 23, 518.

**) Ich habe diese Notiz im Arch. d. Pharm. bekannt gemacht, finde aber, dass das ganze Sachverhältniss schon von Masson (Annal. d. Pharm. 31, 63) ermittelt ist, weshalb ich demselben gerne die Priorität einräume.

der äthererzeugende Stoff zerstört, bei Schwefelsäure wird er wieder hergestellt.

Die Bildung der zusammengesetzten Aether wird ungemein durch die Gegenwart von Schwefelsäure erleichtert. Die Schwefelsäure bildet schon durch blosses Zusammenmischen mit Weingeist die Verbindung $C_4 H_5 O_2$, welche von weniger kräftig oxydirenden Säuren erst bei sehr hoher Temperatur erzeugt wird. Kommt Aldidunterschwefelsäure mit essigsaurem Kali zusammen, so giebt die Essigsäure 1 Atom Sauerstoff an die Unterschwefelsäure ab, verwandelt diese in gemeine Schwefelsäure, geht selbst in den amidartigen Zustand über und verbindet sich in diesem mit Aldid zu Essigäther. Die Reaction der Essigsäure muss damit vernichtet sein.



ist gleich $(C_4 H_5 O_2 + C_4 H_5 O_2) + (2 SO_3 + KO)$.

Wird ein solcher zusammengesetzter Aether mit Wasser oder wässerigen Alkalien behandelt, so zerlegt er 1 Atom Wasser, die amidartige Säure nimmt den Sauerstoff auf und geht in gemeine Säure über, der amidisirte Weingeist ($C_4 H_5 O_2$) nimmt 1 H auf und geht in gemeinen Weingeist über.

Die Hülfe, welche starke Salzsäure oder salzsaures Gas bei der Bildung der zusammengesetzten Aether leistet, gründet sich auf ihre grosse Affinität zu Wasser. Die Salzsäure wird dabei nicht zersetzt. Verdünnte Salzsäure leistet keine Hülfe. Die Salzsäure bildet aus 1 Atom Wasserstoff des Weingeistes und 1 Atom Sauerstoff der organischen Säure 1 Atom Wasser und verbindet sich damit. Die beiden amidisirten Substanzen treten zu einem zusammengesetzten Aether zusammen, der nun freilich weder die Säure noch den Weingeist, noch Aether in seiner Mischung enthält.

Die Bildung des sogenannten Chloräthyls, Jodäthyls etc. lässt sich eben so consequent erklären. Kommt salzsaures Gas mit absolutem Alkohol zusammen, so tritt im Alkohol 1 H mit 1 O zu Wasser zusammen und 1 H der Salzsäure verbindet sich mit 1 O des Alkohols zu Wasser und beide treten aus. Das Chlor verbindet sich mit dem Reste des Alkohols zu $C_4 H_5 Cl$. $C_4 H_5 O_2 + Cl H = C_4 H_5 Cl + 2 H O$.

Diese Erklärung stimmt ganz mit jener der Aethyltheorie überein, und auch in der Formel bemerkt man den bekannten Körper Aethyl $C_4 H_5$.

Das Chloräthyl ist, nach einer beliebigen Art sich auszudrücken, Aether, in dem Chlor an der Stelle des Sauerstoffs steht. Es ist keine salzartige Verbindung. Silbersalze fällen kein Chlorsilber daraus, wasserhaltige Schwefelsäure entwickelt kein salzsaures Gas. Das Chlor ist in einer anderen Stellung als im Kochsalz vorhanden. Es verhält sich wie Chlor in Verbindung mit den säurebildenden Stoffen, wie in der Chlorsäure, dem Chlorschwefel, Chlorphosphor. Wir schliessen daraus, dass $C_4 H_5$ kein Basyl ist, und dass also auch Aether kein basisches Oxyd ist. Alle dies ist höchst consequent, da wir auch im Aether nicht entfernt basische Eigenschaften erblicken und seine Sättigungskraft in der Aetherschwefelsäure mit der Annahme von Unterschwefelsäure verschwindet. Die Verbindung $C_4 H_5$ steht zu $C_4 H_5 O_2$ in gar keiner Beziehung mehr. Wir kennen im freien Zustande nur den Aether ($C_4 H_5 O$) und die entsprechenden Verbindungen, worin Sauerstoff durch Chlor, Jod, Brom ersetzt wird. Der Aether ist ein Zersetzungsproduct des Aldids ($C_4 H_5 O_2$) und kann in keiner Art wieder darin zurückgeführt werden. Die Verbindungen, die der Aether giebt, wenn man ihm 1 Atom Sauerstoff zufügt oder entzieht, sind im reinen Zustande unbekannt. Sie scheinen nur mit anderen Körpern in Verbindung bestehen und nicht isolirt werden zu können.

Die Annahme, dass im Aether derjenige Bestandtheil, welcher nicht Sauerstoff ist, als ein zusammengesetzter Körper zu betrachten sei, hat Nichts mit jener zu schaffen, dass dieser Körper basischer Natur sei. Beide können ein-

zeln verfochten und aufgegeben werden. Jene Annahme, dass $C_4 H_5$ als eine für sich bestehende Verbindung, als ein Radical, zu betrachten sei, gründet sich wesentlich auf die Beobachtung, dass der dritte Bestandtheil, der Sauerstoff, durch Chlor, Jod, Brom, Schwefel, Cyan ersetzt werden könne, ohne dass der Körper seinen chemischen Charakter verändere. Die Ersetzbarkeit des Sauerstoffs durch die genannten ihm ähnlichen Stoffe kann an sich nicht zu dieser Annahme berechtigen, denn es ist in allen Fällen denkbar, dass z. B. Jod durch Chlor vertreten werde, ganz abgesehen, wie der übrige Bestandtheil der Verbindung beschaffen sei. Ebenso wird Selen durch Schwefel vertreten werden können, weil beide ähnlich sind. Je ähnlicher sich die beiden Stoffe sind, eine desto kleinere Veränderung der chemischen Eigenschaften wird eintreten. Wenn z. B. im Jodquecksilberjodkalium das Jod durch Chlor ersetzt wird, so bemerkt man in den äusseren Eigenschaften der Salze nur sehr wenig Veränderung, und man müsste schliessen, dass der nicht vertretene Theil, Kalium-Quecksilber, eine selbstständige Verbindung, ein Radical sei. Der Umstand, dass in den jetzt angenommenen Radicalen kein Sauerstoff enthalten ist, erklärt sich dadurch, dass nur der Sauerstoff von den Bestandtheilen der organischen Körper ähnliche Körper, *pares*, in der Natur findet. Gäbe es Körper, welche dem Kohlenstoff, dem Wasserstoff oder Stickstoff ebenso ähnlich wären, als das Chlor dem Jod, als der Schwefel dem Selen oder der Sauerstoff dem Schwefel, so würden wir wahrscheinlich auch noch andere Vertretungen bewerkstelligen und andere Radicale aufstellen können. Der Kohlenstoff hat aber nicht seines Gleichen, nicht einmal etwas ihm entfernt Aehnliches, und eine Vertretung kann nicht stattfinden. Dasselbe findet mit dem Wasserstoff und Stickstoff Statt. Es ist also *a priori* die Vertretbarkeit des Sauerstoffs im Aether durch Chlor oder Schwefel kein Beweis dafür, dass $C_4 H_5$ eine selbstständig mögliche Verbindung sei, sondern nur dafür, dass Sauerstoff, Chlor und Schwefel ähnliche Körper sind. Nichts desto weniger hat die erstere Annahme allgemeinen Eingang gefunden und die vielen Bestrebungen veranlasst, dieses Radical $C_4 H_5$ zu isoliren. So lange diese ohne Erfolg geblieben sind, war um so weniger Grund zur Annahme desselben; jetzt aber, wo Frankland*) einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_4 H_5$ dargestellt hat, oder wie er es nennt, das organische Radical isolirt hat, scheint die Sache in eine andere Phase getreten zu sein. Frankland stellte sich Jodäthyl dar, indem er 7 Theile Phosphor mit 35 Theilen absoluten Alkohols übergoss und der Mischung nach und nach 23 Theile Jod zusetzte. Die nach beendeter Zersetzung von dem gebliebenen festen Rückstand abgegossene Flüssigkeit wurde alsdann im Wasserbade destillirt, das Destillat mit Wasser gewaschen, dann mit so viel Jod versetzt, bis es schwach davon gefärbt blieb, und über Chlorcalcium getrocknet. Um es vom Wasser, freien Jod und Jodwasserstoff vollkommen zu befreien, war noch eine dreimal wiederholte Rectification über jedesmal erneutem Gemenge von Chlorcalcium, Quecksilber und reinem Bleioxyd erforderlich. Das specif. Gewicht bei $12,8^\circ R.$ ($16^\circ C.$) war 1,9464 und der Siedepunkt $57,6^\circ R.$ ($72^\circ C.$). Eine damit vorgenommene Elementaranalyse zeigte die richtige Zusammensetzung. Zur Isolirung des Radicals wählte Frankland denselben Körper, dessen sich Bunsen zur Isolirung des Kakodyls**) bedient hatte, nämlich des Zinkes. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfand, so wurde das granulirte Zink mit dem Jodäthyl in eine starke Glasröhre eingeschmolzen, und in einem Oelbade bei $120^\circ R.$ ($150^\circ C.$) erwärmt. Nachdem die Einwirkung zwei Stunden gedauert hatte, schien die Zersetzung beendigt zu sein. Es wurde die Röhre aus

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 71, 171.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 42, 27.

dem Oelbade herausgenommen und erkalten gelassen. Beim Abbrechen der haarengen Spitze unter Wasser entströmte dem Rohre etwa sein 40faches Volumen Gas, während die ganze Menge der auf dem festen Salze, Jodzink, leicht beweglichen Flüssigkeit verschwand. Das Gas hatte einen starken ätherartigen Geruch, brannte mit heller Flamme, und wurde von frisch ausgekochtem Alkohol schnell und vollkommen absorbiert.

Das Salz in der Röhre bestand aus Jodzink und schien ausser einer kleinen Menge unzersetzten Jodäthyls keine organische Substanz zu enthalten.

Die Analyse des Gases ist mit allen nur möglichen Mitteln der Wissenschaft ausgeführt, über deren Details hier nur auf die obige Stelle hingewiesen werden muss.

Das Gas zeigte sich als ein Gemenge von Aethyl ($C_4 H_8$), Methyl ($C_2 H_4$) und Elayl ($C_4 H_4$). Das Elayl, wie alle Gase, welche gleichviel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, wurde durch rauchende Schwefelsäure absorbiert, und da die Absorbirbarkeit des ganzen Gases in Alkohol die Abwesenheit von Wasserstoff- und Grubengas bewies, so wurde angenommen, dass der von Schwefelsäure nicht absorbirbare Theil aus Aethyl und Methyl bestünde, und zwar betrug das Aethylgas etwa die Hälfte und das Methylgas ein Viertel von dem ursprünglichen Gasmengenge, aus welchem das vierte Viertel durch rauchende Schwefelsäure absorbiert worden war. Das Resultat der Zusammensetzung des gemischten Gases wurde durch einen Verbrennungsversuch, in welchem die Menge des verzehrten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure bestimmt war, erhalten. Durch einen späteren Versuch wurde das sogenannte Aethylgas allein erhalten, indem man die muthmasslich flüchtigeren Gase Elayl und Methyl zuerst ausströmen liess, und erst das Ende der Gasentwicklung in einem neuen Gefässe auffing. Dieses Gas erforderte zu seiner Verbrennung das 6,5fache seines Volums an Sauerstoffgas und erzeugte sein vierfaches Volumen Kohlensäure, woraus seine Zusammensetzung zu $C_4 H_8$ sich ergibt. Es war also hier ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des hypothetischen Methyls erzeugt worden. Wir stellen uns nun die Frage, inwiefern dieser Körper als das Radical des Aethers angesehen zu werden berechtigt ist.

Das angebliche Aethyl entsteht in einer hohen Temperatur und hat Gasform. Es besitzt, wie das Methyl, wenn es vollkommen von den Resten unzersetzten Aethers gereinigt ist, keinen Geruch, und verhält sich wie ein unorganischer Körper. Es hat bis jetzt keine Verbindungsverwandschaft wie das Kalkodyl gezeigt, und es ist nicht möglich gewesen, durch Zutritt von Sauerstoff Aether, oder durch Zutritt von Chlor Chloräthyl darzustellen. Wenn man auch zugiebt, dass dieses Gas die Zusammensetzung des hypothetischen Aethyls hat, so gehen ihm doch diejenigen Eigenschaften ab, welche es zum Ausgangspunkt einer Reihe von Verbindungen stempeln sollen. Das ölbildende Gas hat unter einem anderen Gesichtspunkte ganz dieselben Rechte gehabt, für den Kern des Alkohols zu gelten, als jetzt das Aethyl, und es ist bloss ein theoretischer Standpunkt, von welchem aus man dem Aethyl jetzt eine höhere Bedeutung als früher dem Elaylgas verschaffen will. Beide sind Zersetzungsproducte des Weingeistes und Aethers, und es hängt bloss von dem Verfahren ab, ob man das eine oder das andere Gas erhält. Behandelt man Weingeist mit viel Schwefelsäure, so erscheint er der Bestandtheile des Wassers beraubt; behandelt man die dem Aether entsprechende Jodverbindung mit Zink, so wird der Kohlenwasserstoff $C_4 H_8$ ausgeschieden. Dass Elaylgas flüchtiger ist als Aethylgas, kann seinem grösseren Wasserstoffgehalte beigemessen werden. Beide treten in dem Versuche von Frankland so gemischt auf, dass man nur aus einem theoretischen Standpunkte einen Unterschied machen kann. So wenig aber der Weingeist als ein Hydrat von Elayl angesehen werden kann, ebenso wenig kann er als das Oxyd des als

$C_4 H_8$ auftretenden Kohlenwasserstoffs gelten. Aether und Aethyl sind folgeweise Zersetzungsproducte des Weingeistes, aber nicht einfachere Verbindungen, aus denen die zusammengesetztere entstehen konnte; sondern im Gegentheil können wir aus Aether keinen Weingeist und aus Aethyl keinen Aether mehr darstellen. Wollte man das Aethyl von der Verbindlichkeit, directe Verbindungen einzugehen und äther- oder weingeistartige Producte zu erzeugen, freisprechen, so könnte man mit demselben Rechte auch das ölbildende Gas als die Grundlage desselben Körpers ansehen. Beide sind jetzt aber nur Verstellungsweisen, und beide gehören weit mehr der unorganischen Natur an, als die Stoffe, durch deren Zersetzung sie entstanden sind. Es ist dies aber in der Natur der Dinge gelegen, dass wir durch alle chemische Operationen mit organischen Stoffen dieselben immer mehr ihres organischen Zusammenhanges entkleiden, indem uns die unbekannte Kraft, wodurch allein die Pflanzenwelt die unorganische Kohlensäure, das Wasser und das Ammoniak zu chemisch organischen Substanzen vereinigt, nicht zu Gebote steht. Sollte wirklich Aethyl die Grundlage einer Reihe von Verbindungen sein, so müsste es uns möglich sein, von ihm ausgehend bis zu Weingeist zu gelangen. Es steht uns aber nur der entgegengesetzte Weg offen. Dass diese Forderung keine unbillige sei, kann ich durch die bei Gelegenheit der Entdeckung des Kakodyls von Bunsen geäußerten wahrhaft philosophischen Worte unterstützen: „Die Idee, welche dieser Theorie (Radicaltheorie) zu Grunde liegt,“ sagt er an der angeführten Stelle*) „tritt indessen nur dann erst aus dem Gebiete einer hypothetischen Vorstellung heraus, wenn es gelingt, für diese Atomgruppen dieselben Verwandtschaftsgesetze nachzuweisen, welche uns die Analoga derselben — die Metalle der Mineralchemie — darbieten. Dieses Ziel, auf das sich die Bestrebungen der neueren Wissenschaft hauptsächlich gerichtet haben, kann, als erreicht betrachtet werden, wenn der Beweis geführt ist, dass es solche organische Radicale giebt, welche ausserhalb ihrer Verbindungen bestehen können, und welche auch im isolirten Zustande mit einer sonst nur den Metallen inwohnenden Verwandtschaft begabt sind.“ Und etwas weiter unten (a. a. O. S. 33) heisst es: „Diese Thatfachen in Verbindung mit den Erscheinungen der Substitution, führen die organischen Radicale noch keineswegs aus dem Bereiche der Hypothese hinaus. Der unumstössliche Beweis ihrer Realität knüpft sich noch an drei andere Bedingungen, an die Isolirung derselben, an die Möglichkeit einer Rückbildung ihrer Verbindungen auf directem Wege, und endlich an die ohne hypothetische Voraussetzung bewiesene Uebereinstimmung der Verbindungsgesetze ihrer gasförmigen Verbindungen mit denen der einfachen Elemente. Im Kakodyl finden diese drei Bedingungen Statt. Es lässt sich isoliren, geht directe Verbindungen ein, und besitzt genau die Dichtigkeit, welche es besitzen muss, wenn die Condensationsgesetze der unorganischen Elemente auch für die organischen gültig sein sollen.“

Für das Aethyl ist eigentlich nur die erste Bedingung, nämlich die Isolirung, erfüllt; Verbindungen hat es bis jetzt nicht eingegangen, und die Condensationsgesetze finden ebenso gut bei Annahme von Elayl als Grundlage des Weingeistes richtige Anwendung. Die zweite Bedingung, nämlich die Verwandtschaftsäußerung nach den Gesetzen der unorganischen Natur, schliesst die erste, die Isolirung, in sich, und das Eintreffen der dritten Bedingung kann ohne die Leistung der zweiten nicht untersucht werden. Das Verhalten des Aethyls zu den damit in Beziehung gebrachten Körpern ist das eines unorganischen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Körpers. Es verbindet

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 42. 25.

sich nicht mit Jod und Schwefel, selbst wenn man diese Körper darin erhitzt. Bei Schwefel bildet sich Schwefelwasserstoff in Menge und Kohle setzt sich ab, so bald die Temperatur die Rothglühhitze erreicht hat. Mit einem halben Volumen Sauerstoffgas vermischt und über Platin geleitet, bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, und bei Anwendung einer schwachen Hitze fängt der Schwamm an zu glühen. Dabei wird unter Absatz von etwas Kohle Wasser gebildet und ein Gas, wahrscheinlich Grubengas. Chlor wirkt im Dunkeln nicht darauf; im Licht findet Vereinigung Statt unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit, die bei der grossen Flüchtigkeit des Chloräthyls alles andere als dieses ist. Brom übt ebenfalls im Lichte eine Einwirkung aus, wie dies auch mit anderen Kohlenwasserstoffen der Fall ist. So hat sich das Aethyl in den meisten Fällen nicht als Ganzes verbunden und ist zersetzt worden, und in den Fällen, wo es sich verbunden hat, sind andere als die erwarteten Producte entstanden.

Das sehr Verdienstliche der Arbeit von Frankland soll nicht im Entferntesten in Abrede gestellt werden, nur sei es uns erlaubt, die theoretischen Folgen vor der Hand nicht weiter auszudehnen, als dies bei der Lage der Sache jetzt möglich ist. Stellt sich die Verbindungsfähigkeit des Aethyls durch spätere Versuche heraus, so ist nicht leichter als durch Annahme der Schlussfolgen seine Ansicht zu rectificiren.

Die Geschichte des Aethers ist grösstentheils in der obigen Darstellung enthalten und ausnahmsweise in das Capitel aufgenommen worden. Seine erste Entdeckung ist unbekannt und fällt jedenfalls in die ersten Zeiten des sechzehnten Jahrhunderts.

Aether aceticus. Essigäther.

Naphtha Aceti. Essignaphtha.

Nimm: Essigsäures Natron zwanzig Unzen,
oder so viel als hinreichend ist, dass nach dem vollkommenen Austrocknen

zwölf Unzen

übrig bleiben, schütte sie in eine tubulirte gläserne Retorte oder Kolben und giesse dazu

rohe Schwefelsäure vierzehn Unzen,

die vorher sorgfältig mit

dreizehn Unzen alkoholisirten Weingeistes
gemischt worden sind.

Die Destillation soll bei gelindem Feuer und guter Abkühlung der Vorlage stattfinden, bis ungefähr zwölf Unzen übergegangen sind. Zu dem Destillate füge so viel essigsäure Kaliflüssigkeit, als nothwendig ist, um die Abscheidung des Aethers zu bewirken. Nachdem dies geschehen, so rectificire ihn bei sehr gelindem Feuer über eine Drachme gebrannter Magnesia und bewahre ihn in sehr gut geschlossenen Gefässen auf.

Er sei klar, farblos, ganz säurefrei, soll das kohlen-säure Kali nicht feucht machen und sich in nicht weniger Wasser als der siebenfachen Menge auflösen. Specif. Gew. 0,885 bis 0,890.

Diese Arbeit fängt mit dem Austrocknen des krystallisirten essigsauren Natrons an. Dasselbe kommt in zwei verschiedenen Formen in den Handel; blendend weiss und in feinen Nadeln krystallisirt, dann in grösseren Krystallen von etwas gelblicher Farbe und bedeutend billigerem Preise. Man kann unbedenklich die letztere Sorte wählen, während die erstere zur Receptur bestimmt bleibt. Das Austrocknen lässt sich in einer kupfernen, messingenen oder eisernen Schale ausführen und zwar auf freiem Feuer. Das Salz tritt erst in den wässerigen Fluss, fängt an zu kochen, bildet endlich Krystallkrusten, die man durch Rühren zum Untersinken bringt, bis endlich alles in eine staubig trockene Masse verwandelt ist. Von dem zweiten oder trockenen Schmelzen, kann man füglich Abstand nehmen. Das fast trockene Salz bringt man sogleich in das Destillationsgefäss.

Nun vermischt man den Weingeist mit der Schwefelsäure, indem man letztere in den Weingeist hinein tarirt und beide durch Umschwenken vermischt. Ein starkes Erhitzen des Gemenges soll man nicht vermeiden, sondern eher begünstigen, indem es zur Bildung der sogenannten Aetherschwefelsäure förderlich ist. Nachdem das Gemenge erkaltet ist, giesse man es durch den Tubulus der Retorte, oder den Hals des Kolbens, auf das getrocknete Salz und suche augenblicklich das Salz mit dem Säuregemisch innig zu vermengen. Das wasserleere Salz bildet nämlich, wenn man es ruhig liegen lässt, auf seiner Berührungsfläche mit der Säure eine feste Kruste von Glaubersalz, welche das Wasser der Säure und des Weingeistes verdichtet. Diese Salzschrift bietet dem Durchdringen der übrigen Flüssigkeit die grösste Schwierigkeit. Wollte man die Retorte so einsetzen, so würde man Gefahr laufen, eine trockene Destillation einzuleiten und die Masse anbrennen zu sehen. Es muss demnach die völlige Vermischung von Salz und Säure vorher bewirkt werden.

Die Destillation geschieht entweder auf freiem Feuer oder im Sandbade.

Die Pharmacopoe stellt die Wahl frei, ob man eine Retorte oder einen Kolben als Destillationsgefäss anwenden wolle. Bei dieser Arbeit scheint der Kolben den Vorzug zu verdienen. Bei der Retorte ist es umständlich, bei kleineren sogar unmöglich, Salz- und Säuregemenge ohne Verunreinigung des Halses in dieselbe hinein zu bringen. Bei dem Kolben ist dies gleichgültig, da nichts aus dem Halse in's Destillat übergehen kann. Die destillirende Flüssigkeit muss im Kolben höher steigen, um in die ableitende Röhre zu gelangen. Es werden deshalb nur die flüchtigen Bestandtheile übergehen, die weniger flüchtigen aber in den Kolben zurückfallen. Man beginne nun die Destillation mit gelindem Kohlenfeuer und genügender Abkühlung. Auch hier ziehe ich die schon mehrfach erwähnte Röhrenkühlung vor. Die Destillation geht so leicht und gefahrlos vor sich, dass es überflüssig wäre, noch ein Wort darüber zu verlieren. Die Pharmacopoe lässt die Destillation einstellen, sobald zwölf Unzen übergegangen sind. Allein damit ist noch nicht aller Aether übergegangen. Es ist kein Grund vorhanden, einen Theil der Substanz verloren zu geben, wenn man denselben leicht rein gewinnen kann.

Betrachten wir zunächst das Aethergemenge von der Essigsäure her, so haben wir in 20 Unzen krystallisirten essigsauren Natrons 7,5 Unzen wasserleere Essigsäure nach der Seite 3 gegebenen Formel des Salzes. 1 Atom Essigsäure (51) verbindet sich mit 1 Atom Aether (37) zu einem Atom Essigäther (88); nach diesem Verhältnisse geben 7,5 Unzen wasserleere Essigsäure 13 Unzen Essigäther. Nun ist aber ein Ueberschuss von Weingeist in dem Gemenge, und da die Siedepunkte beider Substanzen im reinen Zustande nur $3\frac{1}{2}^{\circ}$ R. ($4,4^{\circ}$ C.) von einander abstehen, so geht nothwendig mit dem Essigäther ein Theil des überschüssigen Weingeistes, der keine Essigsäure zur Verbindung gefunden hat, mit über.

Der anzuwendende Weingeist von 0,810 bis 0,813, im Mittel 0,811 specif. Gewichte, hält nach Tralles 96 Volumprocente oder 94 Gewichtsprocente an absolutem Alkohol. 13 Unzen eines 94procentischen Weingeistes enthalten aber 12,22 Unzen absoluten Alkohols. Wir haben aber hier schon mehr absoluten Alkohol, als die Pharmacopoe Essigäther überziehen lässt, wo doch noch das Gewicht der Essigsäure hinzukommen muss. Wir haben aber oben berechnet, dass die Essigsäure des Salzes zur Bildung von 13 Unzen Essigäther hinreicht, worin 7,5 Unzen wasserleere Essigsäure, folglich 5,5 Unzen Aether enthalten sind. 5,5 Unzen Aether repräsentiren aber 6,8 Unzen absoluten Alkohol. Ziehen wir diese von der ganzen vorhandenen Menge des absoluten Alkohols, von 12,22 Unzen ab, so finden wir, dass 5,42 Unzen absoluten Alkohols zu viel in dem Gemenge sind, die unter keiner Bedingung Essigsäure zur Bildung von Essigäther vorfinden können. Dieser Alkohol findet sich natürlich grösstentheils im Destillat und muss durch die ferneren Arbeiten abgeschieden werden.

Es liesse sich hier einwenden, dass die Pharmacopoe einen mit einer gewissen Menge Weingeist gemischten Aether habe darstellen wollen, dass sie kein zu einer Elementaranalyse, sondern zum arzneilichen Gebrauche bestimmtes Präparat habe liefern wollen. Dieser Einwurf würde alle ferneren Ansprüche an die Richtigkeit der Vorschrift mit einem Male abschneiden. Allein die Pharmacopoe verlangt von ihrem Essigäther die Eigenschaften eines chemisch reinen Präparates, was nicht mit Weingeist vermischt ist. Nach Berzelius (Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. 8. Bd. S. 238) ist der reine Essigäther bei 13,6° R. (17° C.) in $7\frac{1}{2}$ Theilen Wasser löslich, nach Liebig (Geiger's Pharmacie 5. Aufl. 1. Bd. S. 749) in 7 Theilen Wasser. Die Pharmacopoe verlangt nun ebenfalls, dass der Essigäther in keinem geringeren Gewichte Wasser als dem siebenfachen löslich sei. Jeder mit Weingeist gemischte Essigäther ist aber in geringeren Mengen Wasser löslich. Es folgt daraus klar, dass die Pharmacopoe ein chemisch reines Präparat haben will, und in dieser Beziehung ist ihre Vorschrift unrichtig und entspricht nicht den Anforderungen der Kritik. Meiner Ansicht nach ist die Bedingung, dass der Essigäther sich in keinem geringeren Gewichte als dem siebenfachen an Wasser lösen lassen solle, geradezu aus den Lehrbüchern entnommen worden, ohne ihn bei der vorliegenden Vorschrift zu prüfen.

Nach meinen Versuchen ist es auch nicht leicht möglich, auf einem praktisch ausführbaren Wege ein so vollkommen weingeistfreies Präparat, ohne Verlust an Aether, zu gewinnen, dass es dieser Bedingung entspricht. Ich würde das Kriterium der Reinheit des pharmaceutischen Essigäthers so stellen, dass, wenn man gleiche Volume Essigäther und destillirtes Wasser in einem cylindrischen Glasröhrchen innig mit einander schüttelt, nur $\frac{1}{4}$ von dem Essigäther durch das Wasser aufgenommen werden dürfe.

In dem Aethergemenge steht eigentlich nur das Verhältniss des essigsauren Alkalis und des Alkohols theoretisch fest, und die Menge der Schwefelsäure wird praktisch ermittelt. Gewöhnlich nimmt man 1 Atom essigsaures Salz, 1 Atom Alkohol und 2 Atom Schwefelsäurehydrat als das richtige Gemenge an. Bedenkt man aber, dass das essigsaure Salz für sich allein schon 1 Atom Schwefelsäure zur Zersetzung erfordert, so bleibt für 1 Atom Alkohol nur 1 Atom Schwefelsäure noch übrig, während doch zur Bildung von Aetherschwefelsäure 2 Atom Schwefelsäure gehören. Nimmt man noch hinzu, dass das gebildete schwefelsaure Salz ein Bestreben hat, ein doppelt schwefelsaures Salz zu bilden, so sieht man, dass die zur Bildung von Weinschwefelsäure disponible Schwefelsäure noch weniger als 1 Atom sein muss. Und dennoch leitet sich leicht eine reichliche Essigsäurebildung ein. Der Grund liegt darin, dass die ganze Menge der freien Schwefelsäure successive zu den einzelnen Moleculen des Alkohols

herantritt, sie in Aetherschwefelsäure verwandelt, und dann mit der Essigsäure zersetzt als Essigäther entweichen lässt. Es lässt sich deshalb das Minimum der anzuwendenden Schwefelsäure nicht theoretisch bestimmen, sondern nur praktisch ermitteln. Je wasserleerer die Ingredienzien sind, desto weniger Schwefelsäure ist nöthig. Im Allgemeinen ist das obige Verhältniss von 1 At. essigsaurem Salz und Alkohol und 2 At. Schwefelsäure sehr nahe an der Wahrheit. Berechnen wir dies Verhältniss auf 20 Unzen essigsaures Natron, so fordert dasselbe 14,4 Unzen Schwefelsäurehydrat. Die Pharmacopoe schreibt 14 Unzen vor, stimmt also in dieser Beziehung genügend mit der Voraussetzung.

Von absolutem Alkohol berechnet sich die Menge auf 7 Unzen, von einem 94gewichtsprocentischen auf 7,3 Unzen, von einem 92 $\frac{1}{2}$ gewichtsprocentischen auf 7,56 Unzen, und endlich von *Spiritus Vini rectificatissimus* (von 0,833 specif. Gew. oder 90 Proc. Tralles, 85 $\frac{1}{4}$ Proc. nach Gewicht) auf 8,2 Unzen. Diese Zahlen können als Anhaltspunkte dienen, um, von denselben ausgehend, die Richtigkeit der Verhältnisse zu ermitteln.

Die Pharmacopoe verlangt zur Bereitung des Essigäthers alkoholisirten Weingeist, der, wenn er nach der nicht eben zweckmässigen Methode der Pharmacopoe mit *Kali aceticum* bereitet ist, weder ein bequemes darzustellendes, noch wohlfeiles Präparat ist.

Zur Darstellung des Essigäthers kann aber unbedenklich der *Spiritus Vini rectificatissimus* von 0,833 specif. Gew. angewendet werden; denn selbst krystallisirte essigsaure Salze geben mit dem gewöhnlichen Aethergemische von 9 Schwefelsäure und 5 Weingeist von 0,833 reichliche Mengen Essigäther; um wie viel mehr das entwässerte essigsaure Natron. Die vollkommene Austrocknung des essigsauren Natrons ist jedenfalls zu billigen und der Entwässerung des Weingeistes vorzuziehen, da letztere eine Destillation einschliesst, die mit Verlust von Substanz verbunden ist. Durch den alkoholisirten Weingeist wird das Präparat nur theurer, aber nicht besser, weil der Essigäther durch seine Eigenschaft, sich nicht mit Wasser oder wässrigen Lösungen von Salzen zu mischen, sehr leicht vom Ueberschuss von Weingeist und durch seine grössere Flüchtigkeit vom Wasser trennen lässt.

Um dies zu prüfen, wurden die in der Pharmacopoe vorgeschriebenen Mengen von Substanz eingesetzt, jedoch statt *Spiritus Vini alcoholisatus* ein *Spiritus Vini rectificatissimus* von 0,833 specif. Gew. angewendet.

Es wurden statt 12 Unzen erst 13 Unzen 1 Drachme von einem specif. Gew. 0,89 und dann noch 4 $\frac{1}{2}$ Unzen von einem specif. Gew. von 0,91 übergezogen. Beide Flüssigkeiten rochen sehr rein und stark nach Essigäther. Es würde viel Aether verloren worden sein, wenn nach der Vorschrift der Pharmacopoe nur 12 Unzen übergezogen worden wären. Ungeachtet der Anwendung eines schwächeren Weingeistes hat es in dem Gemenge doch nicht an Weingeist gefehlt, denn die Destillate reagirten nicht sauer und das letzte Destillat hielt mehr Weingeist als das erste. In jeder der beiden Flüssigkeiten kam die kleinste Menge von *Liquor Kali acetici* zum Abscheiden, so dass man eigentlich weniger sagen kann, sie befördere die Abscheidung des Aethers, als vielmehr sie sei damit vollkommen unmischbar. Beide Destillate wurden vereinigt und noch etwas *Liquor Kali acetici* hinzugefügt. Da die Flüssigkeit nicht sauer reagirte, so wurde auch Nichts zur Hinwegnahme der Säure zugesetzt.

Die Rectification wurde aus dem Dampfbade vorgenommen.

Zuerst gingen 12 $\frac{1}{2}$ Unzen über, von 0,896 specif. Gew. und 56 $\frac{3}{4}$ ° R. (70 $\frac{3}{4}$ ° C.) Siedepunkt. Sie gaben an ein gleiches Volum destillirtes Wasser 30 Procent ihres eigenen Volums ab.

Nun wurden noch 4 Unzen von 0,886 specif. Gew. übergezogen von 57° R. (71,25° C.) Siedepunkt. Sie gaben an ein gleiches Volum Wasser 60 Procent ab.

Das Phlegma in der Retorte war nach der Destillation stark sauer, während es nach der ersten Destillation doch neutral eingesetzt wurde. Es schmeckte deutlich nach Essigsäure.

Um diese Andeutung weiter zu verfolgen, wurden beide Destillate, welche Lackmuspapier nicht im entferntesten rötheten, noch einmal zur Rectification eingesetzt und das Rectificat in vier Portionen aufgefangen.

Die erste Portion gab an ein gleiches Volum Wasser 27 Procent ab und wog 0,894; die zweite gab 28 Procent ab und wog 0,8935; die dritte gab 35 Procent ab und wog 0,894, die vierte gab 59 Procent ab und wog 0,891.

Hier waren die beiden ersten Portionen um ein Weniges gehaltreicher als vor der Rectification. Das specifische Gewicht war in den drei ersten Portionen fast gleich und sank etwas in der letzteren, gerade wie vorhin. Der Gehalt war durch die Rectification nur unbedeutend in den beiden ersten Portionen gestiegen, gegen jenen der eingesetzten Flüssigkeit, und das Phlegma in der Retorte war von neuem wieder stark sauer. Es ist einleuchtend, dass diese bei jeder Rectification im Phlegma hervortretende Säure nur von der Zersetzung des Essigäthers herrihren kann, und auch wirklich herrihrt, womit der doppelte Nachtheil verbunden ist, einen Gehalt an Essigäther zu verlieren und einen solchen an wiederhergestelltem Weingeiste zu gewinnen.

Der Essigäther kann deshalb durch wiederholte Rectification nur an Quantität und Qualität verlieren, indem der Weingeist wieder in den freien Zustand tritt. Gegenwart von Wasser, Wärme und Alkalien befördert diese Zersetzung. Man hat deshalb sein Augenmerk darauf zu richten, die Abscheidung des Weingeistes womöglich ohne Wasser oder wässrige Salzlösungen zu bewirken.

Eine noch leichtere Bereitungsart des Essigäthers, auf die ich durch eine mündliche Mittheilung Liebig's geführt wurde, besteht darin, dass man starke Essigsäure, Weingeist und Schwefelsäure der Destillation aussetzt. Es ist alsdann die Destillation der Essigsäure in eine andere Operation verlegt. Man hat im Destillirgefäss kein festes Salz, und kann das ganze Product mit der grössten Leichtigkeit abziehen.

Wenn man 12 Unzen *Acet. concentratum* von 1,04, 6 Unzen Weingeist von 0,833 und 6 Unzen Schwefelsäure von 1,84 mischt, so nimmt das Gemenge augenblicklich einen starken Geruch von Essigäther an. Das Ganze wurde aus einem Kolben destillirt, dessen gläserne Leitungsröhre auf 2 Fuss etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll Steigung hatte. Dadurch wird bewirkt, dass der unveränderte Weingeist wieder in den Kolben zurückfliesst, und nur der flüchtigste Theil übergeht. Das erste Destillat von 0,889 specif. Gew. wog 5 Unzen 6 Drachmen und gab an gleichviel Wasser 35% ab. Eine zweite Menge von 3 Unzen 1 Dr. zeigte 0,917 specif. Gew., war sauer, und gab bei der Vermischung mit Wasser keine Scheidung.

Die übrig bleibende Schwefelsäure, an freier Luft abgedampft, wurde nicht schwarz, und konnte zu demselben Zwecke wieder verwendet werden.

Ein anderer Versuch mit 25 Unzen *Acet. conc.*, $12\frac{1}{2}$ Unzen Schwefelsäure und $12\frac{1}{2}$ Unzen Weingeist von 0,833 gab zuerst $14\frac{1}{2}$ Unzen Destillat von 0,905 specif. Gew. und 34% Verlust an gleichviel Wasser; dann 3 Unz. 5 Dr. von 0,919 specif. Gew. und 65% Verlust an gleichviel Wasser. Diese Flüssigkeiten, mit gleichviel Wasser geschüttelt und geschieden und mit Chlorcalcium destillirt, gaben 10 Unzen $10\frac{1}{2}$ Drachm. Essigäther von 0,8993 specif. Gew. und 13% Verlust an gleichviel Wasser. Dieser Aether war vollkommen gut und probehaltig.

Ich würde nun statt des gewöhnlichen mit Zusatz von Wasser destillirten *Acetum concentratum* denjenigen empfehlen, welcher nach meiner Vorschrift aus krystallisirtem essigsaurem Natron und Schwefelsäure ohne Wasserzusatz erhalten wurde. Eine solche Säure von einem Gehalt von 44,85% wasserleerer Essigsäure wird leichter erhalten, als die verdünnte Säure, und sie eignet sich wegen

ihres geringeren Wassergehaltes besser zur Aetherbereitung. Man hätte von dieser stärkeren Säure nur $1\frac{1}{8}$ statt 2 Theilen zu nehmen, und es würde sich das richtige Verhältniss zu 9 Thln. Essigs. von 1,062, 8 Thln. Weingeist von 0,833 und 8 Thln. Schwefelsäure stellen. Man kann nach diesem Verfahren aus einem Einsatz grössere Mengen Essigäther mit weniger Feuer destilliren, und dieselbe Schwefelsäure wiederholt zu demselben Zwecke verwenden.

Es giebt eine ungemein grosse Anzahl von Vorschriften zur Bereitung des Essigäthers. Dieselben sind aber meistens empirisch und nicht durch eine sorgfältige Untersuchung erhalten. Bei vielen kann man die Unrichtigkeit durch blosser Berechnung nachweisen. So empfiehlt z. B. Winkler in den Jahrbüchern für praktische Pharmacie XI, 313, $81\frac{1}{8}$ Theil wasserleeres essigsäures Natron, 40 Theile Alkohol von 80 Procent und 32 Theile Schwefelsäure.

81,2 oder 1 Atom wasserleeres essigsäures Natron erfordert mindestens 1 Atom absoluten Alkohol = 46, während hier nur 40 Theile eines 80procentischen vorgeschrieben sind. Auch fordern sie 1 Atom Schwefelsäurehydrat = 49 zur einfachen Zersetzung, wenn man die Essigsäure abdestilliren wollte, und hier sind nur 32 angegeben, während man ja einen bedeutenden Ueberschuss an Schwefelsäure zur Aetherbildung haben muss. Es bleibt also ebensowohl ein Theil des Salzes ganz unzersetzt, als auch ein Theil der Essigsäure unverbunden.

Bei der Darstellung des Essigäthers aus Bleizucker treten alle die Uebelstände wieder ein, die wir schon unter *Acetum concentratum* bezeichnet haben. Nimmt man auf 1 Atom essigsäures Bleioxyd 2 Atome Schwefelsäure, so wirkt dieselbe gegen Ende zu heftig auf den Weingeist, weil das Bleioxyd kein saures schwefelsaures Salz hat, die überschüssige Schwefelsäure also ganz frei auf den Weingeist wirken kann. Die Folge davon ist, dass sowohl schweflige Säure gebildet wird, als auch schwefelhaltige organische Verbindungen, die einen höchst unangenehmen knoblauchartigen Geruch haben, welcher sehr schwer zu entfernen ist, und bei einem Körper, der wegen seines lieblichen erquickenden Geruches gebraucht wird, gar nicht geduldet werden kann.

Der Bleizucker muss unter allen Umständen vorher ausgetrocknet werden, und es dürfen nicht volle 2 Atome, sondern nur $1\frac{1}{2}$ Atome Schwefelsäure angewendet werden; auch muss man die Producte fractioniren und die letzten schwefligsauer riechenden von den ersten entfernt halten.

Nimmt man nur 1 Atom Schwefelsäure, und entwässert man den Bleizucker nicht, so geht sehr viel freie Essigsäure und Weingeist über (vergl. Annal. der Pharm. 31, 204).

In der Universalpharmacopoe habe ich das folgende Verhältniss aufgenommen: 40 kryst. Bleizucker, vollkommen auszutrocknen, 2 Glaubersalz, dazu ein heissgewordenes Gemenge aus 20 concentrirter Schwefelsäure und 15 Weingeist von 0,833 specif. Gewicht.

Die badische Pharmacopoe von 1841 hat 48 getrockneten Bleizuckers, 18 Schwefelsäure und 13 Weingeist von 0,833. In dieser Vorschrift ist etwas mehr als 1 Atom Schwefelsäurehydrat, welches auf 48 trockenen Bleizucker 14 betragen würde.

Der Grund, warum auch die mangelhaften Vorschriften sich noch so lange halten, liegt darin, dass man nach allen Vorschriften ein angenehm nach Essigäther riechendes Destillat erhält; ferner weil das specifische Gewicht keinen Maassstab der Güte und Reinheit abgiebt; weil der Essigäther bedeutende Zusätze von Weingeist ganz verhüllt, und endlich weil man keine genaue und leichte Methode kennt, den Gehalt an Essigäther zu bestimmen, wie man dies beim Weingeist und Schwefeläther durch das specifische Gewicht erreicht.

Wenn das erste Destillat sauer ist, so nehme man die Säure vorerst mit einem kleinen Zusatze von Kalkhydrat weg, bis die Reaction auf Lackmuspapier

aufhört, und nun setze man das Chlorcalcium zur Abscheidung von Weingeist und Wasser hinzu. Es nimmt sogleich den Ueberschuss von Kalkhydrat auf, der dadurch nicht bei der Destillation mit in die Retorte gelangt. Das Destilliren oder Rectificiren über Kalkhydrat würde eine gewisse Menge Essigäther zersetzen.

Die Pharmacopoe lässt über eine Drachme gebrannte Magnesia rectificiren. Dieser Zusatz macht die Rectification höchst unangenehm, indem er ein beständiges Stossen und gegen Ende auch Spritzen veranlasst. Das Stossen entsteht durch eine Ueberhitzung der Bodenfläche der Retorte, die von dem pulverigen Niederschlage bedeckt und dadurch vor der Berührung der Flüssigkeit geschützt ist. Vor dem Stossen hört das Sieden gewöhnlich ganz auf. Plötzlich reist sich aber die pulverige Masse vom Boden los, die Flüssigkeit berührt den überhitzten Boden, und eine reichliche Dampfbildung findet augenblicklich Statt.

Die Dämpfe streichen so heftig durch den Kühlapparat, dass sie zum grössten Theile unverdichtet entweichen, wenn die Oeffnungen klein sind, mit einem eigenthümlichen Pfeifen. Gleich nach dem Stossen hört das Sieden wieder ganz auf, bis beim nächsten Aufstossen dieselben Erscheinungen sich stärker wiederholen. Eine mit Stossen begleitete Destillation ist das widerlichste Geschäft, was nur im Laboratorium vorkommen kann. Der Laborant ist beständig in einer unruhigen Spannung, eines unvorhergesehenen Ereignisses gewärtig, die Destillation schreitet nicht vorwärts, man sieht und hört die Producte der Arbeit wegfliegen, und das Uebel scheint immer mehr zu steigen, bis man endlich, des Jammers müde, die Arbeit unterbricht. Es ist auffallend, dass ein so ganz unpraktisches Mittel gewählt worden ist.

Die Pharmacopoe empfiehlt zur Abscheidung des Weingeistes einen Zusatz von dem officinellen *Liquor Kali acetici*, dessen Menge sie nicht genauer bestimmt, als dass sie sagt: *quantum requiritur ad promovendam aetheris separationem*.

Wir haben oben gesehen, dass die kleinste Menge dieser Salzlösung schon von dem Aether nicht aufgenommen wird, dass also eine *separatio* bei jeder noch so kleinen und grossen zugesetzten Menge stattfindet. Woran soll nun der Apotheker das *quantum requiritur* erkennen. Bei Substanzen von so bestimmter chemischer Natur, wie essigsäures Natron, Weingeist und Schwefelsäure, muss das Destillat auch eine gleichbleibende Zusammensetzung haben, und es hätte demnach von den Verfassern der Pharmacopoe das *quantum requiritur* ermittelt werden müssen. Die Pharmacopoe giebt aber nicht einmal ein Zeichen an, woran man die genügende Menge des Zusatzes erkennen kann, denn eine Abscheidung findet unter allen Umständen Statt; ob aber das Abgeschiedene die ganze Menge des Weingeistes enthält, ist eine Frage, die durch den Augenschein nicht entschieden werden kann. Die Pharmacopoe musste demnach mit dürren Worten sagen: schüttele das Destillat mit 1 oder 2 Unzen *Liq. Kali acetici*, scheide ab und rectificire über *Magnesia usta*.

Bei der Wahl eines Scheidungsmittels für den Essigäther kommt es darauf an, ein solches zu finden, welches mit Leichtigkeit den Weingeist, aber möglichst wenig Essigäther aufnimmt. Diese Proben lassen sich mit reinem Essigäther und den verschiedenen Salzlösungen machen. Ein Essigäther, welcher an gleich viel Wasser 19% abgab, verlor an eine Chlorcalciumlösung von 1,39 specif. Gew. 10%, an die officinelle Lösung von *Kali aceticum* 6%, an officinellen *Liq. Kali carbonici* nichts. Bei der letzteren Flüssigkeit trat die sonderbare Erscheinung ein, dass der Essigäther anfangs 2%, dann durch längeres Schütteln 4% verlor, und dass sich bei längerem Stehen beide Volumina in ihrer ursprünglichen Form wieder schieden. An eine gesättigte Kochsalzlösung verlor reiner Aether, der an Wasser 13% abgab, nur 2%, und ein solcher, der an Wasser 20% verlor, gab

an die Kochsalzlösung nur 5% ab. Man sieht aus diesen Versuchen, dass Wasser die grösste Menge von Aether aufnimmt, und deshalb nur mit Nachtheil zum Scheiden zu verwenden ist, und dass von den Salzlösungen, welche mit verdünntem Weingeist ohne Fällung mischbar sind, das Kochsalz den kleinsten Verlust an Aether bewirkt, darnach die Lösung von essigsaurem Kali und zuletzt eine Chlorcalciumlösung. Man kann sich deshalb zweckmässig einer gesättigten Kochsalzlösung zur Abscheidung der letzten Reste des Weingeistes bedienen. Nach dem Trennen beider Flüssigkeiten wird der Aether sogleich geschieden und in das Destillationsgefäss auf Chlorcalcium gebracht, damit die Berührung mit Wasser nur möglichst kurze Zeit dauere.

Der Essigäther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr lieblichem, erquickendem und belebendem Geruche. Er darf keine saure Reaction zeigen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass, wenn er von blauem Lackmuspapier abtrocknet, dies immer durch eine schwache Zersetzung desselben eine leichte Röthung annimmt. Seine Bereitungsart zeigt schon, dass er vollkommen flüchtig sein müsse.

Der Geruch darf keine Beimengung von Schwefeläther, schwefliger Säure oder Weinöl zeigen. Wenn man rectificirt, so zeigt das Phlegma meistens einen Geruch nach Weinöl, welcher sehr schwer sich gänzlich daraus entfernen lässt, wenigstens nicht ohne grossen Verlust an Aether. Das specif. Gewicht wird von Gehlen zu 0,882 und von Thénard zu 0,866 angegeben. Diese Zahlen sind aber sicher zu gering und einem Gehalte an Weingeist zuzuschreiben. Richtiger ist das specif. Gewicht von Liebig, in Geiger's Pharmacie, zu 0,89 angegeben und von Kopp*) in einer mit der grössten Sorgfalt angestellten Untersuchung bei 12,72° R. (15,9° C.) = 0,8926 und bei 12,56° R. (15,7° C.) = 0,89277 gefunden worden. Dieser Aether ist auch von Kopp zu einer Elementaranalyse benutzt worden und hat die richtigen Resultate gegeben. Gegenüber diesen übereinstimmenden Angaben haben sich drei Angaben erhoben, welche dem Essigäther ein bedeutend höheres specifisches Gewicht und eine weit geringere Löslichkeit in Wasser zuschreiben. Die erste rührt von Becker**) her, in einem kritischen Aufsatz über diesen Artikel der ersten Auflage dieses Commentars. Nebst manchem Irthümlichen in der Anwendung der Theorie und grosser Unentschiedenheit über den Vorzug der vielen mitgetheilten verbessernden Vorschläge, bemerkt man im Ganzen einen gewandten Arbeiter und fleissigen Forscher. Becker erhielt als geringen Nachlauf einer grossen Portion Aether eine kleine Menge, welche bei 13,6° R. (17° C.) ein specif. Gew. von 0,900 zeigte und mit einem gleichen Volum Wasser geschüttelt nur 5% verlor.

Die beiden anderen Angaben sind eigentlich durch die eben citirten veranlasst, und nur Bestätigungen derselben. Auch hier war der schwere Aether im Nachlauf enthalten.

Marsson***) erhielt einen solchen, der bei einem specif. Gew. von 0,9065 und 0,9059 kaum 5% an ein gleiches Volum Wasser abgab. Dieser Aether wäre nach der angenommenen Art zu schliessen noch stärker als der von Becker; und endlich erhielt Wilms†) von 7 Pfund vorzüglichem Aether nur 3¼ Unzen eines Aethers von 0,903 specif. Gew. und 4% Abgabe an gleichviel Wasser. Leider ist bei diesem sporadischen Auftreten des wahren Essigäthers die Existenz desselben and seiner Eigenschaften noch nicht ausser Zweifel gesetzt. Es sind

*) Poggendorff's Annalen 72, 271.

**) Archiv der Pharm. 62, 175.

**) Archiv der Pharm. 66, 260.

†) Archiv der Pharm. 70, 86.

nirgendwo die Mittel angegeben, wodurch es den Beobachtern möglich war, Grössen von 1% des Volums mit Genauigkeit zu messen; auch waren die absoluten Mengen so klein, dass sie meistens auf die damit angestellten Versuche verwendet wurden, so dass möglicher Weise jetzt kein Gran ächter Essigäther auf der Erde existirt. Ich meines Theils habe nicht dazu gelangen können, bei den angewendeten Verfahrungsweisen des Waschens und Rectificiren über Chlorcalcium durch blosse spätere Abnahme des Destillats einen Aether von nur 4% Verlust an gleichviel Wasser zu erhalten, wenn sich auch das hohe specifische Gewicht früher, als ich gewünscht, einstellte. Es muss also noch die Bestätigung dieser Angaben im wissenschaftlichen Interesse abgewartet werden. Ein praktisches Interesse für die Pharmacie wird keinesfalls daraus hervorgehen.

Nach den Lehrbüchern der Chemie ist der reine Essigäther in 7 bis $7\frac{1}{2}$ Theilen destillirten Wassers löslich. Die Pharmacopoe verlangt 7 Theile, also die äusserste Gränze. Je mehr Weingeist der Essigäther enthält, in desto kleineren Mengen Wasser ist er löslich, und aus diesem Grunde sagt die Pharmacopoe, der Essigäther solle in keiner kleineren Menge (*quantitate*) als der siebenfachen löslich sein. Da in der Pharmacopoe alle Zahlenangaben sich auf Gewichte beziehen, so müsste dieser Versuch auf der Wage ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke wägt man sich eine Drachme Essigäther in ein langes Arzneigläschen genau ab und giesst allmählig destillirtes Wasser hinzu, indem man zwischen jeden Zusatz tüchtig umschüttelt, und beobachtet, ob sich noch Essigäther abscheidet. Dies ist im letzten Augenblicke sehr schwierig zu bestimmen, da die kleinen Tröpfchen von Essigäther und die Luftbläschen nur langsam steigen und die Scheidung erst nach längerer Zeit stattfindet. Dieser Versuch lässt immer einige Unsicherheit, indem man nicht gewiss ist, ob man nicht noch eine kleine Menge Wasser zusetzen könne oder bereits zu viel zugesetzt habe.

Mit Anwendung dieser Methode und von Grammgewichten wurden folgende Resultate erhalten.

3 Grammen Essigäther wurden in einem Kolben, welcher genau tarirt war, mit tropfenweisem Zusatze von Wasser so lange geschüttelt, bis alle Bläschen verschwunden waren. Das zugesetzte Wasser wog 34,2 Grammen. Die Lösung fand also in 11,4 Theilen Statt.

2,655 Grm. Essigäther forderten zur Lösung 31,045 Grm. Wasser. Die Lösung fand also in 11,6 Theilen Statt.

Dieser Aether gab an ein gleiches Volum Wasser 13% ab. Gewöhnlich hat man diese letztere Methode in einer ganz falschen Weise benutzt, um die Lösbarkeit des Essigäthers zu bestimmen. Die 13 Volumtheile aufgelösten Aethers mit ihrem specif. Gew. 0,89 multiplicirt, gaben 11,57 Gewichtstheile, und wenn diese in den 100 Volumen Wasser aufgelöst wären, so würde dies eine Löslichkeit in 8,6 Theilen anzeigen, während der Versuch direct 11,5 Thle. gegeben hat. Es kann also nicht ohne weiteres aus dem Verschluckungsquotienten des Aethers seine vollständige Löslichkeit in reinem Wasser abgeleitet werden.

Dieser scheinbare Widerspruch mit sich selbst löst sich sehr einfach. Bei einem Lösungsversuche setzt man voraus, dass der zu lösende aber noch nicht gelöste Körper seine Beschaffenheit nicht ändert, sowie etwa bei Glaubersalz und Salpeter, wenn sie in Wasser kommen. Der nicht gelöste Theil ist schwefelsaures Natron mit 10 Atom und Salpeter ohne Wasser. Bei dem Schüttelungsversuche ändert sich die Beschaffenheit des zu lösenden Körpers. Während ich anfangs wasserleeren Essigäther löse, habe ich gegen Ende einen wasserhaltigen vor mir. Es muss das Gleichgewicht der Ziehkräfte bei einer gewissen Durchdringung beider Flüssigkeiten erreicht werden. Tröpfelt man aber Wasser zum Essigäther, bis er ganz gelöst ist, so muss auch gegen Ende der wasserhaltige Aether von einem bereits ätherhaltigen Wasser gelöst werden, und es erscheint

in diesem Falle der Essigäther als vollkommen gelöst, wie ein festes Salz sich zum Wasser verhaltend. Weit bequemer als durch vollständige Lösung lässt sich ein praktisches Resultat durch Schütteln gleicher Volumina Wasser und Essigäther erhalten. Man bedient sich dazu des schon früher beim Schwefeläther angewendeten

Fig. 29.



Schüttelgläschens, Fig. 29. Zuerst giesst man destillirtes Wasser bis an 0, dann Essigäther bis an 10; setzt die Fläche des Fingers oder einen Kork auf und schüttelt tüchtig durch. Die Scheidegränze beider Flüssigkeiten soll bei 2 oder $2\frac{1}{2}$ stehen, was 20 bis 25 Proc. von dem Volum des Essigäthers ausmacht, die an das Wasser übergegangen sind.

Die Ansicht über die Bildung des Essigäthers nach der Aethyltheorie ist folgende. Kommt Aetherschwefelsäure mit essigsaurem Natron bei höherer Temperatur in Wechselwirkung, so zersetzt sie sich wechselseitig. Von dem sauren schwefelsauren Aethyloxyde gehen die zwei Atome Schwefelsäure an das Natron und bilden doppelt schwefelsaures Natron, die Essigsäure verbindet sich mit dem Aethyloxyde zu Essigäther und dieser destillirt ab. Die Aethyltheorie betrachtet den Essigäther als ein Salz. Die empirische Formel lässt sich

allerdings in diese beiden Bestandtheile zerfallen, aber ein Beweis, dass dieselben im Essigäther als solche enthalten sind, kann nicht entfernt geführt werden. Erstlich hat der Essigäther keine einzige Eigenschaft eines essigsauren Salzes; mit Eisenoxydsalzen giebt er keine rothe Färbung, durch Destillation mit verdünnter Säure entwickelt er keine Essigsäure. Wasserleere Alkalien entwickeln daraus kein Aethyloxyd.

Aus welchen Gründen man sich berechtigt halten dürfte, dem Aethyloxyd unter allen Basen allein die Eigenschaft zuzuschreiben, die Natur aller Säuren vollkommen zu verhüllen und damit eine Reihe abnormaler Salze zu bilden, die in jeder Beziehung von allen anderen Salzen derselben Säure auf die unbegreiflichste Weise abweichen, leuchtet durchaus nicht ein.

Viel übereinstimmender mit den Reactionserscheinungen betrachtet man den Essigäther als bestehend aus 1 Atom Essigsäure weniger 1 Atom Sauerstoff, und 1 Atom Weingeist weniger 1 Atom Wasserstoff. Er ist nach dieser Ansicht ein amidartiger Körper, welcher durch Aufnahme von 1 Atom Wasser in Essigsäure und Weingeist zerfällt, wie es auch der Versuch zeigt. Der Essigäther, so wie alle anderen zusammengesetzten Aether, tritt aus der Reihe der salzartigen Verbindungen, wie das Oxamid, aus. Der Mangel jeder Reaction auf Essigsäure kann nun nicht mehr befremden und befreit uns von einem Ausnahmezustand, der keine Analogieen hat. Seine Bestandtheile sind, wie jene des Oxamids, als solche nicht darstellbar und wir können kaum sagen, ob er eine binäre Verbindung ist. In derselben Lage sind wir auch beim Oxamid. Wenn $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2 \cdot \text{O}_2$ eine einfache Verbindung der vier Elemente ist, wie etwa Harnstoff, so können natürlich alle Versuche, daraus Amid und Kohlenoxyd darzustellen, zu keinem Resultate führen, aus dem einfachen Grunde, weil sie alsdann nicht darin enthalten sind. Die Vereinigung von Amid mit $\text{C}_2 \cdot \text{O}_2$ im Oxamid kann man nicht durch eine chemische Differenz, wie zwischen Säure und Basis, erklären, theils weil die einzelnen Bestandtheile als solche und ihren Eigenschaften nach unbekannt sind, dann aber auch, weil der Verbindung alle Eigenschaften eines Salzes abgehen. Genau dasselbe findet beim Essigäther Statt. Betrachten wir ihn als eine einfache Verbindung der drei Elemente, so ist seine Formel die Summe der Atome seiner Bestandtheile; seine empirische Formel würde in diesem Falle zugleich

seine rationelle sein, nämlich $C_6 H_8 O_4$, und falls sich aus Mangel einer Verbindung das Atomgewicht nicht bestimmen liesse, die noch einfachere $C_6 H_8 O$. Ganz ähnlich würde der Oxaläther $C_6 H_8 O_3$ sein. Ohne jedoch näher hierauf einzugehen, müssen wir im vorliegenden Falle die Formel wenigstens so construiren, dass sie mit den Reactionserscheinungen übereinstimmt. Wenn Aldid-unterschwefelsäure ($C_4 H_5 O_2 + S_2 O_5$) mit essigsauerm Natron zur Zersetzung gelangt, so geht 1 Atom Sauerstoff von der Essigsäure an $S_2 O_5$ und bildet damit $2SO_3$, die sich mit dem Natron verbinden. Die hypothetische Verbindung $C_4 H_5 O_2$ tritt mit der entsauerstofften Essigsäure $C_4 H_8 O_2$ zu Essigäther zusammen. Nach dieser Formel kann man die Reactionen der essigsaueren Salze von dem Essigäther nicht verlangen, die er in der That auch nicht zeigt.

Der Essigäther wurde von Lauragais um die Mitte des vorigen Jahrhunderts entdeckt und durch die Einwirkung von Essigsäure auf Alkohol erhalten. Scheele zeigte, dass die Bildung des Aethers durch Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure ungemein befördert werde. Sehr lange trennte man die Destillation der Essigsäure von der Bereitung des Aethers. Erst Voigt in Erfurt vereinigte beide Operationen in eine, wie sie meistens noch heute zu Tage ausgeführt wird. Von da an unterschieden sich die Bereitungsmethoden nur noch durch Zahlen. Dumas und Boullay ermittelten in ihrer grossen Arbeit über Aether die richtige Elementarzusammensetzung und stellten die im allgemeinen noch geltende Ansicht über dessen Zusammensetzung aus Essigsäure und Schwefeläther auf.

Aether aceticus. Rec. Acidi aceticici (ex Natri acet. cryst. part 10, et Acid. sulphur. crudi part 4 obtenti) partes novem.

Spir. Vinirectificatissimi.

Acidi sulphuricicrudi sing. partes octo;

destillant partes decem; quas cum dimidio volumine solutionis saturatae Salis communis conquassatas et rite separatas supra Chloreto calcico sicco rectifica.

Aether cum pari volumine Aquae destillatae conquassatus non nisi quartam sui voluminis partem ad aquam amittat.

Aloë. Aloe.

Aloë lucida. Glänzende Aloe.

Eine aus Stücken verschiedener Grösse bestehende Substanz, von unregelmässiger, eckiger Form, an den Rändern durchsichtig, von glänzendem Bruche, von grünlich rothbrauner Farbe, gerieben gelb werdend, von sehr bitterem Geschmacke, in der Kälte zerreiblich, in der Wärme erweichend. Im Wasser löst sie sich, mit Hinterlassung fremder eingemengter Stoffe, mit trüber, im Weingeist mit klarer Lösung. Es ist der verhärtete Saft verschiedener Arten von Aloe, die im südlichen Afrika einheimisch sind. Z. B. der der *Aloë socotorina*, *purpurascens* und *spicata*, die nicht genau bekannt sind.

Es kommen verschiedene Sorten von Aloe im Handel vor. Die glänzende Aloe, *Aloë lucida*, welche von allen die gebräuchlichste ist, stellt grosse unregelmässige Stücke dar, die stets aus Kisten von 150 bis 200 Pfund ausgeschlagen werden. Sie sind unregelmässig kantig, spröde, zersplittern durch Schlag, und geben einen glasglänzenden Bruch. Aloe lässt sich leicht pulverisiren und giebt ein hochsaffrangelbes Pulver. In der Wärme wird die Aloe weich, brennt angezündet schwach, mit stark leuchtender Flamme. Sie hat einen widerlichen Geruch und einen höchst bitteren, unangenehmen Geschmack. Sie stammt von verschiedenen Arten des Genus *Aloë* her, namentlich von *Aloë spicata*, *arborescens*, *Comelini*, *mitraeformis* und *lingua*.

Die *Aloë lucida*, oder auch ihrem Vaterlande nach *capensis* genannt, wird in der Art gewonnen, dass die Blätter der Pflanze nahe am Stamme abgeschnitten und über Gefässen abtröpfeln gelassen werden. Der ausgeflossene Saft erhärtet an der Sonne. Presst man die Blätter aus und bewirkt die Eintrocknung durch die Sonne oder gelinde Wärme, so wird eine geringere Sorte erhalten, die durch Auflösen und Durchsiehen verbessert werden kann.

Die socotrinische Aloe soll ursprünglich, wie ihr Name andeutet, von der Insel Socotora herkommen, und zwar von der *Aloë socotorina* (*Syn. purpurascens*). Allein diese Pflanze wurde ebenfalls nach Südafrika gebracht, so dass nun wohl wenig mehr von dieser kleinen Insel herkommen mag. Sie ist nicht so hellglänzend als die *lucida*, und enthält häufig Höhlungen. Geschmack und Geruch sind ebenso unangenehm wie bei der anderen.

Die *Aloë hepatica*, Leberaloe, findet sich im Handel vorzüglich in Kürbissen und wird aus Griechenland und dem griechischen Archipel hergebracht. Sie stellt ziemlich grosse, unregelmässige Stücke von dunkelbrauner Farbe dar, die auf dem Bruche dunkel leberbraun, schwach glänzend erscheinen. Sie ist nicht durchscheinend, lässt sich leicht stossen und giebt ein röthlich gelbes Pulver. Durch feine Risse und kleine Höhlungen von der Grösse eines Stecknadelknopfes und grösser unterscheidet sich diese Sorte. Ihr Geruch ist nicht so unangenehm als jener der *Aloë lucida*, der Geschmack, wie bei allen, unangenehm bitter.

Die *Aloë de Barbados* kommt in Kürbissen und in Fässern von 7 bis 8 Centnern in den Handel. Sie hat einen muschlichen, aber weniger glänzenden Bruch als die Capaloe und eine dunkelbraune fast in's Schwarze gehende Farbe. Sie soll eine mildere Wirkung als die anderen Aloesorten haben und wird vorzugsweise in England und seinen Colonien gebraucht. Sie steht im Preise höher als die Capaloe.

Die *Aloë de Mecca* ist unansehnlich, von splitterigem Bruche, fast schwarzer Farbe und beinahe geruchlos.

Die *Aloë caballina* ist die schlechteste Sorte. Man findet sie in guten Handlungen gar nicht mehr vor.

In der Bezeichnung der Aloesorten herrscht eine grosse Verwirrung. Die Namen kommen aus den Büchern in's Leben und werden hier *promiscue* gebraucht. So nennen Viele jede Aloe *Aloë socotrina*, gleichgültig, woher sie komme. In Frankreich heisst die Capaloe auch *Socotrina*; die von Barbados wird nicht selten *Hepatica* genannt.

Den Pharmaceuten interessirt nur eine Sorte, nämlich die Capaloe oder *lucida*. Ehemals verstand man unter *lucida* die ganz besonders schöne Waare von möglichst lichter Farbe. Jetzt nennt man jede gute Capaloe von glasigem Bruche *lucida*. Alle Aloesorten sind ein Gemenge in Wasser löslicher und unlöslicher Extractivstoffe. Sie sind ganz in Weingeist löslich. In wenig Wasser lösen sie sich ebenfalls vollständig, in dem eine concentrirte Lösung des wässrigen Bestandtheils selbst ein Lösungsmittel für den harzigen ist. Das Nähere hierüber unter *Extractum Aloës*. *Hexandria*, *Monogynia* Cl. VI., Ord. 1.

Alumen. Alaun.

Sulphas Aluminico-Kalicus cum aqua. Schwefelsaure Kali-Thonerde.

Ein aus farblosen, krystallinischen, halbdurchsichtigen Stücken bestehendes Salz, von süßlich herbem Geschmacke, im sechszehn- bis zwanzigfachen Gewichte kalten, in der gleichen Menge siedenden Wassers löslich, an der Luft nur wenig verwitternd. Er besteht aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Kali und Wasser. Derjenige, welcher statt Kali Ammoniak enthält, soll verworfen werden. Er wird in eigenen Fabriken aus der Alaunerde bereitet. Er soll nicht zu sehr mit Eisen verunreinigt sein.

Der gewöhnliche Alaun, Kalialaun, wird in den Alaunhütten im Grossen bereitet. Sein Gebrauch in der Färberei ist sehr gross. Der Bedarf der Apotheken so verschwindend klein, dass er von den Fabrikanten gar nicht berücksichtigt wird. Die Färber bedürfen übrigens den Alaun so rein und namentlich frei von Eisen, dass der Apotheker sich des im Handel vorkommenden guten Alauns unmittelbar bedienen kann. Der Alaun wird aus der Alaunerde gemacht. Dieselbe ist ein natürliches Gemenge von Braunkohle, Schwefelkies und Thon. Durch Einwirkung von Luft und Wasser entzünden sich diese Gemenge und die Masse geht auf den Halden in einen langsamen glimmenden Verbrennungsprocess über. Der Schwefelkies oxydirt sich zu schwefelsaurem Eisenoxyd, von welchem die Thonerde des Gemenges zum Theil aufgelöst wird. Ein grosser Theil des Eisenoxydes bleibt in der Schwefelsäure aufgelöst und geht in die Mutterlauge über, nachdem durch das Fällungsmittel der Alaun als Mehl ausgeschieden ist. Man könnte daraus bedeutende Mengen von Eisenvitriol gewinnen, wenn dieser Stoff nicht an sich schon im reinen Zustande in solchen Mengen producirt würde, dass er kaum abgesetzt werden kann. Er würde kaum die Kosten der Verpackung und Versendung verlohnen. Als Fällungsmittel dienen alle wohlfeilen Kalisalze, die als Nebenproducte bei anderen chemischen Operationen gewonnen werden. Das beste Fällungsmittel ist natürlich das schwefelsaure Kali, welches als Nebenproduct bei der Bereitung der Salpetersäure aus gemeinem Kalisalpeter erhalten wird. Da aber in der Alaunrohlauge viele freie Schwefelsäure vorhanden ist, so können auch andere Kalisalze zu diesem Zwecke verwendet werden, namentlich das Chlorkalium, welches in dem Seifensiederflusse und der Glasgalle enthalten ist. Durch verschiedene Aenderungen in den Fabrikationszweigen, welche diese Fällungsmittel liefern, wurden dieselben in viel kleinerer Menge producirt und den Alaunfabrikanten die Erhaltung wohlfeiler Kalisalze ungemein erschwert. Als man die Salpetersäure aus dem wohlfeileren Chilisalpeter zu bereiten anfang, wurde schwefelsaures Natron statt Kali als Nebenproduct erhalten. Die Fabrikation der Seife und des Glases aus Soda gaben entweder gar keine Abfälle mehr oder nur kochsalzhaltige, welche nicht zu gebrauchen waren. Die Fabrikanten des Alauns waren deshalb eine Zeitlang gezwungen, sich theurerer Kalisalze zu bedienen, ja sogar Pottasche anzuwenden, wodurch die Fällungsmittel des Alauns wieder so im Preise stiegen, dass man bei der erwähnten chemischen Fabrikation, namentlich bei der Salpetersäurebereitung, wieder zu Kalisalzen zurückging.

Die grösste Belästigung des Alaunfabrikanten ist die rothbraune, eisenoxydhaltige Mutterlauge. Lässt man die Halden etwas heisser werden, so zersetzt

sich das schwefelsaure Eisenoxyd mit der thonerdehaltigen Erde und es entsteht schwefelsaure Thonerde. Man erkennt dies sogleich an der farblosen Lösung der gebrannten Alaunerde. Ich habe in dieser Beziehung einem Alaunfabrikanten die Idee angegeben, die Alaunerde in senkrechten immerwährenden Schachtföfen der Selbstverbrennung auszusetzen. Die Vortheile dieser Einrichtung sind augenfällig. Ist einmal der Ofen im Gange, so zünden die anderen in Oxydation begriffenen Schichten die oberen kalten immer an. Da kein Wärmeverlust nach aussen ist, so steigt die Hitze weit höher, als in den durch Luft und Regen abgekühlten Halden. Unten wird gahre, gebrannte Alaunerde herausgezogen und oben frische wieder aufgegeben. Es wird ungleich weniger Raum erfordert, da die Verbrennung rascher von statten und die Substanzen mehr in die Höhe steigen. Die ausgebrannte Erde ist von derselben Beschaffenheit, weil alle denselben Weg durchlaufen muss, während in den Halden die äusseren abgekühlten Schichten sehr viel Eisen enthalten und nur die tieferen zum Theil davon befreit sein können. Der Regen spült nichts hinweg, die Jahreszeiten sind ohne Einfluss, und besonders bleibt zu beachten, dass das Eisenoxyd, fast alles, in den unlöslichen Zustand übergehen muss. Ich überlasse den Alaunfabrikanten die Ausbeutung dieser Ansicht, welche vielleicht einige mechanische Schwierigkeiten darbietet, die aber nicht unüberwindlich scheinen.

Eine ungleich rationellere Alaunbereitungsmethode ist in der neuesten Zeit in Aufnahme gekommen. Wenn man einmal in der Lage ist, theure Kalisalze und namentlich Pottasche anwenden zu müssen, so ist es nur noch ein Schritt weiter, auch eine reinere Thonerde in den Gebrauch zu ziehen. Die Natur bietet uns diese im plastischen Thon. Derselbe ist viel verbreitet und namentlich ist unsere rheinische Gegend reichlich damit beschenkt. Der Thon ist ein Silicat der Thonerde mit Wasser. Meistens besteht er aus 1 Atom Thonerde, 2 Atomen Kieselsäure und 2 Atomen Wasser. In dieser Zusammensetzung enthält er 39 Procent reine Thonerde. Der reine weisse Pfeifenthon wird gemahlen, mit Pottasche gemengt, diese zu Cylindern geformt, getrocknet und in einem Flammofen durchgeglüht. Man kann diese Arbeit auch auf einem flachen Heerde eines Flammofens vornehmen. Die gebrannte Masse wird unter Mühlsteinen oder zwischen Walzen zu Pulver gemahlen und in hölzernen Kübeln mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Sie gesteht nach wenigen Minuten zu einem festen halbfeuchten Krystallmehl, worin die Kieselerde im gallertartigen, löslichen Zustande enthalten ist. Durch Austrocknen in einer Trockenkammer geht diese in die unlösliche Modification über, und es kann nun der Alaun mit siedendem Wasser ausgezogen werden. Lässt man die Lösung unter Rühren erkalten, so erhält man ein feines Krystallmehl, welches durch Abwaschen von der Mutterlauge gereinigt wird. Die Waschwasser werden später der Schwefelsäure zugesetzt. Das Alaunmehl wird siedend heiss gelöst und in den Waschkübeln in bekannter Art in Krystalle verwandelt und so in den Handel gebracht. Vortheilhaft kann man diese Arbeit nur bei sehr naher Beziehung der Schwefelsäure oder eigener Bereitung derselben ausführen. Man kann ohne Zweifel das Sauerwasser der Kammern ohne fernere Eindickung dazu gebrauchen, wenigstens jenes der Bleipfannen, ohne die Concentration der Schwefelsäure, welche die grösste Mühe macht, zu vollenden. Dadurch erhält man die Schwefelsäure auf dem wohlfeilsten Wege. Berücksichtigt man nicht kleinere Verluste in der Fabrikation, so kann man erwarten, von 131 Pfund Pfeifenthon, 70 bis 80 Pfund Pottasche, 196 Pfund englischer Schwefelsäure, oder eine dieser Menge entsprechende Quantität Sauerwasser der Kammern, 474 Pf. krystallisirten Alaun zu bereiten. Die ausgeschiedene Kieselerde kann mit roher Salzsäure behandelt und ausgewaschen in der Porcellanfabrikation angewendet werden.

Diese Darstellungsmethode des Alauns ist ungleich rationeller, als jene,

den gebrannten Thon in starker Schwefelsäure aufzulösen. Es gehören dazu Gefässe, welche die Einwirkung einer hohen Temperatur und einer concentrirten Schwefelsäure vertragen, und ein lange fortgesetztes Kochen, und dennoch ist die Aufschliessung nicht vollständig. Wird hingegen der Thon mit Pottasche geglüht, so geht die Kieselerde mit dem Kali eine Verbindung ein, die mit der grössten Leichtigkeit von verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, und es kann deshalb diese Operation in hölzernen Gefässen vorgenommen werden, indem die Schwefelsäure im selben Augenblicke, wo sie in das Pulver kommt, auch schon gebunden wird.

Es wäre noch der Versuch zu machen, ob man nicht auch statt der Pottasche Chlorkalium oder Seifensiederfluss anwenden könnte, wenn man dieses mit Thon gemengt in einem Flammofen calcinirte, durch welchen man Wasserdampf streichen liesse. Diese Fabrikationsmethode bietet grosse Vortheile dar. Sie ist weit weniger an bestimmte Orte gebunden, als die alte Bereitungsweise aus Alaunerde, die an Ort und Stelle ausgeführt werden muss, indem der Transport so collossaler Erdmassen ganz unausführbar ist. Die sehr reinen Stoffe der neuen Bereitungsverfahren vertragen leicht einen kleinen Transport, wenn man dadurch sich an einen Fluss ziehen kann, oder das Brennmaterial vortheilhafter gewinnt. In wenigen Tagen ist der Alaun vom Anfange an fertig gemacht. Man bedarf keiner grossen Bodenfläche dazu, wie bei der Haldenbrennerei.

Der krystallisirte Alaun besteht aus 1 Atom Kali ($\text{KO} = 47,2$), 1 Atom Thonerde ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 51,4$), 4 Atomen Schwefelsäure ($4\text{SO}_3 = 160$) und 24 Atomen Wasser ($24\text{H}_2\text{O} = 216$). Sein Atomgewicht ist also 474,6. Der Umstand, dass der Alaun nur ungefähr 10 Procent Kali enthält, lässt die Anwendung eines reineren und etwas theureren Kalisalzes zu.

Der Umstand, dass der Alaun eines der wohlfeilsten Salze ist, die durch chemische Kunst bereitet werden, schützt vollständig gegen absichtliche Verfälschungen. Bei nicht genügender Raffination des Alauns kann er Eisen enthalten, wogegen auch die Pharmacopoe warnt. Dasselbe wird durch Blutlaugensalz entdeckt, indem Ammoniak und Schwefelammonium auch mit dem reinen Alaun weisse Niederschläge von reiner Thonerde geben, die eine kleine, und selbst eine grössere Menge Eisenoxyd ganz verhüllen können. Die bei der Gasfabrikation aus Steinkohle abfallenden Waschwasser, welche häufig zur Alaunfabrikation benutzt werden, enthalten kohlensaures Ammoniak. Sowohl der reine Ammoniakalaun als auch der gemischte kann sehr gut in der Färberei verwendet werden. Man hat demnach den Alaun auch auf einen Gehalt an Ammoniak zu prüfen. Dies geschieht bekanntlich durch Erhitzen mit ätzendem oder kohlensaurem Kali. Man thut dies in einem kleinen Arzneiglase oder einer Probirröhre, und hält einen feuchten Streifen von geröthetem Lackmuspapier in den leeren Raum des Gläschens. Wenn Ammoniak im Alaun ist, so wird das rothe Lackmuspapier von den Dämpfen gebläuet. Eine schwache Reaction auf Ammoniak hindert nicht die Anwendung des Alauns.

Der Alaun ist in der Officine im gepulverten Zustande vorrätzig. Das Pulvern geschieht in einem grossen gewärmten Mörser aus Gusseisen oder Marmor. Nachdem die grossen Alaunstücke etwas zerschlagen sind, stellt man sie an einen nicht zu heissen Ort des Trockenofens, um die letzten Reste von Mutterlauge zu verflüchtigen.

Alumen ustum.

Gebrannter Alaun. Schwefelsaures Kali-Ammoniak.

Der Alaun soll in einem unverglasten irdenen Topfe von genügender Weite gebrannt werden, bis er fast ganz in eine leichte schwammige Masse verwandelt ist, die man, von der dichteren getrennt, an einem trockenen Orte aufbewahren soll.

Er soll weiss und grösstentheils in Wasser löslich sein.

Der gebrannte und entwässerte Alaun wird in der Art dargestellt, dass man reinen krystallisirten Alaun in gröbliche Stücke zerstösst und diese in einem flachen unglasirten Gefässe vorsichtig erhitzt.

Als Gefäss kann man die bekannten Untersatzscherben von Blumentöpfen benutzen. Man setzt eine solche auf ein Oefchen, welches sie ganz schliesst und wo der Zug durch ein seitliches Rohr abgeführt wird. Durch ein gelindes Feuer lässt man den Alaun in seinem Krystallwasser schmelzen und hält dieses Feuer eine geraume Zeit an. Dadurch erhält die geschmolzene Masse eine zähe, leimartige Beschaffenheit und wird dadurch erst zu dem schwammartigen Aufblähen geneigt, worin die eigentliche Schönheit des gebrannten Alauns besteht. Wenn die Masse allmählig sehr zähflüssig geworden ist, so verstärkt man das Feuer und lässt sie ohne umzurühren aufschwellen, so lange man noch eine Bewegung darin sieht. Nach dem Erkalten löst sich das Ganze vollkommen rein von dem Gefässe ab. Man kann die obere Schicht, die zuweilen glasartig durchsichtig ist, mit einem Messer abschneiden und der folgenden Schmelzung zusetzen. Da die aufgequollene Masse ein schlechter Leiter der Wärme ist, so ist es zweckmässiger, flache als hohe Gefässe anzuwenden.

Die Erscheinungen des Alaunbrennens sind am genauesten von Hertwig (Pogg. Annalen, 55, 99) untersucht worden. Es besteht wesentlich in einem Vertreiben des Wassers, welches, wenn die Hitze hinreicht, dasselbe in Dämpfe zu verwandeln, die zähe Masse aufbläht.

Wird der krystallisirte Alaun im Dampf- oder Wasserbade erhitzt, und längere Zeit in dieser Temperatur erhalten, so schmilzt er in seinem Krystallwasser und wird unter Wasserverlust, der zuletzt bis zu 19 Procent geht, immer dickflüssiger, und verwandelt sich endlich in eine durchsichtige glasartige Masse, welche bloss noch 14 Atome Wasser enthält. Diese Masse längere Zeit, bis sich kein Gewichtsverlust mehr zeigt, in einer Temperatur von 90° R. gehalten, verwandelt sich unter Aufblähen und unter einem Totalverlust von 36 Procent Wasser in eine poröse Masse, welche noch 5 Procent Wasser enthält, und sich bis 128° R. nicht weiter verändert. Bei 144° R. beträgt der Totalverlust 43,565 Procent Wasser; bei 224° R. beträgt er 44,439 Procent. Der Alaun enthält alsdann noch $\frac{1}{2}$ Atom oder 1,836 Procent Wasser.

Bei höherer Temperatur wird die Schwefelsäure, welche an die Thonerde gebunden ist, zersetzt, und entweicht als Sauerstoff und schweflige Säure, und schwefelsaures Kali mit Thonerde bleibt zurück. Durch Glühen mit Kohle giebt der Alaun einen Porphyr.

Der gebrannte Alaun ist sehr schwer in Wasser löslich. Er wird vielfach zu Zahnpulvern gebraucht. Man stösst ihn zu Pulver und bewahrt dasselbe in Glasflaschen auf.

Ammoniacum oder *Gummi Ammoniacum*.

Ammoniakgummi.

Von *Dorema Ammoniacum* oder *Armeniacum* Don. Natürliche Familie der Umbelliferen.

Ein Gummiharz in undurchsichtigen Klumpen und Körnern, äusserlich gelbbraun, innerlich weiss, von Fettglanz, in der Kälte ziemlich hart und brüchig, in der Wärme erweichend, häufig unter sich an einander klebend, von etwas scharfem, widerlich bitterem Geschmacke. Es ist der verhärtete Saft einer in Persien wachsenden Pflanze.

Das beste Ammoniak ist das *Ammoniacum in granis* oder *lacrymis*. Es sind rundliche oder länglichrunde, erbsen- bis wallnussgrosse Körner, manchmal unter sich zusammengebacken, und enthält häufig Samen. Unter der Sorte, welche bloss aus einzelnen Körnern besteht, kommen dieselben selten vor. Das Ammoniak in Körnern ist auf dem Bruche milchweiss und gelblichweiss, aussen gewöhnlich gelblich, und besitzt Fettglanz auf dem Bruche. Specif. Gewicht 1,207. Im Platinlöffel schmilzt es schwer, kocht und verbreitet einen unangenehmen, fast etwas knoblauchartigen Geruch. Es verbrennt mit russender Flamme und giebt eine grosse, leichte, schwammige Kohle, die beim fortgesetzten Glühen ein weisses lockeres Skelet von Asche zurücklässt. Wasser löst es zum Theil zu einer milchigen Flüssigkeit (*Lac Ammoniaci*) auf, und Alkohol giebt damit eine gelbbraune Auflösung, wobei etwas weniger als die Hälfte zurückbleibt. 32 Unzen geben durch Destillation mit Wasser 1 Drachme ätherisches Oel. Nach den damit vorgenommenen Analysen enthält es an 70 Procent Harz und 18 bis 22 Procent des gummigen Bestandtheiles. Das Harz erhält man durch Behandlung mit Alkohol, Vermischen mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols. In diesem Zustande ist es röthlich, durchsichtig, erweicht in der Wärme der Hand, schmilzt bei 42 bis 43° R., riecht wie das Gummiharz, ist geschmacklos und wird durch Reiben nicht elektrisch. In Alkohol ist es leicht löslich. Aether scheidet es in zwei Harze, von denen eines ungelöst bleibt. Der gummige Bestandtheil löst sich nach der Behandlung mit Alkohol in Wasser auf. Nach dem Abdampfen ist das Gummi rothgelb durchsichtig, spröde und von schwach bitterem Geschmacke, Salpetersäure erzeugt damit Schleimsäure, nebst Aepfel- und Kleesäure.

Die Mutterpflanze ist noch nicht genau bekannt. Früher glaubte man, dass es von *Heracleum gummiferum* herkomme, einer Pflanze, die in Lybien, Abyssinien und dem südlichen Aegypten wachsen soll. Nach Untersuchungen von Don soll es von einer in Persien oder Khorasan wachsenden Pflanze herkommen, der er den oben angeführten Namen giebt. Der Text der Pharmacopoe nennt sie *Dorema armeniacum* D. Don. Abkürzungen dürfen in keiner Art in einem Gesetzbuche vorkommen. Es ist ein Formfehler, wenn auch keine Verwechslungen oder Unglücke dadurch veranlasst werden können. Sogar das Wort *Recipe* sollte ausgeschrieben sein. Eine neuere Nachricht von Buhse (Arch. d. Pharm. 71, 218) lässt die Sache ebenfalls unentschieden.

Das Ammoniak wird nur in der Form des nächsten Artikels angewendet.

Ammoniacum depuratum oder *Gummi Ammoniacum depuratum.* Gereinigtes Ammoniakgummi.

Das ausgewählte Ammoniakgummi soll in der kalten Jahreszeit durch Reiben in Pulver verwandelt und von den anhängenden Unreinigkeiten mit Hülfe eines Haarsiebes getrennt werden.

Es soll an einem nicht zu warmen Orte in Papier eingewickelt aufbewahrt werden.

Das Zerreiben statt des Stossens ist wohl aus dem Grunde vorgeschrieben, damit die mechanischen Unreinigkeiten nicht in Pulver verwandelt mit dem Gummiharze durch die Poren des Siebes gehen sollen. Für das zum innerlichen Gebrauche bestimmte Harz ist diese Vorsicht wohl zu empfehlen, so mühsam auch deren Ausführung ist. Dagegen kann das zu Pflastern bestimmte Harz auch füglich gestossen und gesiebt werden. Man setzt es eine Nacht hindurch im Freien dem Froste aus, und stösst es im eisernen Mörser zu Pulver, welches man durch ein nicht zu feines Haarsieb absondert. Man packt es gewöhnlich in längliche, spitze Tuten aus Schreibpapier und bewahrt es darin auf. Wegen des Gehaltes an ätherischem Oel soll es in grossen steinernen Töpfen, oder noch besser in Blechkasten aufbewahrt werden. Es backt immer wieder zu festen Klumpen zusammen, die sich zwar leicht zerreiben lassen, aber dabei immer wieder eine neue Arbeit veranlassen. Zur Bereitung von Pflastern müssen diese Klumpen in einem Mörser zerstoßen und durch ein kleines Handsieb geschlagen werden. In der Rezeptur wird es zu Pillen und Emulsionen verbraucht. Zur letzteren Arzneiform muss es mit sehr wenig reinem Wasser fleissig zerrieben werden. Es ist ganz verkehrt, wenn man glaubt, mit Syrup oder Gummischleim eine bessere Milch zu erhalten. Diese dicklichen Flüssigkeiten schützen durch ihre Cohäsion zu sehr gegen den Druck des Pistills.

Ammoniacum carbonicum. Kohlenfaures Ammoniak.
Flüchtiges Alkali. Flüchtiges Laugensalz.

Ein aus weissen Massen bestehendes Salz, mit pulverförmiger Oberfläche, an der Luft vollkommen verwitternd, Schlund und Nase beim Einathmen heftig reizend, von scharfem alkalischem Geschmack, in der Hitze vollkommen flüchtig, und in zwei Theilen Wasser löslich. Es besteht aus Ammoniak und Kohlensäure.

Es soll von Metallen und fremdartigen Salzen frei sein. Es wird in chemischen Fabriken bereitet.

Es muss in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Dieses Salz kann nicht wohl im pharmaceutischen Laboratorium dargestellt werden, wenigstens nicht mit Vortheil. Seine Bereitung erfordert viele Uebung und eine durchaus gleiche Manipulation, um ein constantes Product zu erhalten. Ist es bei der ersten Sublimation verdorben, so kann es nicht durch eine

zweite Sublimation verbessert werden, da es sich dabei unvermeidlich zersetzt und verändert.

Das kohlen saure Ammoniak wird durch Sublimation eines Gemenges von einem Theile Salmiakpulver und zwei Theilen Kreide erhalten. Beide Substanzen werden vorher auf das Sorgfältigste getrocknet, dann mit einander innig vermischt und in das Sublimationsgefäss gebracht. Als solches benutzt man im Kleinen eine Retorte mit weitem Halse und Vorlage. Zwischen die Hälse beider bringt man eine Glasröhre an, um den entweichenden Gasarten Raum zu geben, wenn der Kolben nicht tubulirt ist, in welchem Falle man die Glasröhre hier anbringt. Im Grossen bedient man sich eigener Sublimirgefässe aus Erde oder Steingut mit passenden Vorlagen.

Die mit dem Gemenge beschickten Sublimirgefässe werden in einem Sandbade allmählig erwärmt, und während der Sublimation wird darauf geachtet, dass immer eine Oeffnung nach aussen frei bleibe, damit keine Explosion entstehe. Die Hitze wird allmählig gesteigert und endlich bis zum Glühen der Capelle getrieben. Während der Sublimation entweicht beständig Ammoniakgas, welches man durch eine Glasröhre in Wasser oder Weingeist leitet, um es nicht zu verlieren. Wenn die Gasentwicklung aufhört, kann man die Arbeit als beendet ansehen. Da man aus gläsernen Gefässen das Sublimat nicht anders als durch Zerschneiden derselben erhalten kann, so sucht man sie dadurch möglichst zu benutzen, dass man sie mehremale, mit erneuertem Einsatze in das Sublimationsgefäss, vorlegt, bis sie einen so dicken Anflug bekommen haben, dass sie sich von aussen nicht mehr abkühlen lassen, oder sich ganz zu verstopfen drohen. Bei einem regelmässigen Betriebe muss man die Gefässe so einrichten, dass man durch blosses Auseinandernehmen derselben, ohne sie zu zerbrechen, den Inhalt leicht herausnehmen könne.

Während der Zersetzung des Salmiaks durch die Kreide entwickelt sich beständig, neben der Bildung des Sublimats, Ammoniakgas. Denkt man sich 3 Atome Salmiak und 3 Atome Kreide in Wechselwirkung, so tritt von den 3 Atomen Ammoniak des Salmiaks eines gasförmig aus, und die übrigen 2 Atome Ammoniak verbinden sich mit den 3 Atomen Kohlensäure der Kreide zu anderthalb kohlen saurem Ammoniak. Es nimmt 2 Atome Wasser in sich auf. Seine Formel ist also $2 \text{N H}_3 + 3 \text{C O}_2 + 2 \text{H O}$, und sein Atomgewicht $34 + 66 + 18 = 118$. Es enthält 28,81 Procent Ammoniak.

Dieses Salz ist eigentlich die normale Verbindung, auf welche sich alle Pharmacopoen beziehen. Es wird bei der ersten Sublimation in der grössten Menge erhalten. Zugleich bilden sich aber immer noch kleine Mengen anderer Verbindungen, die an den näheren oder entfernteren Theilen des Sublimats sitzen. Unterwirft man das normale Salz in einer Retorte einer langsamen Sublimation, so setzt sich bei langsamer Erhitzung in dem Gewölbe der Retorte ein anderes Salz in krystallinischen Rinden an, welches auf 5 Atome Kohlensäure 4 Atome Ammoniak und 4 Atome Wasser enthält. Es enthält 31,85 Procent Ammoniak und ist also in dieser Beziehung reichhaltiger als das gewöhnliche Salz. Da aber der Unterschied im Ganzen nur 3 Procent beträgt, so wäre dieses Salz, wenigstens was die Bereitung des *Liquor Ammonii acetici* betrifft, nicht geradezu verwerflich. Unterwirft man noch einmal dieses Salz der Sublimation, so erhält man wieder $\frac{1}{4}$ kohlen saures Ammoniak nur mit einem etwas grösseren Wassergehalte.

Das officinelle Salz, sonst auch *Sal Alkali volatile*, oder *Sal volatile salis Ammoniaci* genannt, erleidet an der freien Luft eine Zersetzung. Nach Rose entweicht trockenes, einfach kohlen saures Ammoniak, nach Dalton verdunstet reines Ammoniak. Jedenfalls entweicht mehr Ammoniak als Kohlensäure, und es muss sich das Verhältniss der letzteren im Rückstande vermehren. Es bleibt

ein Salz übrig, welches auf 1 Atom Ammoniak 2 Atome Kohlensäure und 2 Atome Wasser enthält. Nach dieser Formel ($\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{HO}$ oder $17 + 44 + 18 = 79$) enthält es nur $21\frac{1}{2}$ Procent Ammoniak und kann demnach nicht das officinelle anderthalb kohlensaure Ammoniak ersetzen, da es mehr als 7 Procent Ammoniak weniger enthält. Dieses Salz bildet sich aus den meisten Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak, wenn sie der Luft längere Zeit ausgesetzt bleiben. Es stellt ein weisses Pulver dar, überzieht oberflächlich die Stücke des officinellen Salzes mit einer mehligten Kruste, die allmählig bis in's Innere dringt. Das doppelt kohlensaure Ammoniak ist geruchlos, schmeckt sehr wenig, nicht alkalisch, grünt aber den Veilchensaft. Es verdunstet an der Luft wahrscheinlich nur durch Zersetzung vermöge des Wassergehaltes der Luft, indem dadurch Kohlensäure in Freiheit gesetzt wird, und sich $1\frac{1}{2}$ kohlensaures Ammoniak wieder bildet. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, und setzt man zu der gesättigten Lösung noch mehr Salz, so entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäuregas. Aus diesem Grunde lässt sich auch das officinelle Salz nicht mit Kohlensäure sättigen. Bei 31°R . ist die Entwicklung der Kohlensäure lebhaft.

Die Naturgeschichte der Verbindungen des Ammoniaks und der Kohlensäure ist am genauesten und ausführlichsten von Heinrich Rose untersucht worden*).

Er hat die Zusammensetzung von einem Dutzend dieser Verbindungen festgestellt, und die Auffindung von noch mehreren in Aussicht gestellt. Es ist natürlich, dass diejenigen, welche am häufigsten vorkamen, auch schon früher bekannt waren.

Das anderthalb kohlensaure Ammoniak kann möglicher Weise folgende Verunreinigungen zeigen.

Es kann Salmiak enthalten, wenn derselbe unzersetzt mit verflüchtigt wurde. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Salzes giebt alsdann mit Silberlösung einen weissen Niederschlag.

Wenn es aus schwefelsaurem Ammoniak bereitet ist, kann es unterschwefligsaures Ammoniak enthalten, im Falle nicht vollständige Mischung der Substanzen stattfand. Das mit Essigsäure neutralisirte Salz giebt mit salpetersaurem Silberoxyde einen weissen, sich bald schwärzenden Niederschlag. Aus derselben Veranlassung kann es schwefelsaures Ammoniak enthalten, welches nach Sättigung mit Salzsäure durch Chlorbaryum einen weissen Niederschlag erzeugt.

Es kann von den Vorlagegefässen Blei enthalten. Dasselbe ist als metallisches Blei mit den Kuchen abgeschabt worden, und hat sich allmählig in kohlensaures Bleioxyd verwandelt, welches sich in die festen Massen hinein cämentirt hat. Man entdeckt es durch Schwefelsäure und Schwefelammonium, die man zu der mit Essigsäure oder Salpetersäure gemachten Auflösung zusetzt.

Kalk und Chlorealcium können als mechanische Verunreinigung dabei sein.

Alle diese Verunreinigungen kommen sehr selten vor. Ungleich häufiger trifft es sich, dass das Salz nicht die rechte Mischung hat, und besonders viel doppelt kohlensaures Ammoniak enthält. Dasselbe giebt sich äusserlich durch seine kreideartige Pulverform und seinen schwachen Geruch zu erkennen. Auch ist es in Wasser sehr schwer löslich. Ohne eine Analyse lässt sich übrigens die Zusammensetzung nicht genau ermitteln, und dies führt jenseits der pharmaceutischen Praxis hinaus.

*) Pogg. Annalen 46, 353 und Annalen der Pharmacie 30, 45.

Ammoniacum carbonicum pyrooleosum.

Brenzliches kohlen-saures Ammoniak. Flüchtigtes Hirschhornsalz.

Nimm: Acht Unzen zerriebenes kohlen-saures Ammoniak,
tröpfe allmählig hinzu

zwei Drachmen ätherisches Thieröl

und vermische innig durch Reiben.

Es ist ein mit der Zeit gelb werdendes Pulver, was in einem gut
verschlossenem Glase aufbewahrt werden muss.

Die Bereitung dieses Präparats ist ungleich einfacher und sicherer, als
die sonst übliche.

Durch die trockene Destillation von Hirschhorn oder anderen Knochen in
gusseisernen Retorten erhielt man zu gleicher Zeit drei Producte, nämlich ein
festes, das brenzlichölige Hirschhornsalz, *Sal Cornu Cervi*, und zwei flüssige,
wovon das untere, der *Spiritus Cornu Cervi*, eine wässrige Lösung von koh-
len-saurem Ammoniak, Cyanammonium, Thieröl, Eupion und anderen brenzli-
chen Producten war, das darauf schwimmende aber das *Oleum animale crudum*
oder *foetidum* darstellte.

Von diesen wurde das rohe *Sal Cornu Cervi* unter Zusatz von Holzkoh-
lenpulver, oder Kreide oder Bolus einer neuen Sublimation unterworfen, und
das erhaltene Product, *Sal Cornu Cervi depuratum*, stellte das Präparat vor,
wovon hier die Rede ist. Die Schleswig-Holstein'sche Pharmacopoe, die Han-
növer'sche von 1833 und die Hamburger Pharmacopoe von 1835 haben bereits
die oben angegebene Vorschrift unserer Pharmacopoe, und es ist sehr anzuer-
kennen, dass man bei Auswahl einer guten Vorschrift jener der Nachbarstaaten
den Vorzug gegeben, und keine Veränderung damit vorgenommen hat. Was
die Bereitung des gereinigten Thieröls betrifft, so wird diese unter ihrem Na-
men besonders beschrieben.

Ammoniacum cuprico-sulphuricum.

Schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak.

Früher *Cuprum sulphurico-ammoniatum*, oder *Cuprum ammoniacale*.
Nach Berzelius *Sulphas cupricus ammoniacalis*.

Kupfervitriolsalmiak, Ammoniakkupfer.

Nimm: Eine Unze zerriebenes reines schwefelsaures Ku-
pferoxyd,

bringe es in ein Glas, und füge hinzu

drei Unzen Salmiakgeist.

Das Gemenge wird nach Verschluss des Glases geschüttelt,
bis das schwefelsaure Kupferoxyd sich aufgelöst hat. Nachdem
die Flüssigkeit durch Papier filtrirt worden ist, giesse man

sechs Unzen vom rectificirtesten Weingeist
hinzu und schüttele.

Den entstandenen krystallinischen Niederschlag soll man auf einem Filtrum gesammelt zwischen Löschpapier ohne alle Anwendung von Wärme austrocknen, und in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahren.

Es ist ein krystallinisches Pulver, von tiefblauer Farbe, an der Luft leicht verwitternd, welches mit der anderthalbfachen Menge destillirten Wassers eine klare Auflösung giebt.

Diese Bereitungsart ist so einfach und zweckmässig, dass sie kaum einer Erläuterung bedarf. Es soll selbstbereitetes reines schwefelsaures Kupferoxyd angewendet werden. Dasselbe kann neben mechanischer Verunreinigung höchstens Spuren von Eisen enthalten. Das Eisen wird durch das Ammoniak als Oxyd oder Oxydul gefällt, und nebst den mechanisch beigemengten Unreinigkeiten durch die vorgeschriebene Filtration davon getrennt. Nachdem der Weingeist zugesetzt und die Verbindung ausgeschieden ist, wird dieselbe auf einem Filtrum gesammelt. In beiden Fällen müssen die Trichter, über welche die Filtra nicht hinausragen dürfen, mit Glasplatten bedeckt sein, um Verdunstung zu verhüten. Man lässt alle Flüssigkeit ablaufen, und besprengt den Niederschlag noch mit etwas Weingeist, um den verdünnten Weingeist durch stärkeren zu ersetzen. Das nachherige Austrocknen an freier Luft findet um so rascher Statt. Die Pharmacopoe hat sehr zweckmässig das Umschütteln des Weingeistes mit der ammoniakalischen Kupferlösung an die Stelle des Darübergiessens und der Erzeugung grösserer Krystalle durch längeres Stehenlassen gesetzt. In den meisten Pharmacopoen und Lehrbüchern wird noch dieses Verfahren empfohlen. Das gleichmässigste und ohne Weiteres zur Rezeptur anwendbare Präparat erhält man nach der Vorschrift der Pharmacopoe. Die grösseren Krystalle sind eine ganz überflüssige Spielerei, die noch den Nachtheil haben, dass sie fast noch eher verwittern, als das kleine Krystallmehl. Bekanntlich verwittern verletzte Krystalle am leichtesten. Man sehe deshalb darauf, das Krystallmehl nicht zu kräftig zwischen den Löschpapiere zu drücken.

Eine andere Frage ist die, ob man dieses Präparat, dessen Gebrauch fast auf Null heruntergekommen ist, überhaupt noch aufnehmen musste. Sehr entbehrlich scheint es jedenfalls zu sein.

Wenn man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyde Ammoniakflüssigkeit hinzusetzt, so wird zuerst Kupferoxydhydrat niedergeschlagen, so lange noch unzersetzter Kupfervitriol vorhanden ist. Das gebildete schwefelsaure Ammoniak bleibt in der Lösung. Setzt man noch mehr Ammoniak hinzu, so verbindet sich das Ammoniak mit dem Kupferoxydhydrate, indem sich letzteres mit tief azurblauer Farbe auflöst. Uebergiesst man den Kupfervitriol mit einem Ueberschusse von Salmiakgeist, so gehen beide Zersetzungen gleichzeitig vor sich. In beiden Fällen enthält die Flüssigkeit die beiden Verbindungen, nämlich Kupferoxyd-Ammoniak ($\text{Cu O} + \text{NH}_3$) und schwefelsaures Ammoniak ($\text{NH}_4 \text{O} + \text{SO}_3$). Beide verbinden sich zu einem krystallinischen Salze, wenn ihnen das Lösungsmittel Wasser entzogen wird. Dies geschieht am einfachsten und schnellsten durch starken Weingeist, indem das verbundene Salz selbst im verdünnten Weingeiste unlöslich ist. Nehmen wir an, der *Spir. Vini rectificatissimus* enthalte 90 Procent Alkohol, und rechnen wir den Salmiakgeist für reines Wasser, indem das Krystallwasser des Kupfervitriols reichlich seinen Gehalt an wasserleerem Ammoniak ersetzt, so entsteht durch die Vermischung des Weingeistes mit seinem halben Gewichte an Wasser ein Weingeist von 60 Procent Gehalt, worin das Salz noch ganz unlöslich ist. Den abfiltrirten

verdünnten Weingeist fügt man anderen Weingeistresten zu, um sie gelegentlich durch Rectification wieder zu gewinnen.

Die Formel des Salzes ist demnach $(\text{NH}_3 + \text{Cu O}) + (\text{NH}_4 \text{ O} + \text{SO}_3)$ und sein Atomgewicht $17 + 40 + 26 + 40 = 123$. Es enthält 32,52 Procent Kupferoxyd.

Dies Salz wird an der Luft unter Verlust von Ammoniak erst hellblau und undurchsichtig, dann zu einem grünen Pulver, welches ein Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und viertelschwefelsaurem Kupferoxyde ist. Durch Erhitzen bis 119° R. (149° Cent.) verliert es 1 Atom Wasser und 1 Atom Ammoniak, und hinterlässt ein apfelgrünes Pulver von der Zusammensetzung $\text{NH}_3 + \text{Cu O} + \text{SO}_3$, welches 78,4 Procent vom ursprünglichen Salz beträgt. Dies entwickelt bei allmähligem Erhitzen bis auf 164° R. noch $\frac{1}{2}$ Atom Ammoniak, und bei noch stärkerem Erhitzen bis zu 208° R. , entweicht auch noch das letzte halbe Atom Ammoniak, so dass bei 65 Procent wasserleeres, einfach schwefelsaures Kupferoxyd übrig bleiben.

Das Salz löst sich im anderthalbfachen Gewichte kalten Wassers auf. Die wässrige Lösung setzt viertelschwefelsaures Kupferoxyd ab, welches sich nach längerem Stehen wieder löst, wodurch dann die Lösung etwas gewöhnlichen Kupfervitriol enthält.

Verunreinigungen können bei sorgfältiger Arbeit und Aufbewahrung nicht leicht vorkommen. Die bedeutende Löslichkeit in wenig Wasser, und die vollständige Löslichkeit überhaupt lassen das Verderben durch zu langes Aufbewahren leicht erkennen.

Ammoniacum hydrochloratum crudum.

Rohes Salmiak.

Ammonium muriaticum crudum. Sal Ammoniacum crudum. Hydrochloras ammoniacus crudus. Chloretum Ammonii crudum.

Ein aus äusserlich gewölbten, innerlich hohlen Kuchen bestehendes Salz, die zuweilen hutförmig sind, weiss, von scharfem Geschmacke, in drei Theilen kalten und gleichen Theilen siedenden Wassers löslich, in der Hitze flüchtig.

Er besteht aus Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure. Er wird in chemischen Fabriken aus seinen Bestandtheilen, die in verschiedener Weise vereinigt werden, bereitet. Nur der sublimirte soll angewendet werden.

Er soll von Schwefelsäure und metallischen Verunreinigungen ganz frei sein.

Die Bereitung des rohen Salmiaks findet nur im Grossen in chemischen Fabriken Statt. Im Allgemeinen werden thierische Substanzen einer trockenen Destillation unterworfen, und sowohl das dabei erhaltene feste empyreumatische kohlen saure Ammoniak, als auch die in der wässrigen Flüssigkeit, dem *Spiritus Cornu Cervi*, enthaltene Menge des kohlen sauren Ammoniaks auf irgend eine Weise zersetzt, dass daraus salzsaures Ammoniak oder Chlorammonium entsteht. Diese Ueberführung des kohlen sauren Ammoniaks in salzsaures geschieht entweder direct, indem man mit der als Nebenproduct gewonnenen

rohen Salzsäure sättigt, oder indem man die Mutterlauge der Salinen, welche Chlorcalcium enthält, damit zersetzt, wodurch kohlensaurer Kalk und Salmiak entstehen, die durch Absetzen und Coliren getrennt werden; oder sie geschieht auf einem Umwege, indem man erst schwefelsaures Ammoniak erzeugt und dasselbe durch Sublimation mit Kochsalz in Salmiak verwandelt. Als wohlfeile schwefelsaure Salze kann man den Eisenvitriol und Gyps anwenden. In beiden Fällen entsteht schwefelsaures Ammoniak und einzeln kohlensaures Eisenoxydul oder kohlensaurer Kalk. Das schwefelsaure Ammoniak wird bei einer Hitze, wobei es noch nicht zerstört wird, geröstet, dann innig mit Kochsalz gemengt und der Sublimation unterworfen. Salmiak steigt auf, und Glaubersalz mit dem Ueberschuss an Kochsalz bleibt zurück. Wenn der Salmiak noch nicht genug geröstet war, so enthalten die sublimirten Kuchen brenzliches Oel, und namentlich die oberen Schichten sind braun oder gelb gefärbt. Dies ist der rohe Salmiak. Wird er zum zweitenmale sublimirt, so verschwindet dieser Rest von brenzlichen Stoffen und der Salmiak erscheint ganz farblos; dies ist der raffinierte Salmiak.

Das Ammoniak, welches einen Bestandtheil des Salmiaks ausmacht, kann in keiner Art aus seinen Bestandtheilen, dem Stickstoff und Wasserstoffe, gebildet werden. In allen Fällen, wo wir Ammoniak entstehen sehen, waren seine Bestandtheile schon mit anderen Stoffen vorher in Verbindung, und diese Verbindungen leiten sämmtlich ihre Existenz vom Ammoniak her. Es giebt in der That keine einzige Verbindung, die Stickstoff enthielte, sei sie organischer oder unorganischer Natur, deren Bildung oder Entstehung sich nicht auf Ammoniak zurückführen liesse. Die Natur enthält demnach nur eine einzige Verbindung des Stickstoffes, das Ammoniak. Der freie Stickstoff, den die Atmosphäre enthält, kann ausser in wenigen Fällen niemals in diese, und überhaupt in irgend eine andere Verbindung gelangen, er ist für den Chemiker so gut wie gar nicht vorhanden. Wir kennen keine einzige Erscheinung der Natur, durch welche freier Stickstoff in eine chemische Verbindung hinein gezogen würde, wenn es nicht etwa der Blitz ist, von dem es noch nicht feststeht. Das Ammoniak bildet demnach einen gewissen eisernen Bestand im Wirthschaftscapital der Natur, von welchem die Existenz der ganzen organischen Natur abhängt. Wir kennen keinen natürlichen Vorgang, durch welchen dieses Capital an Ammoniak vermehrt, und keinen, durch den es vermindert würde.

Aus der Luft kommt es mit dem Regen und Schnee und durch unmittelbare Berührung der Blätter in die Pflanzen; in der Pflanze wird es als Pflanzeneiweiss, Kleber und Käsestoff assimilirt, aus den Pflanzen gelangt es durch den Ernährungsprocess in gleicher chemischen Verbindung, aber verschiedener Form, in die Thiere, aus der Leiche des Thieres entwickelt es sich durch Fäulniss in gleicher Menge, als es ursprünglich von der Pflanze verdichtet wurde, wieder in die Luft. Dasselbe, was durch Fäulniss langsam geschieht, findet weit schneller in der trockenen Destillation Statt. Der ganze Stickstoffgehalt des thierischen Körpers findet sich in dem gebildeten kohlensauren Ammoniak wieder.

Ammoniacum hydrochloratum depuratum.

Gereinigter Salmiak.

Ammonium muriaticum depuratum. Sal Ammoniacum depuratum. Hydrochloras ammonicus depuratus. Chloretum Ammonii depuratum. Gereinigtes salzsaures Ammoniak.

Der rohe Salmiak soll in der anderthalbfachen Gewichtsmenge heissen Wassers gelöst werden. Die Lösung soll noch heiss filtrirt und zur Krystallisation hingestellt werden. Die übrig bleibende Flüssigkeit soll in einem porcellanenen Gefässe auf mässigem Feuer verdampfen, so lange noch farblose Krystalle entstehen. Die Krystalle sollen gut getrocknet aufbewahrt werden.

Er soll vollkommen weiss, von metallischen Beimengungen ganz frei sein.

Man zerschlägt die Salmiakkrusten in kleine nussgrosse Stücke und übergiesst sie in einer Porcellanschale mit dem anderthalbfachen bis doppelten Gewichte destillirten Wassers, erhitzt die Schale bis zum Kochen, damit sich der Salmiak löse, und giesst die Lösung noch kochend heiss durch ein weisses und heiss ausgewaschenes Stück Leinenzeug. Man fängt die Flüssigkeit in einer Porcellanschale oder einem grossen steinzeugenen Topfe auf und rührt sie bis zum Erkalten, damit ganz kleine Krystalle entstehen, welche später die Mühe des Pulverisirens erleichtern. Wenn die Flüssigkeit ganz erkaltet ist, bringt man den krystallinischen Absatz auf grosse Trichter, deren untere Oeffnung mit irgend etwas theilweise geschlossen ist, oder in Flaschen mit abgesprengten Böden, oder bei noch grösseren Mengen in Zuckerhutformen, lässt alle Flüssigkeit vollkommen ablaufen, stürzt dann die Trichter um und lässt die Masse auf einen mit Filtrirpapier belegten Teller fallen. Man trocknet sie, gegen Staub geschützt, im Trockenofen vollständig aus und zerreibt sie alsdann zu Pulver. Diese Reinigungsmethode ist im Sinne der Pharmacopoe. Man erhält dabei immer Mutterlaugen, welche man nothwendig wieder eindampfen muss, um den darin enthaltenen Salmiak zu gewinnen. Dadurch verlängert sich die Arbeit, Staub kommt hinzu, und die Mutterlaugen nehmen gegen Ende eine Farbe an, selbst wenn der Salmiak vollkommen farblos war. Alles dieses wird vermieden, wenn man nach dem Coliren unmittelbar unter beständigem Rühren zur Trockenheit eindampft. Sind die Salmiakstücke recht rein, so kann man sogar das Coliren vermeiden und ohne Weiteres nach geschehener Lösung eindampfen. Für den Fall jedoch, dass dies nicht stattfände, löse man den Salmiak in $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Theilen Wasser, setze einige Drachmen Ammoniakflüssigkeit zu, um einen etwaigen Gehalt von Eisenchlorid zu zersetzen, colire siedend heiss in eine geräumige Porcellanschale und dampfe nun bei gelindem Feuer ohne Aufenthalt bis zur Trockne ein. Gegen Ende schwillt die Masse sehr stark an und lässt sich mit einem reinen Pistille aus Porcellan zum feinsten Pulver zerdrücken, welches man staubig trocken in gläsernen oder porcellanenen Gefässen aufbewahrt.

Die Pharmacopoe hat das Capitel Salmiak ganz schief aufgefasst. Ihr *Ammoniacum hydrochloratum crudum* ist kein roher Salmiak, sondern nur in ganzen Stücken bestehender gereinigter Salmiak. Wenn der Salmiak sublimirt ist und aus *Placentis albis* besteht, so ist er chemisch rein, da die Sublimation allein schon alle andere Stoffe, ausser den färbenden Oelen, trennt. Der rohe Salmiak gehört auch gar nicht in die Officine, sondern nur der allerfeinste raffinirte. Was soll aber aus einem sublimirten farblosen Salmiak durch Lösung und Krystallisation noch herausgeschafft werden? Man läuft nur Gefahr, Salze des Lösungswassers, Farbe aus den Colatorien und Gefässen hinzubringen. Immer muss der sublimirte farblose Salmiak reiner sein, als der umkrystallisirte. Die Pharmacopoe sagt richtig: *non nisi sublimatus adhibeatur*. Der in Zuckerhutformen krystallisirte Salmiak kann grosse Mengen schwefelsaures Natron,

schwefelsaures Ammoniak und Kochsalz enthalten, ohne dass man es demselben ansehen kann, der sublimirte aber nicht. Das eigenthümliche Gefüge des Sublimats garantirt die Reinheit des Körpers; es ist gleichsam die Präge der Münze. Der in Zuckerhutformen krystallisirte Salmiak kann rein sein, der sublimirte kann nur rein sein.

Das *Ammoniacum hydrochloratum depuratum* der Pharmacopoe ist eigentlich nichts als gepulverter Salmiak. Die Pharmacopoe hätte demnach ihre beiden Rubriken Salmiak *Ammoniacum hydrochloratum depuratum* statt *crudum*, und *pulveratum* statt *depuratum* nennen sollen. Der wirklich rohe Salmiak mag anderen Gewerben überlassen bleiben, in die Officinen darf er nicht gelangen. Das Pulverisiren des Salmiaks auf nassem Wege ist nichts als eine andere Form des Stossens. Es steht nichts entgegen, reinen, weissen, sublimirten Salmiak auch durch Stossen in Pulverform zu bringen. Er kann durch Auflösen und Krystallisiren nicht reiner werden. Das Stossen des Salmiaks sollte eigentlich nur in Marmormörsern mit Keulen aus Guajacholz geschehen. Sein Pulver bleibt alsdann unter allen Umständen weiss. Allein die Arbeit ist etwas zeitraubend. Dagegen kann sie auch vom Stösser allein ausgeführt werden, und es giebt keine Mutterlaugen, sowie keine feuchte Massen, die ausgetrocknet werden müssten. Dann ist die Arbeit immer weit kürzer, als das Reinigen auf nassem Wege.

Das Stossen des Salmiaks in Mörsern von Eisen hat seine besonderen Schwierigkeiten. Der Mörser muss durch hineingeworfene brennende Holzkohlen oder auch auf der Platte eines Herdes stark erwärmt werden. Imgleichen müssen Siebe gut ausgetrocknet werden, ehe man die Arbeit beginnt. Sie wird am besten in heissem Sommerwetter unternommen, und der Vorrath für ein ganzes Jahr fertig gemacht. So bald Mörser, Keule, Sieb und Salmiak erwärmt sind, muss das Stossen rasch vorgenommen und ununterbrochen fortgesetzt werden, bis die ganze Menge absolvirt ist. Ohne diese Vorsicht sieht der gestossene Salmiak wohl im ersten Augenblicke weiss aus, nimmt aber mit der Zeit eine gelbliche Färbung vom Eisenoxyd an. In messingenen Mörsern lässt sich der Salmiak kaum mit denselben Vorsichtsmaassregeln stossen, ohne dass er mit der Zeit eine grünliche Farbe annähme.

In der Receptur kann man den Verbrauch des gestossenen Salmiaks durch eine concentrirte Lösung von bestimmtem Gehalte bedeutend vermindern. Man löst 1 Theil sublimirten Salmiak in $2\frac{1}{2}$ Theil destillirten Wassers auf, filtrirt die Lösung in eine tarirte Flasche und ergänzt das Gewicht der Lösung bis zum 4fachen Gewichte des Salmiaks, indem man mit dem noch fehlenden Wasser das Filtrum vollständig ausspült. Diese Lösung hat ein specif. Gewicht von 1,065. Von derselben wird natürlich die 4fache Menge derjenigen abtarirt, die in dem Recepte als trockener Salmiak vorgeschrieben ist, und die darin enthaltene Wassermenge von dem übrigen Wasser der Mixtur in Abzug gebracht. Diese Lösung setzt häufig nach längerer Zeit Flocken von Eisenoxyd ab. Sie muss alsdann noch einmal filtrirt werden.

Der Salmiak erscheint im sublimirten Zustande in dicken, geradfasrigen Kuchen, an denen man häufig die Oeffnung des Sublimirgefässes in Gestalt eines Loches findet. Beim Zerschlagen reissen diese Kuchen mit Rissen, die nach dem Mittelpunkte der Kugelform gerichtet sind. Die dünnen langen abgelösten Fäden sind etwas biegsam, wie Asbest. Der krystallisirte Salmiak kommt in kegelförmigen Kuchen, wie der Meliszucker, vor. Die Pharmacopoe schliesst seinen Gebrauch aus, dadurch, dass sie sagt, dass nur sublimirter angewendet werden soll. Der krystallisirte kann zwar auch sublimirt gewesen sein, allein man kann ihm nicht mehr ansehen, ob er nicht durch das Umkrystallisiren verunreinigt worden ist. Es ist demnach immer eine Probe damit zu

machen, ob er sich in einem kleinen Platinlöffel vollständig verflüchtigen lässt. Sobald er diese Probe aushält, im Uebrigen auch neutral, farb- und geruchlos ist und mit Barytsalzen keinen Niederschlag giebt, kann man ihn unbedenklich anwenden. Der Salmiak löst sich bei mittlerer Temperatur in 2,7 Theilen Wasser, in der Siedehitze fast in gleichen Theilen. Der Salmiak besteht aus 1 Atom Ammoniak ($\text{NH}_3 = 17$) und 1 Atom Hydrochlorsäure ($\text{ClH} = 36,4$) sein Atomgewicht ist also 53,4. Nach einer anderen Ansicht besteht er aus 1 Atom Ammonium ($\text{NH}_4 = 18$) und 1 Atom Chlor ($\text{Cl} = 35,4$) woraus sich natürlich dasselbe Atomgewicht zusammensetzt. Der Streit über diese beiden Ansichten ist noch nicht entschieden, und seine Besprechung gehört auch nicht hierher.

Der Salmiak heisst in den Schriften der abendländischen Alchemisten *Sal armoniacum*, und ebenso bei Basilius Valentinus und Catalpinus. Bei Agricola heisst er schon *Sal ammoniacum*. Er scheint im 7. Jahrhundert zuerst aus Asien nach Europa gekommen zu sein, und zwar unter den geographischen Namen *Sal armeniacum*. Die älteste Bereitung Geber's war aus Urin und Kochsalz. Im 17. Jahrhundert gab es schon Fabriken in Europa. Die erste Fabrik in Deutschland war von Gravenhorst in Braunschweig. Seit der Ausdehnung der Gasbeleuchtung wird der meiste Salmiak aus den Destillationsproducten der Steinkohlen gewonnen.

Ammoniacum hydrochloratum ferratum.

Eisenhaltiger Salmiak.

Ammonium muriaticum ferruginosum seu martiatum. Flores Salis Ammoniaci martiales. Hydrochloras ammonicus cum Sesquichloreto Ferri.

Nimm: Sechs Unzen gereigten Salmiak,
löse ihn in

zwölf Unzen destillirten Wassers
und setze hinzu

eine Unze Eisenchloridflüssigkeit.

Die Lösung soll in einem Gefässe aus Porcellan in einem Wasserbade, dessen Temperatur 60 bis 70 Grad C. nicht übersteigt, unter beständigem Rühren zur Trockenheit gebracht und in Pulver verwandelt werden.

Er soll an einem dunklen Orte in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Das Pulver soll orangefarbig sein, von herbem stechendem Geschmacke, in Wasser vollkommen löslich, an der Luft feucht werdend.

Es enthält zwei und ein halb Procent Eisen, oder sieben und vier Zehntel Procent Anderthalb-Chloreisen.

Diese Bereitung bietet keine Schwierigkeit dar. Man hat nicht eben nothwendig, krystallisirten und gepulverten Salmiak anzuwenden, sondern man kann sublimirten in farblosen Krusten dazu nehmen. Nachdem er im Mörser zu kleinen Stückchen zerstampft worden ist, bringe man ihn gewogen in eine Porcellanschale, füge die doppelte Menge destillirtes Wasser hinzu und befördere die Auflösung unter Umrühren auf dem Dampfbade. Wenn alles gelöst ist, füge

man die Eisenchloridlösung hinzu und bringe unter beständigem Umrühren Alles zur Trockne.

Was ich an dieser Vorschrift auszusetzen habe, betrifft eigentlich ein ganz anderes Capitel, nämlich den *Liquor Ferri sesquichlorati* (S. 143 der Pharmacopoe). Weit bestimmter wäre die Vorschrift zum Eisensalmiak geworden, wenn statt des *Liquor Ferri sesquichlorati* das krystallisirte Eisenchlorid in Anwendung gebracht worden wäre. Der *Liquor Ferri sesquichlorati* wird auf eine ganz unzweckmässige Weise zu bereiten gelehrt. Die Eisenchloridflüssigkeit soll *leni calore* eingedampft werden, bis sie in der Kälte gesehe. Das thut sie auch, wenn das Eisenchlorid zum grössten Theile durch Hitze zerstört ist. In der That stellt die Pharmacopoe auch eine solche theilweise Zersetzung in Aussicht, indem sie nach dem Auflösen nochmal einen Zusatz von Salzsäure vorschreibt, um das Ausgeschiedene (*separatum*) mit Hülfe der Wärme wieder aufzulösen. Wozu ist aber das erste Eindampfen vorgeschrieben, als um die freie Säure zu entfernen, und diese soll nun von Neuem zugesetzt werden. Die Pharmacopoe setzt freilich voraus, dass nicht mehr Säure zugesetzt werde, als gerade zur Lösung des ausgeschiedenen Eisenoxys erforderlich sei. Allein dies wäre erstens sehr schwer zu treffen, zum Andern ist es ganz unrichtig. Wenn sich beim zu starken Eindampfen von Eisenchlorid festes Eisenoxyd ausgeschieden hat, so kann man dasselbe nicht durch die gerade zur Lösung nöthige Menge Salzsäure auflösen, sondern man muss davon viel mehr zusetzen. Der Grund dieser Erscheinung ist die Gegenwart von noch vielem gelösten Eisenchlorid. In demselben schwebend löst sich das Eisenoxyd bei weitem schwieriger, als wenn man es davon getrennt mit reiner Salzsäure behandeln könnte. In einer concentrirten Lösung von Zinkvitriol greift Schwefelsäure metallisches Zink gar nicht mehr an. Bei der Entwicklung von Kohlensäure aus Kreide und Salzsäure bemerkt man, dass gegen Ende freie Salzsäure keine Entwicklung von Kohlensäure mehr zu Wege bringt, ungeachtet noch Kreide vorhanden ist. Ganz dasselbe findet auch in der gesättigten Eisenchloridlösung Statt. Das ausgeschiedene Oxyd ist sehr schwer in der Salzsäure löslich, und ich habe öfter die Erfahrung gemacht, dass eine durch Ueberhitzen trüb gewordene Eisenchloridlösung sich gar nicht mehr durch Säure klären wollte, wenn man nicht davon ein ganz unverhältnissmässiges Quantum zusetzte. Die Eisenchloridlösung erhält dadurch freie Säure, und muss sie jedesmal erhalten, wenn man die Eindampfung der Lösung nicht auf eine andere Weise ausführen kann. Die Pharmacopoe lässt über gelindem Feuer eindampfen. Offenbar ist dies aber freies Feuer. Es ist nicht zu leugnen, dass man über freiem Feuer Eisenchlorid mit der Vorsicht eindampfen könne, dass es sich ohne alle Trübung wieder lösen lässt. Ich habe es selbst öfter ausgeführt. Allein offenes Feuer schliesst die Möglichkeit einer Ueberhitzung des Gefässes niemals aus, und darin liegt der Grund des Uebels.

Statt die Eisenchloridlösung auf freiem Feuer bis zum Gesehen in der Kälte einzudampfen, hätte die Pharmacopoe dieselbe im Wasserbade bis zur Bildung von Krystallen beim Stehenlassen verdampfen lassen sollen. Im Wasserbade wird die Eisenchloridlösung niemals zersetzt, und man kann sie unter Umrühren leicht bis zur Krystallisation verdampfen. Schon öfter habe ich diese Operation in grossem Maassstabe ausgeführt, und in einer Schale sechs und acht Pfund krystallisirtes Eisenchlorid erhalten. Alle freie Säure bleibt in der Mutterlauge und entweicht zum Theile beim späteren Eindampfen derselben. Die Krystallisation allein verbürgt eine gleichmässige Zusammensetzung. Während die Pharmacopoe das reine Eisenchlorid auf freiem Feuer eindampfen lässt, befiehlt sie, das mit dem Salmiak gemischte im Wasserbade bei einer 60 bis 70° C. (48 bis 56° R.) nicht übersteigenden Hitze zu verdampfen. Nun ist aber

das reine Eisenchlorid ungleich zersetzbarer, als das mit Salmiak gemischte, und in dieser Beziehung die Pharmacopoe auf einem falschen Wege. Die Folgen davon sind, dass das eine Präparat auf freiem Feuer sich theilweise zersetzen kann, und das andere in der niederen Temperatur gar nicht trocken wird. Was dabei zu befürchten steht, wenn der Eisensalmiak, welcher früher sublimirt wurde, in einer den Siedepunkt des Wassers erreichenden Wärme abgedampft werde, leuchtet nicht ein. Sicherlich lässt er sich stundenlang im vollen Wasserbade warm halten, ohne dass er die geringste Zersetzung und Trübung beim Wiederauflösen zeigt. Ich sehe also in der Beschränkung der Abdampfungstemperatur auf so niedere Grade Nichts als eine Erschwerung der Arbeit, abgesehen von der Schwierigkeit, man könnte sagen Unmöglichkeit, ein Dampfbad von einer so niederen Temperatur zu erhalten.

Die Verbindung des Eisenchlorids ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3 = 160,2$) mit dem Salmiak ($\text{NH}_3 + \text{HCl} = 53,4$) gehört zu den sehr losen, die sich durch die blosse Verwandtschaft des Wassers zu einem der Bestandtheile lockern und endlich ganz lösen lässt. Eine chemische Verbindung von 2 Atomen Wasser ist von Fritzsche erhalten worden, als er eine Lösung von Salmiak in sehr überschüssigem salzsaurem Eisenoxyde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampfen liess. Sie soll granatrothe Krystalle geben. Diese Verbindung, so wie alle folgenden, werden durch die blosse Lösung in Wasser zersetzt. Löst man einen Theil krystallisirtes Anderthalb-Chloreisen oder Eisenchlorid in einer Salmiaklösung, die von 3 bis zu 24 Theilen Salmiak enthält, so erhält man beim Abdampfen morgenrothe, durchsichtige Krystalle. Es ist auffallend, dass der Salmiak mit dem Eisenchlorid in weit grösseren Krystallen krystallisirt, als im reinen Zustande, und doch kann diese Verbindung keine stöchiometrische sein, da der Eisenchloridgehalt zwischen 0,8 und 6 Procent schwankt. Der Eisengehalt ist überhaupt gering und veränderlich. Wandte man 1 Eisenchlorid auf 24 Salmiak an, so enthielten die Krystalle 0,85 Procent Eisenchlorid; bei 14 Salmiak enthalten sie 1,93 Procent; bei 3 Salmiak 5,12 Procent. Man sieht, dass man auf diesem Wege kein gleichbleibendes Präparat erhalten kann, und die Pharmacopoe hat mit Recht die Eindampfung und Verreibung der gemischten Salze vorgeschrieben. Damit entbehrt man zwar des Glanzes der schönen Krystalle, allein die Gleichmässigkeit des Präparates ist gesichert. Sowohl diese Masse, als auch alle Krystallisationen der Verbindung ziehen leichter Feuchtigkeit an als reiner Salmiak, und zwar um so mehr, je mehr Eisenchlorid darin enthalten ist. Sie lösen sich in 3 Theilen kalten Wassers auf, und aus der wässerigen Lösung schießt beim Verdampfen zuerst fast reiner Salmiak an, dann ein immer eisenreicherer, zuerst mit gelber, dann rother Farbe, und eine noch eisenreichere Mutterlauge bleibt zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren kann man das Eisenchlorid fast ganz vom Salmiak trennen.

Früher bereitete man den Eisensalmiak durch Sublimation, wobei noch grössere Unsicherheit über den Gehalt herrschte. Sublimirte man Salmiak mit Eisenoxyd, so wurde Ammoniak entwickelt, und Eisenchlorid sublimirte mit dem Salmiak, besonders gegen Ende, so dass die obersten Schichten des Sublimats farbloser, die unteren immer gelber von Farbe wurden. Sublimirte man Salmiak mit Eisenfeile, so entwickelte sich Wasserstoffgas und es bildete sich Eisenchlorür-Salmiak, der sich durch Zutritt der Luft, unter Zurücklassung von Eisenoxyd, als Eisenchlorid-Salmiak sublimirte.

Das Beste war natürlich, wenn man fertiges Eisenchlorid mit Salmiak sublimirte. Doch auch dieses ist durch die ungleich sicherere Methode des gemeinschaftlichen Abdampfens ganz überflüssig geworden.

Die Pharmacopoe giebt an, dass der nach Vorschrift bereitete Eisensalmiak 2,5 Procent Eisen, oder 7,4 Procent Eisenchlorid enthalte. Diese Berech-

nung ist in der folgenden Art abgeleitet. Auf der Seite 144 sagt sie, dass *Liquor Ferri sesquichlorati* 16,66 Procent metallisches Eisen enthalte; eine Unze dieser Flüssigkeit oder 480 Gran enthalten nach einfachem Ansatz demnach 80 Gran metallisches Eisen. 80 Gran Eisen bilden aber nach dem Verhältnisse, dass 2 Atom Eisen = 54 mit 3 Atom Chlor = 106,2 zusammen 160,2 Eisenchlorid geben, 237 Gran Eisenchlorid, welche zu 6 Unzen = 2880 Gran Salmiak addirt 3117 Gran Eisensalmiak geben. Diese enthalten 80 Gran Eisen oder $\frac{80 \cdot 100}{3117} = 2,5$ Procent. Imgleichen enthalten die 3117 Gran Eisensalmiak 237 Gran Eisenchlorid oder 7,5 Procent, welches um $\frac{1}{10}$ Procent von der Zahl der Pharmacopoe abweicht.

Der Eisensalmiak stellt ein orangegelbes krystallinisches Pulver dar, riecht safranartig, schmeckt stechend salzig und zusammenziehend. Seine Lösung reagirt sauer, wie die des Eisenchlorids. Er muss sich vollkommen ohne gelben Absatz auflösen. Ein solcher würde zu starke Erhitzung während des Eindampfens anzeigen. Er darf mit Barytsalzen keinen Niederschlag geben; dies würde einen Gehalt an Schwefelsäure anzeigen, welcher sich, besonders nach den Vorschriften der fünften Auflage der preussischen Pharmacopoe, leicht in der Eisenlösung finden kann.

Dass der Eisensalmiak durch Licht zersetzt werde, habe ich an solchem, der viele Jahre darin gestanden hatte, nicht bemerken können.

Amygdalae amarae. Bittere Mandeln.

Amygdalus communis Linn., Abart *amara*. Natürliche Familie der Rosaceen, Tribus Amygdaleen.

Längliche, plattgedrückte Samen, mit bräunlich-gelber, hautartiger Schale, innen weiss, von bitterem Geschmacke.

Die älteren, innen mit gelben Flecken behafteten, sollen verworfen werden. Der Baum wird im wärmeren Theile von Europa angebaut.

Die bitteren und süssen Mandeln stammen von derselben Art ab. Die süssen sollen durch Culturverhältnisse in bittere übergehen können, namentlich auf dürrern, sandigem Boden. Die botanische Unterscheidung ist sehr unbedeutend. Bei dem Bittermandelbaume ist der Griffel von der Länge der Staubgefässe, bei dem Süssmandelbaume dagegen ist der Griffel länger. Die Frucht selbst unterscheidet man am sichersten durch den Geschmack. Die bitteren Mandeln sind im Allgemeinen etwas kleiner, als die süssen.

Die Pharmacopoe spricht von einer *testa membranacea*. Sie versteht darunter offenbar die dünne Haut der Mandeln und nicht ihre steinartige Hülle. Das Wort *testa* wird nur von harten Schalen gebraucht, da es ursprünglich eine irdene Scherbe bedeutet.

Die bitteren Mandeln enthalten das süsse fette Oel, wie die süssen Mandeln, nur in etwas geringerer Menge, ausserdem enthalten sie einen eigenthümlichen krystallinischen Stoff, das Amygdalin, über welches unter dem Capitel des Bittermandelwassers das Nähere mitgetheilt werden wird.

Amygdalae dulces. Süße Mandeln.

Amygdalus communis Linn. Natürliche Familie der Rosaceen, Tribus Amygdaleen.

Längliche, platte Samen, den bitteren ähnlich, meistens grösser als diese, zuweilen aber auch kleiner, von nicht bitterem Geschmacke.

Die alten sollen verworfen werden, so wie diejenigen, welche ranzig von Geschmack sind, und innerlich gelbe Flecke haben. Der Baum wird im südlichen Europa angebaut.

Die süßen Mandeln sind die öligen Samen des Mandelbaumes. Sie werden zum Auspressen des Oeles und zu Emulsionen benutzt. Eine genaue Beschreibung derselben ist überflüssig, da sie eigentlich mit nichts, als mit bitteren verwechselt werden können, und sich von diesen weniger durch den Augenschein als durch den Geschmack unterscheiden. Man hat nur auf die Güte derselben zu achten. Dieselbe ergibt sich am besten aus dem angenehmen, mildsüßen Geschmacke beim Genusse, der namentlich nachher keine kratzende Schärfe im Gaumen hinterlassen darf.

Die spanischen Mandeln aus der Gegend von Valencia sind die grössten und besten. Jene aus der Provence sind kleiner, länglicher und dünner. Die Puglia-Mandeln sind klein und dick. Auch aus Sicilien und dem nördlichen Afrika kommen süsse und bittere Mandeln.

Sie enthalten alle ein feines süßes Oel, das Süßmandelöl (siehe unten), was sich vor anderen Oelen durch Dünnflüssigkeit und reinen Oelgeschmack, beinahe Geschmacklosigkeit auszeichnet. Ferner enthalten sie einen stickstoffhaltigen Körper, der sich in kaltem Wasser löst, in siedendem wie Eiweiss coagulirt und auch von Säuren niedergeschlagen wird. Möglicher Weise wären auch zwei verschiedene Körper darin enthalten, von denen der eine durch Hitze und Säuren gerinnt, der andere aber nicht durch Hitze, sondern durch Säuren, indem die gekochte filtrirte Mandelmilch noch mit Säuren einen Niederschlag giebt.

Amylum. Stärke. Kraftmehl.

Ueber die Stärke liesse sich viel sagen, wenn man alles hierhin ziehen wollte, was darüber geschrieben wurde. Allein die Stärke spielt eine zu untergeordnete Rolle in der Pharmacie, als dass man sie mit Recht hier weitläufiger behandelte. Nur selten wird sie zum innerlichen Gebrauche verordnet, und zwar natürlich nur als Excipiens, um wirksame Stoffe damit zu vertheilen. Dann und wann wird sie auch zu Klystiren angewendet. Diese werden aber häufiger in der Küche, als in der Officine bereitet. Die Pharmacopoe macht zwischen Kartoffel- und Weizenstärke keinen Unterschied, was auch für den pharmaceutischen Gebrauch ganz unerheblich ist.

Die Stärke ist ein stickstofffreier Bestandtheil sehr vieler Wurzeln, aus welchen sie durch eine mechanische Procedur ausgeschieden wird. Die meiste wird aus Kartoffeln bereitet. Sie ist die Substanz, aus welcher durch eine Reihe von Umwandlungen auch der Weingeist gebildet wird. Die Kartoffeln werden zu Brei zerrieben, und dieser mit kaltem Wasser unter mechanischer

Bearbeitung desselben ausgelaut, auch wohl in siebartigen Gefässen unter einem Strahle von Wasser ausgewaschen. Weizen wird theils zu Mehl gemahlen ausgelaut, theils auch geschwellt zerdrückt und ausgeschwenimt. Die Stärke geht durch die engsten Maschen der Gewebe durch, und setzt sich leicht aus dem Wasser ab.

Der häufigste Gebrauch der Stärke ist zu Kleister; doch ist sie wegen dieser Anwendung sicherlich nicht in die Pharmacopoe aufgenommen worden. Wenn man kochendes Wasser zur Hand hat, so ist die Bereitung von Kleister die Sache weniger Augenblicke. Man zerrührt die Stärke mit wenig kaltem Wasser, bis sie ganz darin zu einer Milch zergangen ist. Nun giesst man siedend heisses Wasser unter fleissigem Umrühren dazu, bis die Stärke zu einem dicklichen Kleister zergangen ist. Will man dieses auf freiem Feuer verrichten, so muss man fleissig rühren, damit die Masse nicht anbrenne, wozu sie sehr geneigt ist.

Man setzt dem Kleister etwas Alaunpulver zu, wodurch er haltbarer wird. Der Kleister darf weder frieren noch austrocknen, ohne seine klebende Kraft für immer zu verlieren. Auch das Alter macht ihn unbrauchbar. Das Wasser läuft wie aus einem Schwamme aus. Die Stärke ist in kaltem Wasser ganz unlöslich. In heissem schwillt sie zu Kleister an, was aber auch noch keine Lösung ist. Die chemische und mikroskopische Geschichte der Stärke ist eine sehr lange Sache, die noch nicht im Klaren ist, und die glücklicher Weise zur Bereitung von Kleister noch nicht absolut nothwendig zu kennen ist.

Aqua Amygdalarum amararum. Bittermandelwasser.

Nimm: Zwei Pfund bittere Mandeln,
zerstosse sie und befreie sie durch Auspressen, unter Vermeidung jeder Erwärmung, von Oel. Der zu Pulver gestossene Kuchen soll mit

zehn Pfund Fluss- oder Regenwasser
angerührt werden.

Das Gemenge bringe, nachdem ihm
vier Unzen rectificirtesten Weingeistes
zugesezt worden, in eine so eingerichtete Destillirblase, dass Dämpfe,
die in einem andern Gefässe entwickelt worden, dieselbe durch-
streichen. Die Destillation soll durch diese Dämpfe geschehen, bis
zwei Pfund übergegangen.

Es soll sorgfältig in kleinen wohlverschlossenen Gefässen aufbe-
wahrt werden. Es sei klar oder zuweilen etwas trübe, und zwei Un-
zen sollen 6,66 bis 7 Gran gut getrocknetes Cyansilber geben, was
in einer Unze Bittermandelwasser zwei drittel Gran wasserleere Blau-
säure anzeigt.

Die Besprechung dieses Präparats zerfällt in einen practischen und theore-
tischen Theil. Wir beginnen, wie immer, mit dem practischen. Die bitteren
Mandeln der besten Sorte werden zuerst durch heftiges Abschlagen auf einem
Drahtsiebe so viel als möglich von ihrem Staube und den auf der Schale sitzen-
den Schüppchen befreit, dann in einem gusseisernen Mörser gröblich zerstoßen

und in einer starken Presse zwischen zinnernen oder gusseisernen Platten ausgepresst. Das fette Oel wird unbedenklich als Mandelöl verbraucht, und zwar insofern auch mit Bewilligung der Pharmacopoe, als sie unter *Oleum Amygdalarum* sagt, dass es aus Mandeln, ohne nähere Bezeichnung, ob sie süsse oder bittere wären, bereitet werden soll. Diese Nachsicht ist als vollkommen zeitgemäss anzuerkennen, da sowohl das fette Oel der bitteren Mandeln sich in nichts von jenem der süssen unterscheidet, als auch weil ein *usus*, der sich aus eben diesen Gründen als feststehend ausgebildet hat, dadurch den Schein einer Uebertretung verliert.

Das Auspressen der bitteren Mandeln muss durchaus ohne Anwendung von Wärme geschehen, wie das die Pharmacopoe vorschreibt, weil das ausgepresste fette Oel durch Erwärmen der Mandeln einen Geruch nach Bittermandelöl annimmt.

Die ausgepressten Kuchen werden nochmal gepulvert und durch ein etwas feineres Sieb geschlagen, mit dem fünffachen Gewichte Wasser zu einem Breie angemacht und alsdann, nach dem Zusatze der vorgeschriebenen Menge Weingeist, der Dampfdistillation ausgesetzt. Im Allgemeinen wird eine etwas länger dauernde Maceration des Breies vorgeschrieben. Die Pharmacopoe sieht davon ab, ohne Zweifel weil ihr Erfahrungen vorliegen, dass die augenblickliche Destillation oft ein gleich starkes Wasser liefert, wie eine nach 24stündiger Maceration eingeleitete. Wenn einmal eine gesetzliche Vorschrift über ein höchst unsicheres und in seiner Zusammensetzung schwankendes Präparat besteht, so erheischt die Pflicht, dass man dieselbe gewissenhaft befolgt, und dass man den Drang des Bessermachens zügelt. Es handelt sich hierbei nicht, ein stärkeres Wasser auf eine andere Weise zu erhalten, sondern nur ein gleiches. Jede Veränderung der Behandlungsweise hat einen Einfluss auf das Präparat, ja bei derselben Art des Verfahrens ist es oft ganz unmöglich, gleiche Präparate zu erhalten.

Jeder Practiker wird zugeben, dass das Bittermandelwasser ein wahrer Proteus ist. Bei ganz gleicher Behandlungsart treten die verschiedensten Erscheinungen auf. Einmal erhält man ein klares Wasser, ein andermal ein trübes; diesmal setzt es ätherisches Oel ab, das nächste Mal nicht; dieses Wasser hält sich klar, jenes setzt einen harzartigen Stoff ab. Die grosse Anzahl über dieses Wasser angestellter Arbeiten hat uns noch nicht so weit geführt, dass wir die Verschiedenheit dieser Erscheinungen erklären, vorhersehen oder verhindern könnten.

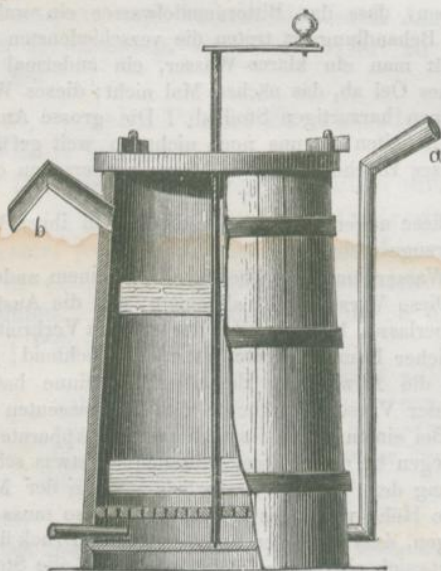
Die Pharmacopoe schliesst diese augenblickliche Destillation in ihrer Vorschrift ein, da sie von einem Verzuge nichts sagt.

Die Destillation soll durch Wasserdämpfe geschehen, die in einem anderen Gefässe erzeugt worden sind. Diese Vorschrift ist allgemein, und die Ausführung muss dem Pharmaceuten überlassen bleiben. Bei der grossen Verbreitung des Beindorff'schen oder ähnlicher Dampfapparate ist es einleuchtend, dass die Verfasser der Pharmacopoe die Anwendung desselben im Sinne hatten. Allein gerade die Befolgung dieser Vorschrift möchte den Pharmaceuten die grösste Schwierigkeit machen. Bei einem neuen festschliessenden Apparate hat dies geringere Schwierigkeit, dagegen bei einem alten, gebrauchten, etwas schlotterigen Apparate ist die Befolgung der Vorschrift misslich. Wenn der Mandelbrei in der inneren Blase eine Höhe von 4 bis 5 Zoll erreicht, so muss der Druck der Dämpfe so hoch steigen, dass er diesen hydrostatischen Druck überwindet. Seine Spannung äussert sich aber ganz gleichmässig auf alle Stellen der inneren Wand, und es werden Wasserdämpfe zunächst aus allen Fugen entweichen, dann auch werden die Deckel der verschiedenen Oeffnungen gehoben und die Wasserdämpfe entweichen.

Der Beindorff'sche Apparat hat bekanntlich acht runde Oeffnungen von ungleicher Grösse, die sämmtlich von metallenen Deckeln oder Gefässen geschlossen werden, die sich leicht ausheben lassen müssen. Beweglichkeit ohne festzuklemmen und dampfdichter Schluss sind aber unverträgliche Bedingungen, die, wenn sie auch eine Zeit lang mit einander bestehen, doch durch den anhaltenden Gebrauch verschwinden. Man ist deshalb genöthigt sich in der Art zu helfen, dass man die Fugen mit Mandelkleien- oder Leinsamenmehlbrei verschmiert und die Deckel mit Gewichten beschwert. Die Arbeit wird dadurch zu der allerunangenehmsten, und nichts desto weniger sucht sich der Dampf doch noch häufig Auswege.

Die Dampfdestillation mit so nothdürftig zusammengestellten Apparaten kann unmöglich im Zwecke der Verfasser der Pharmacopoe gelegen haben; und wenn auch Einzelne behaupten, mit ihren Apparaten ganz gut zurecht zu kommen, so ist dies von der grossen Mehrzahl gewiss nicht zu rühmen. Dass die meisten Apotheker keinen besonderen Dampfapparat besitzen, aus welchem sie in beliebig zwischengelegte Gefässe Dampf einströmen lassen können, und wo sich die letzteren wieder bequem ans Kühlfass anschliessen, ist gewiss allgemein zugegeben. So lange wir demnach die Vorschrift der Pharmacopoe genau befolgen, bleibt bei der Mehrzahl der Apparate nichts übrig, als sich in dieser beschriebenen Art zu helfen, oder einen eigentlichen Dampfentwickelungsapparat zu beschaffen. Die Zumuthung, für diese Arbeit allein einen solchen Apparat zu halten, wird wohl Niemand im Ernste machen. Diejenigen Apotheker, welche neben dem Beindorff'schen Apparate noch eine gewöhnliche kupferne Destillirblase besitzen, können sich mittelst derselben in der Art helfen, dass sie zwischen der Blase und das Kühlfass ein hölzernes eimerförmiges Gefäss zwischenlegen, in welchem sich der Mandelbrei befindet. Ein solches

Fig. 30.



ist in Fig. 30 dargestellt. Es hat einen doppelten Boden, der innere Boden ist durchlöchert, um den Dampf auf die ganze Breite des Fasses zu verbreiten. Zwischen beiden Böden mündet das Dampfrohr *a* ein, welches mit der dampferzeugenden Blase in Verbindung steht. Das Rohr *b* geht an das Kühlfass. Es ist sehr zweckmässig einen Rührer anzubringen, um beim Beginnen des Siedens die Dampfblasen und das sie umgebende coagulirte Eiweiss zu durchbrechen, wodurch das Uebersteigen vermieden wird. Der Deckel wird mit Keilchen auf das Fass befestigt; die dazu gehörigen Oesen sind an das Fass angeschraubt und gehen durch passende Oeffnungen des Deckels. Eine Oeffnung am Boden dient zum Ablassen des er-

schöpften Breies, wenn man die Arbeit von Neuem in Gang setzen will. Dieses Fass kann auch zu anderen Destillationen gebraucht werden.

Die zweite und älteste Art der Bereitung des Bittermandelwassers besteht in der freien Destillation aus der Blase. Wenn dieselbe mit Vorsicht geleitet wird, so liefert sie ein tadelloses Präparat, welches die Lorbeeren errungen hat, die überhaupt diesem Arzneimittel zugesprochen werden. Die freie Destillation ist dem Anbrennen und Uebersteigen der Masse unterworfen. Aus diesen Gründen scheint die Pharmacopoe davon abgesehen, und die Dampfdestillation ausschliesslich empfohlen zu haben.

Die freie Destillation wird in der folgenden Art vorgenommen. Die gepressten und gestossenen Mandeln werden mit der nöthigen Menge Wasser zum Breie angerührt und die vorgeschriebene Zeit der Maceration oder Digestion unterworfen, dann in die Blase gebracht und so viel Wasser zugefügt, dass ungefähr nur der dritte Theil des Raumes der Blase angefüllt werde. Nun wird gelindes Feuer angemacht und die Destillation mit der grössten Sorgfalt eingeleitet.

Der Augenblick, wo das Sieden beginnt, ist der gefährlichste, und die Masse am geneigtesten zum Uebersteigen. Indem nämlich das Pflanzeneiweiss coagulirt, bildet es um die heissen Dampfblasen feste kapselförmige Hüllen, welche sich erheben und, wenn sie rasch hintereinander entstehen, die grössten Gefässe anfüllen, und die Masse zum Uebersteigen bringen. Werden die coagulirten Massen durchbrochen, entweder dadurch, dass sie bei gelindem Feuer von selbst platzen, oder dass sie durch mechanische Bewegung zerstört werden, so fängt das Sieden regelmässig an und lässt sich ohne die geringste Gefahr, ausser bei übertrieben heftigem Feuer, so zu Ende bringen. Wesentlich ist, dass die Mandeln selbst mit einer bedeutenden, funfzehn- und zwanzigfachen, Menge Wasser gemengt sind, und dass der leere Raum der Blase bedeutend gross sei.

Um die Gefahren des Anbrennens und Uebersteigens zu beseitigen, sind verschiedene Vorschläge von den Praktikern gemacht worden. Veling in Hildesheim bedeckt den Boden der Blase mit einer mehrere Zoll hohen Schicht groben Sandes, füllt die Zwischenräume dieses Sandes mit reinem Wasser und giesst den Mandelbrei darauf. Es entsteht hierdurch gleichsam eine Dampfdestillation, indem die Bildung der Dämpfe auf dem Boden der Blase im reinen Wasser stattfindet, und diese fertigen Dämpfe nun in die Mandelflüssigkeit dringen. Veling versichert, diese Methode seit Jahren bei grossem Verbräuche mit dem ausgezeichnetsten Erfolge benutzt zu haben.

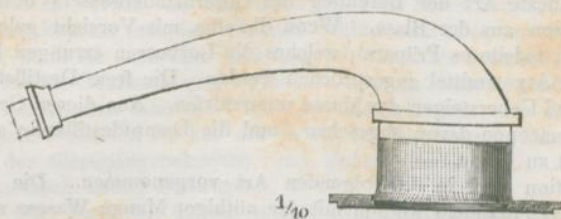
Im gleichen Sinne habe ich empfohlen, auf den Boden der Blase eine mehrere Finger hohe Schicht Stroh zu bringen, darauf ein ausgebreitetes grobes Tuch zu legen, den Zwischenraum des Strohes bis etwas über das Tuch mit Wasser zu füllen und nun darauf den Mandelbrei zu giessen. Auch hier bildet sich eine wirkliche Dampfdestillation, und die Reinigung der Blase macht weniger Schwierigkeit als bei Anwendung des Sandes. Ich habe diese Methode sehr oft mit dem vollkommensten Erfolge in Anwendung gebracht, und halte sie für die bequemste bei Anwendung einer gewöhnlichen Destillirblase.

Haenle schlägt vor, die Mandeln zum Brei anzumachen und nach der Maceration in das übrige bereits in der Blase kochende Wasser zu schütten und dann zu destilliren. Das Eiweiss coagulirt so in festeren Stücken, ehe es sich im Wasser lösen kann, und die Dampfblasen entweichen, ohne die Masse zu heben.

Besitzt man keine besondere kupferne Destillirblase, sondern nur den Beindorff'schen Apparat, so lasse man die innere Blase ganz hinweg und verbinde den Helm unmittelbar mit dem äusseren Kessel. Um dies jedoch zu können, muss man zum gewöhnlichen Apparate noch einige Stücke hinzufügen,

welche demselben nicht beigegeben sind. In Fig. 31 sind diese durch ausge-

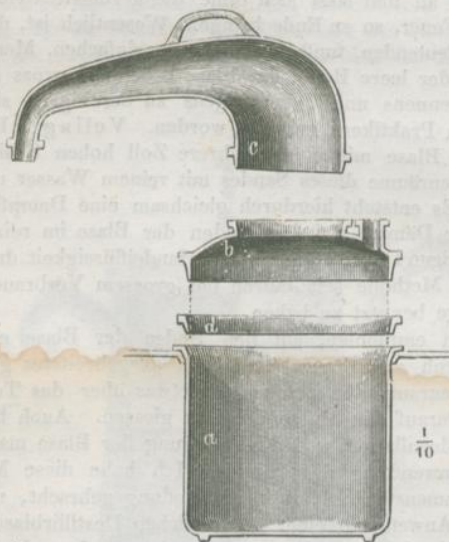
Fig. 31.



Verbindung des Helms mit dem Wasserkessel.

führte Schattirung bezeichnet. Es ist erstlich ein breiter messingener Ring, welcher mit einem Ansatz genau die grosse Oeffnung auf dem Apparate schliesst, und zweitens ein cylinderförmiges Stück von Messing, welches unten genau in den Ring passt und oben den unteren Rand des Helmes in sich aufnimmt. Die Höhe dieses Ringes ergibt sich aus dem Apparate selbst, indem er den Zwischenraum vom Kessel bis an den richtig mit dem Kühlfasse verbundenen Helm ausfüllen muss. Der Ring allein ohne Aufsatz dient, um Abdampfschalen und Destillationsgefässe aufzusetzen. Durch diese beiden Zuthaten wird der Beindorff'sche Apparat vorübergehend in eine gemeine Blase verwandelt. Bei den neueren Apparaten ist durch die nebengezeichnete Einrichtung meistens schon von selbst für diese Anordnung Vorsorge getragen. In Fig. 32 sieht

Fig. 32.



Blase zum Auseinandernehmen.

man zu unterst die Blase *a*, auf welche, wenn mit Dampf destillirt wird, der Deckel *b* und der Helm *c* zu sitzen kommt. Will man aber durch freies Kochen aus dem äussern Kessel, wie im vorliegenden Fall destilliren, so hebt man die Blase aus, setzt den Zwischenring *d* auf die grosse Oeffnung des Kessels, und darauf den Deckel *b* und den Helm *c*.

Von den über das Bittermandelwasser gemachten Erfahrungen kann man nur mit grosser Vorsicht Mittheilung machen, indem sich dieselben nicht selten widersprechen, auch oft in ganz anderen, übersehenen Umständen ihre Erklärung finden können, wodurch die Erfahrung unrein wird. Das Beobachtete wird den Verfassern nicht streitig gemacht, allein die Conse-

quenzen sind häufig nicht stichhaltig.

Zunächst scheint festzustehen, dass alte Bittermandelkuchen ein weniger kräftiges Wasser geben, als frischgepresste, und es müsste deshalb Regel bleiben, die bitteren Mandeln unmittelbar vor der Destillation erst zu pressen.

Die Gegenwart des fetten Oels scheint keinen Einfluss auf die Stärke des

Wassers zu haben; einige Beobachter wollen sogar aus gepressten bitteren Mandeln ein stärkeres Wasser erhalten haben. Diese Beobachtung mag vielleicht dem Umstande zuzuschreiben sein, dass die ölfreien Kuchen sich viel feiner stossen lassen, auch dass sie während des Pressens etwas austrocknen, wodurch sie, wenn man sie auf frische Mandeln nach der Ausbeute an Oel berechnet, in einem etwas stärkeren Verhältnisse genommen werden.

Digestion des Mandelbreies soll ein stärkeres Wasser geben, als blosser Maceration.

Eine eingeleitete Gährung des Mandelbreies soll nach Einigen ein stärkeres, nach Anderen ein schwächeres Wasser geben.

Der Zusatz von Weingeist vor der Destillation soll den Gehalt an Blausäure vermindern; nach Anderen soll er, bei der Destillation zugesetzt, ein stärkeres Wasser geben.

Es steht fest, dass, wenn man die gestossenen bitteren Mandeln vor jedem Zutritte von Wasser der Dampfdestillation aussetzt, ein sehr schwaches, fast gar nicht riechendes Wasser erhalten wird; dagegen ist der Blausäuregehalt nicht entsprechend der Menge des zugesetzten Wassers, wenn überhaupt die Wechselwirkung mit Wasser stattgefunden hat. Ein dicker Brei, auf Stroh vertheilt und damit vermengt, um ihn schwebend zu machen, gab ein ebenso starkes Wasser, als wenn die Mandeln mit vielem Wasser angemacht waren.

Das Uebergehen von Bittermandelöl ist an bis jetzt noch nicht ermittelte oder allgemein bekannte Bedingungen geknüpft. Zuweilen erhält man 1 Drachme von 2 Pfund Mandeln, in den meisten Fällen erhält man keines.

Wenn ein dem Gewichte der bitteren Mandeln gleiches Gewicht an Wasser übergegangen ist, so ist noch lange nicht alle Blausäure übergegangen. Oft will der Blausäuregehalt des Wassers gar nicht aufhören. Ich habe schon von 2 Pfund bitteren Mandeln 35 Pfund Wasser abgezogen, und erhielt immer noch mit Silbersolution so starke Fällungen, als in einer weit früheren Periode. Wurden sämtliche Portionen des Wassers vereinigt und durch Destillation davon 2 Pfund abgezogen, so war das Wasser weit stärker, als selbst die erste Portion der ersten Destillation. Wir müssen daraus schliessen, dass entweder die Bildung von Blausäure und Bittermandelöl auch nach der Coagulation des Pflanzeneiweisses fortdauert, oder dass sich gleich im Anfange eine solche Menge des blausäurehaltigen Oeles gebildet habe, dass es erst mit einer sehr grossen Menge Wasser übergehen konnte. Durch Ueberziehen einer grösseren Menge Wasser und Abziehen einer kleineren vom Destillat liessen sich grössere Mengen destillirten Wassers von derselben Menge bitterer Mandeln darstellen.

Welche Vorsicht man auch immer bei der Bereitung dieses Präparates anwende, wie streng man sich auch an die gesetzliche Vorschrift der Pharmacopoe halten möge, immer gehört das Bittermandelwasser zu den unsichersten und wandelbarsten Heilmitteln. Die verschiedenen Eigenschaften des Wassers in Klarheit, Stärke des Geruches und Zersetzbarkeit zeigen dies zu sehr. In verschlossenen und dem Lichte unzugänglichen Gefässen ist es einer allmählichen Zersetzung unterworfen. Es wird immer trüber und setzt endlich eine gelbe zähe klebrige Masse ab; zuweilen schon einen Tag nach der Destillation, meistens aber später beim Aufbewahren. Die chemische Natur dieses Absatzes ist ungeachtet der grossen, auf dessen Erforschung verwendeten Mühe noch nicht ermittelt. Dieser Absatz riecht stark nach bitteren Mandeln, ist schmelzbar und stösst beim ferneren Erhitzen ebenfalls nach Bittermandelöl riechende Dämpfe aus, in denen Benzoesäure enthalten ist. Filtrirt man das Wasser von dem Absatze ab, so beginnt die Trübung und Neubildung desselben nach wenigen Tagen wieder. Es ist einleuchtend, dass diese Zersetzung mit Veränderung der medicinischen

Kräfte verbunden sein muss, und dass es hier dem Arzte schwierig sein muss, von einem solchen Mittel reine Erfahrungen zu erhalten.

Die Prüfung des Bittermandelwassers geschieht immer nur auf seinen Gehalt an Blausäure, weil diese der einzige darin enthaltene Körper ist, welcher sich nach analytischen Methoden quantitativ bestimmen lässt. Die Annahme, dass die Güte des Bittermandelwassers seinem Gehalte an Blausäure proportional sei, ist offenbar eine *petitio principii*, denn entweder müsste man es alsdann durch eine gleich starke Blausäure ersetzen können, oder es müsste nachgewiesen sein, dass die übrigen Bestandtheile mit der Blausäure gleichmässig stiegen und fielen. Dies ist aber nicht nur nicht bewiesen, sondern vielleicht im umgekehrten Sinne wahr, indem die Darstellung des Bittermandelöls ganz andere Verfahrungsarten verlangt, als die des Wassers. Es ist bekannt, dass man bei der Bereitung des Wassers selten Bittermandelöl erhält, während es doch zum Zwecke der Parfümerie in grossen Mengen erhalten wird. Das zuerst übergegangene Bittermandelöl löst sich durch Schütteln in der nachfolgenden Flüssigkeit auf. Destillirt man diese Lösung zum zweitenmale, so geht die ganze Menge des Oels gleich von Anfang über. Man ersieht daraus, dass man Mittel hat, die Abscheidung des Bittermandelöls zu befördern.

Die Bestimmung des Blausäuregehaltes geschieht wie bei der officinellen Blausäure einzig durch die S. 65 beschriebene Methode Liebig's, durch eine titrirte Silberlösung bis zum Eintreten einer sichtbaren Trübung zu fällen.

Die Pharmacopoe verlangt, dass 2 Unzen oder 960 Gran 7 Gran Cyansilber geben sollen. Da die Blausäure $\frac{1}{5}$ vom Gewichte des Cyansilbers beträgt, so sind in 2 Unzen $\frac{7}{5}$ Gran Blausäure enthalten, also in 1 Unze $\frac{7}{10}$ Gran, was mit dem angegebenen Bruche $\frac{7}{10}$ genau genug übereinstimmt. Wenn in 960 Gr. Wasser $\frac{7}{10}$ Gran Blausäure enthalten sind, so berechnet sie sich zu 0,14 Procent; und da die officinelle Blausäure 2 Procent enthalten soll, so ist sie annähernd vierzehnmal so stark als das Bittermandelwasser an Blausäure. Die Wirkung des Bittermandelwassers soll aber durch verdünnte Blausäure nicht zu erreichen sein, und es müssen deshalb alle Versuche, ein gleich starkes Bittermandelwasser an Blausäure, oder Bittermandelöl herzustellen, als vollkommen verfehlt bezeichnet werden.

Die Entstehungsgeschichte des Bittermandelöls und der Blausäure ist eine der interessantesten Seiten der organischen Chemie. Zerbricht man eine bittere Mandel und hält sie an die Nase, so bemerkt man nicht die geringste Spur von dem eigenthümlichen Geruche derselben, den sie mit Wasser destillirt entwickelt. Dasselbe findet Statt, wenn man sie trocken im Mörser zerstösst. Ungeachtet dieses handgreiflichen Factums glaubte man früher, dass das flüchtige Oel fertig gebildet in den Mandeln enthalten sei und dass es durch Destillation nur abgeschieden werde. Es wurde dagegen von practischen Pharmaceuten die Beobachtung gemacht, dass die bitteren Mandeln ohne Zutritt von Wasser den eigenthümlichen Geruch nicht entwickeln, und daraus geschlossen, dass das Wasser eine besondere Function bei diesem Vorgange haben müsse.

Robiquet und Boutron-Charlard entdeckten in den bitteren Mandeln einen eigenthümlichen krystallinischen Stoff, den sie Amygdalin nannten, und der sich durch Weingeist aus den bitteren Mandeln ausziehen liess. Sie entdeckten ferner, dass die des Amygdalins beraubten bitteren Mandeln mit Wasser keinen Geruch mehr entwickeln. Der Schluss lag nun nahe, dass die Blausäure und das Bittermandelöl durch die Wirkung des Wassers und anderer Substanzen auf das Amygdalin entstehen. Am genauesten wurde dieser Vorgang durch Wöhler und Liebig (Annalen der Pharmacie 22, 1) studirt und aufgeklärt. Sie ermittelten, dass der eigenthümliche eiweissartige Stoff in den bitteren und süssen Mandeln das Amygdalin unter Zutritt von Wasser zersetze und

die bekannten Producte erzeuge. Später hat Robiquet den zersetzenden stickstoffhaltigen Bestandtheil isolirt und als Synaptas dargestellt.

Das Amygdalin kann aus den Kernen der bitteren Mandeln, der Pfirsiche, Aprikosen, Pflaumen und Kirschen, überhaupt der Drupaceen durch Weingeist dargestellt werden. Diese Kerne werden erst kalt zerstoßen, durch Pressen vom fetten Oele befreit, die Kuchen wieder gestossen und das grobe Pulver wiederholt mit alkoholisirtem Weingeist von 90 bis 95 Procent kochend behandelt, die Flüssigkeiten durch Tuch geseiht und der Rückstand ausgepresst. Wahrscheinlich liesse sich diese Arbeit vortheilhaft in dem später zu beschreibenden Aether-extractionsapparate ausführen. Die trübe Flüssigkeit, auf der sich viel Oel abgelagert, erhitzt man aufs Neue und filtrirt sie, wodurch sie klar wird. Man lässt nun mehrere Tage ruhig stehen, wo sich dann ein Theil des Amygdalins in Krystallen abscheidet; der grösste Theil bleibt aber gelöst. Man destillirt nun ab bis auf $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Volums, lässt kalt werden und vermischt mit dem halben Volum reinen Aethers. Hierdurch wird der Rest gefällt. Beide Portionen werden nun zwischen Filtrirpapier gut ausgepresst und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Das Emulsin der Mandeln ist eine noch nicht genau gekannte Substanz. Die Mandelmilch hat ihre weisse Farbe von aufgeschwemmtem Mandelöl. Sie gerinnt durch Kochen und durch Säuren. Die erste Eigenschaft erinnert an Eiweiss, die zweite an Käsestoff. Die schon gekochte und abcolirte Mandelmilch giebt mit Säuren noch einen Niederschlag, welches anzeigt, dass entweder neben Eiweissstoff noch Käsestoff vorhanden ist; oder dass ein Theil des Stoffes, der durch Kochen coagulirt, gelöst bleibt und durch Säuren gefällt wird. Unterdesen kann es der eiweissartige Stoff allein nicht sein, der jene Vorgänge veranlasst, da reines Eiweiss, reiner Käsestoff keine Einwirkung auf Amygdalin ausüben, sondern es ist ein besonderer Körper in den obigen Samen enthalten, welcher vorzugsweise dabei thätig ist. Robiquet stellt seine Synaptase in der Art dar, dass er die Kleie der süßen Mandeln mit dem doppelten Gewichte Wasser vertheilt, nach zweistündiger Maceration filtrirt, durch Essigsäure die eiweissartigen Körper niederschlägt, in dem Filtrat durch essigsäures Bleioxyd das Gummi abscheidet, durch Schwefelwasserstoff das Blei und durch Exantlation unter der Luftpumpe das Schwefelwasserstoffgas abscheidet und endlich die Synaptase durch Alkohol fällt. Der Zucker bleibt gelöst. Die gesammelten Flokken werden im Vacuum getrocknet. In diesem Zustande ist es gelblich weiss, brüchig, sehr löslich in kaltem Wasser, unlöslich im Alkohol, bei ziemlich niedriger Temperatur gerinnend. Es wird weder durch Säuren noch durch Bleizucker gefällt.

Die Wirkung auf Amygdalin ist sehr stark, indem augenblicklich der Geruch von Bittermandelöl entwickelt wird. Auch das Emulsin anderer Oelsamen, wie Mohnsamen, Rübsamen, Senf, Hanfsamen, wirken ähnlich, nur schwächer auf das Amygdalin. In der bitteren Mandel liegen beide Stoffe nebeneinander. Ihre Wechselwirkung wird durch das Wasser angeregt. Diese Thatfachen erklären eine Menge von Erscheinungen, die man seit langen Jahren kennt.

Zieht man das Amygdalin nach obiger Methode aus, so coagulirt die Synaptase durch die Hitze des Weingeistes; und da sie zugleich in Weingeist unlöslich ist, so findet keine Wechselwirkung Statt. Erhitzt man die trockene Mandelkleie im Wasserdampfe, so coagulirt ebenfalls die Synaptase, ehe sie Zeit gehabt hat, auf das Amygdalin zu wirken; daher die geringe Güte des durch Dampfdestillation aus trockenen Kuchen bereiteten Bittermandelwassers. Wirft man die Mandelkleie in siedendes Wasser, so findet dasselbe Statt. Zerbeist man eine bittere Mandel, so tritt nach einiger Zeit der bittere Geruch und Ge-

schmack immer stärker ein, während man an der bloss zerbrochenen Mandel nichts roch. Das Wasser des Speichels hat hier die Zersetzung bewirkt.

Wenn 100 Theile Amygdalin mit überschüssiger Lösung Synaptas oder süsser Mandelmilch zusammen gekocht werden, so entstehen, neben anderen Producten, 47 Theile rohes Bittermandelöl, welches 5,9 Theile wasserfreie Blausäure enthält. Aus diesem Grunde haben Liebig und Wöhler eine künstliche Mischung von Amygdalin und Mandelemulsin an die Stelle des destillirten Bittermandelwasser zu setzen vorgeschlagen. Sie empfehlen 1 Unze Milch aus 2 Drachmen bitterer Mandeln zu machen und dieser Flüssigkeit 17 Gran Amygdalin zuzusetzen. Durch die Zersetzung entstehen 1 Gran wasserleere Blausäure und 8 Gran Bittermandelöl.

Man stellt diesem Vorschlage die Unmöglichkeit der Ausführung entgegen, da das Bittermandelwasser nur in kleinen Dosen von $\frac{1}{2}$ bis 2 Drachmen verordnet wird, wo man für jede einzelne Gabe doch nicht eine Emulsion anfertigen kann; auch dieselbe wegen ihrer schnellen Verderbniss sich nicht vorrätig halten lässt. Bei der Gefahr, die man liefe, dass eine selbst verdorbene Mandelmilch noch gebraucht würde, könnte der Arzt selbst bei dem alten und unsicheren Bittermandelwasser sich eher beruhigen, als er sich darauf verlassen könnte, dass für jede Drachme des Mittels eine frische Menge Mandelmilch bereitet würde. Die Unsicherheit des Heilmittels wird mit der Unsicherheit der Heilkunst hierbei noch eine Zeit lang Hand in Hand gehen.

Aqua Asae foetidae composita. Zusammengesetztes Asafoetidawasser.

Nimm: Asa foetida,
Angelikawurzel,
Calmuswurzel, von jedem drei Drachmen.

Wenn sie zerschnitten und in eine Retorte gebracht sind, so giesse darauf:

eine hinreichende Menge gemeinen Wassers
und

drei Drachmen rectificirtesten Weingeistes.

Es sollen sechs Unzen abdestillirt werden.

Bewahre es in gut verschlossenen Gefässen.

Es soll trüb sein.

Zur Bereitung dieses Wassers bestimmt man eine passende Retorte ein für allemal, da es fast nicht möglich ist, den Geruch wieder daraus zu entfernen. Man bringt die verkleinerten Species in die Retorte und giesst das Wasser und den Spiritus auf. Eine genügende Menge Wasser, wie sie die Pharmacopoe verlangt, ist die drei- bis vierfache vom Destillat. Die Destillation geschieht zweckmässig langsam, wenn man einen Kolben vorgelegt hat.

Die Vorschrift ist unverändert jene der fünften Auflage.

Aqua Calcariae. Kaltwasser.

Nimm: Frisch gebrannten Kalk ein Pfund,
giesse allmählig darauf

dreissig Pfund gemeines Wasser.

Wenn das Aufwallen nachgelassen hat, soll dann und wann umgerührt werden und wenn der nicht gelöste Kalk sich abgesetzt hat, soll das überstehende Wasser abgegossen und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Es sei klar, ohne Absatz, von alkalischem Geschmacke.

Man nehme gebrannten Kalk und übergiesse ihn mit der vorgeschriebenen Menge warmen Wassers, wodurch er unter heftigem Aufwallen zum feinsten Schlamme zerfällt. Dann rühre man um, lasse absetzen und giesse in das Vorrathsgefäss ab. So will es die Pharmacopoe gehalten haben. Sie stellt die Bedingung, der Kalk müsse frisch bereitet sein. Diese Bedingung ist lästig und oft gar nicht zu erfüllen, wie z. B. in Gegenden, wo die Kalkbrennerei nicht das ganze Jahr über betrieben wird, sondern nur mit der anfangenden Bauzeit. Ferner ist diese Bedingung ganz überflüssig, denn gut gebrannter Kalk lässt sich in grossen blechernen Büchsen mit Schieberdeckel Jahre lang aufbewahren, ohne dass er zerfällt oder merkbar an Gewicht zunehme. Blechkasten sind am besten dazu, weil sie eine weite Oeffnung und einen dichten Schluss erlauben. In steinernen Krügen hält sich der gebrannte Kalk nicht; er zerfällt unvermeidlich. Gläserne Gefässe sind zu zerbrechlich und haben zu enge Hälse, wenn sie gut verschlossen werden sollen. Man lasse die Stücke des Kalkes so gross, als es die Oeffnung des blechernen Gefässes, die 4 bis 5 Zoll im Gevierte hat, erlaubt, um hineingebracht zu werden.

Die Pharmacopoe sagt, *ebullitione finita* soll dann und wann gerührt werden. Dieser Ausdruck ist unbestimmt. Man könnte versucht sein zu glauben, die Pharmacopoe wolle das Gemenge aufgeköcht haben; dies wäre aber ganz überflüssig und es scheint hier nur das freiwillige Aufwallen gemeint zu sein. Uebrigens wird 1 Pfund Kalk mit 30 Pfund kalten Wassers nicht viel Aufwallen veranlassen. Solche Unbestimmtheiten des Ausdrucks hätten vermieden werden können; hier z. B. durch den Zusatz freiwilliges Aufwallen.

Viele Practiker löschen den Kalk erst mit wenig Wasser zu Pulver und setzen nachher den Rest zu. Dies ist ganz unzweckmässig. Es bilden sich immer Knötchen und Klümpchen, die sich nachher nicht mehr zertheilen. Am besten ist es, den Kalk mit warmem Wasser zu löschen. Es entsteht ein heftiges Aufwallen und alle Theile des Steines werden durch Dampfbildung gesprengt. Die Vertheilung ist sehr vollständig.

Die Pharmacopoe lässt das klare Wasser abgiessen und aufbewahren. Geschieht dies in einem steinernen Krüge im Keller, so werden allmählig Theile des Kalkes durch hinzutretende Kohlensäure gefällt und das Wasser dadurch schwächer an Gehalt. Viel zweckmässiger ist folgende Methode. Man bringt den gebrannten Kalk in den Krug selbst und giesst das warme Wasser darauf. Die Löschung und Lösung des Kalkes findet im Krüge Statt, man lässt darin absetzen und giesst aus dem Krüge in das Standgefäss der Officine. Ist der Krug fast geleert, so füllt man ihn von neuem mit ausgekochtem Wasser, schüttelt um und lässt wieder stehen. Das Wasser kann auf dem Kalke stehend niemals unter den Sättigungspunkt kommen. Der Krug im Keller kann einen Bodensatz haben, die Flasche in der Apotheke soll aber keinen haben.

Der ätzende Kalk ist in kaltem Wasser löslicher, als in siedend heissem. Das Kalkwasser muss sich zuletzt immer in der Kälte vollkommen gesättigt haben. Da aber der Kalk unter allen Umständen in nicht weniger als dem 715fachen Gewichte Wassers löslich ist, die Pharmacopoe aber nur das 30fache vorschreibt, so ist klar, dass dabei der grösste Theil des Kalkes, der freilich keinen grossen Werth hat, weggeworfen wird.

Bei der Leichtigkeit, womit die von mir verbesserte Titrimethode scharfe und sichere Resultate giebt, habe ich für interessant genug gehalten, einige directe Versuche mit Kalkwasser anzustellen. Das specif. Gewicht eines frisch mit destillirtem Wasser bereiteten Kalkwassers, was vor dem Filtriren schon kalt war, fand sich bei 14° R. zu 1,0035.

Ein längere Zeit im Keller auf Kalk stehendes Kalkwasser wog 1,0031; ein frisch bereitetes und heiss filtrirtes Kalkwasser wog bei 14° R. nur 1,0029.

50 Cub. Centimeter des ersten frischbereiteten Kalkwassers erforderten zur Sättigung 2,5 CC. Probesäure (aus 1 Atom = 63 Gram. krystallisirter Kleesäure zu 1 Litre verdünnt). Diese 2,5 CC. Probesäure entsprechen 0,070 Grm. wasserleerem Kalk, welche in 50 CC. Kalkwasser von 1,0035 specif. Gewicht, also in 50,175 Gramm enthalten waren. Darnach ist 1 Theil wasserleerer Kalk in 716,7 Theilen enthalten oder in 715,7 Theilen Wasser gelöst. Berechnet man dies auf Kalkhydrat ($\text{CaO} + \text{Aq} = 37$), so ist ein Theil desselben in 542 Theilen Lösung enthalten, oder in 541 Theilen Wasser gelöst.

Vergleichungsweise möge, ohne fernere Berechnung, die Menge der zur Sättigung von 50 CC. Kalkwasser nöthigen Menge Probesäure hier angeführt werden. Das im Keller längere Zeit auf Kalk gestandene Kalkwasser forderte 2,4 CC. Probesäure; Kalkwasser aus dem Standgefässe in der Apotheke 2,3 CC. und ein frisch bereitetes, heissfiltrirtes Kalkwasser 1,9 CC. Probesäure. Man ersieht hieraus, dass das heiss filtrirte Kalkwasser schwächer ist, als das kalt filtrirte, dass man also das Kalkwasser vor dem Filtriren immer kalt werden lassen und noch einmal mit dem Kalkbrei umschütteln muss.

Das Kalkwasser hat einen herben, schrumpfenden, nicht eigentlich alkalischen Geschmack. Seine Stärke lässt sich ohne eine analytische Operation nicht gut ermitteln. Dazu ist aber bei einem so werthlosen Präparate, dessen Gebrauch ungemein eingeschränkt ist, wenig Veranlassung. Es muss mit kohlen-saurem Natron eine starke Trübung und in der Hitze rasch eine Fällung geben.

Das Kalkwasser ist einfach eine Lösung von Kalkhydrat in Wasser. Das Kalkhydrat besteht aus 1 Atom Kalk (Calciumoxyd , $20 + 8$) = 28 und 1 Atom Wasser = 9, hat also das Atomgewicht 37.

Aqua Cascarillae. Cascarillenwasser.

Nimm: Gestossene Rinde der Cascarilla ein Pfund,
gemeines Wasser eine hinreichende Menge.

Es sollen zehn Pfund abdestilliren.

Es sei klar.

Die Pharmacopoe stellt nicht absolut fest, ob die Destillation im Dampfe oder durch freies Kochen in der Blase ausgeführt werden solle.

Die Cascarilla muss gröblich zerstoßen und auf einer Schrotmühle gequetscht werden. Am besten wird die Destillation durch Kochen aus der Blase ausgeführt. Das Wasser riecht stark nach Cascarilla und hält sich ziemlich gut.

Aqua Cerasorum amygdalata.
Mit Mandeln bereitetes Kirschwasser.

Nimm: Trockene saure Kirschen, zugleich mit den Kernen
gestossen,

gestossene bittere Mandeln, von jedem ein Pfund,
gemeines Wasser, so viel als hinreicht.

Es sollen vier und zwanzig Pfund abdestilliren.

Er sei etwas trüb, zuletzt klar.

Die Pharmacopoe hat hierdurch wieder ein vollkommen überflüssiges und zugleich gefährliches Mittel eingeführt. Ueberflüssig ist es, weil es leicht ganz entbehrt und durch kleine Mengen Bittermandelwasser ersetzt werden kann, und gefährlich ist es, weil es durch den Zusatz von bitteren Mandeln eine Stärke erhalten hat, die alle älteren Erfahrungen und Angaben über Dosen durchaus unbrauchbar macht. Das eigentliche Kirschenwasser wurde sonst in der Art gemacht, dass 20 Pfund saurer wilder Kirschen mit den Kernen gestossen und nach einer vierundzwanzigstündigen Maceration 20 bis 30 Pfund Wasser abgezogen wurden. Erst die fünfte Auflage hat den Gebrauch der getrockneten Kirschen eingeführt. Das Kirschenwasser ist ein schwach nach Bittermandelwasser riechendes Destillat, was nicht, wie dieses, als kräftiges Heilmittel in kleinen vorsichtigen Dosen, sondern als Excipiens mit 4 bis 5 Unzen Mixturen angewendet wird. Davor möchte sich jetzt der Arzt hüten, esslöffelweise ein Wasser zu reichen, was mit wirklichen bitteren Mandeln destillirt ist und über dessen Wirksamkeit keine sichere Erfahrungen vorliegen, indem diejenigen, welche etwa die bei der Commission zugezogenen Aerzte in Berlin gemacht haben mögen, da sie nicht publicirt wurden, als nicht existirend angesehen werden müssen.

Das alte Kirschenwasser ist ein sehr schwaches, ungemein dem Verderben unterworfenenes Destillat, ein wahres Kreuz der Apotheker, dessen Wirksamkeit, da es nur aus frischen Kirschen bereitet werden sollte, den grössten Theil des Jahres über fast Null war. Man hat dies wohl gefühlt und, um etwas aus demselben zu machen, die bitteren Mandeln zugesetzt. Allein was wird es nun mehr sein als ein verdünntes Bittermandelwasser. Man glaube aber ja nicht, dass, wenn beim Bittermandelwasser ein den Mandeln gleiches Gewicht und hier das 20fache davon abgezogen werde, letzteres darum zwanzigmal schwächer sei, als ersteres. In dem Artikel Bittermandelwasser habe ich die Erfahrungen mitgetheilt, dass nach dem Abziehen des richtigen Gewichtes Bittermandelwasser noch sehr lange ein blausäure- oder bittermandelölhaltiges Wasser übergehe. Durch diesen Umstand wird das Kirschenwasser nicht zwanzigmal, sondern vielleicht nur zehnmal bis achtmal so schwach, als das eigentliche Bittermandelwasser. Ein solches Wasser lässt sich aber nicht als Excipiens zu 4 bis 5 Unzen, wie das alte Kirschenwasser, gebrauchen. Das neue Präparat ist kein Kirschenwasser und kein Bittermandelwasser; es ist etwas neues von ganz unbekannten Eigenschaften. Solche gemengte Präparate, wie früher auch das *Oleum Chamomillae terebinthinatum* und *citratum* und ähnliche sind ganz verfehlte Erfindungen, für die der Arzt nie Zutrauen gewinnen kann. Die natürliche Folge davon ist, dass sie niemals gebraucht werden, wie es den zwei eben genannten Mischöelen ergangen ist.

Aqua Chamomillae. Kamillenwasser.

Nimm: Gemeine Kamillenblumen zwei Pfund,
gemeines Wasser, so viel als hinreicht.
Es sollen zwanzig Pfund abgezogen werden.
Es sei klar.

Dies Wasser lässt sich durch Dampfdestillation am besten darstellen, weil die Blumen sehr durchdringlich sind.

Aqua Cinnamomi simplex. Einfaches Zimmtwasser

Nimm: Gestossene Zimmtcassie ein Pfund,
gemeines Wasser, so viel als hinreicht.
Es sollen zehn Pfund abdestilliren.
Es sei trüb, gegen Ende klar.

Das Zimmtwasser kann durch Dampfdestillation und freies Kochen bereitet werden. Das zuerst übergehende ist sehr trüb und hellt sich später auf. Alle Producte müssen durcheinander geschüttelt werden. Es ist ein sehr angenehmes Lösungsmittel in Mixturen. Allein es ist zu stark und brennend von Geschmack und wird deshalb meistens mit dem doppelten Gewichte anderen Wassers verdünnt verschrieben.

Aqua Cinnamomi spiritiosa. Weingeistiges Zimmtwasser.*Aqua Cinnamomi vinosa.*

Nimm: Zimmtcassie, gestossen, ein Pfund,
rectificirten Weingeist, zwei Pfund,
gemeines Wasser, so viel als hinreicht.
Es sollen neun Pfund übergehen, die wohl aufzubewahren sind.
Es sei trüb, mit der Zeit klar.

Man kann dieses Wasser aus einer Blase in der Art bereiten, dass man alle Species zusammengiebt und auf freiem Feuer destillirt. Auch kann man im Beindorff'schen Apparate den gestossenen Zimmt und den Weingeist in die innere Blase bringen und aus der äusseren die Wasserdämpfe einströmen lassen. Beide Wässer halten sich sehr gut.

Aqua communis. Gemeines Wasser.

Man nehme entweder Brunnenwasser oder Flusswasser oder Regenwasser, wie es gerade am reinsten zu haben ist.

Es ist eine ganz überflüssige Subtilität, wenn man beim Brunnenwasser noch eine Prüfung auf Reinheit anstellen will. Die vier oder sechs Unzen, die zu einem Decocte genommen werden, oder die zu einer Lösung von Glaubersalz, Lakritz, Manna oder ähnlichen Stoffen dienen, können doch unmöglich auch nur den allergeringsten Einfluss auf einen Menschen ausüben, der am selben Orte wohnend, von demselben Brunnenwasser seine Suppen bereitet genießt, und in dem Wasser auch meistens das Hauptgetränke hat. Was für Substanzen immer darin enthalten sein mögen, der Organismus der Einwohner ist daran gewöhnt, und verhält sich indifferent dagegen. Aber auch für Fremde kann ein überhaupt genießbares Brunnenwasser nicht in der Art wirksam sein, dass der Arzt bei der Verordnung darauf Rücksicht zu nehmen hätte. Ist von den Bestandtheilen des Wassers eine zersetzende Einwirkung auf andere Substanzen in der Arznei zu befürchten, so wird ohnehin destillirtes Wasser verschrieben. Das Brunnenwasser ist, so wie zum Genusse, so auch zum arzneilichen Gebrauche immer reinlicher als Fluss- und Regenwasser. Enthalten diese auch keine Kalksalze, so enthält das Flusswasser die Abflüsse der Cloaken grosser Städte und das Regenwasser enthält den Staub der Dächer und das Lösliche aus den Excrementen der Tauben, Schwalben und Sperlinge. Beide Arten von Wasser sind ungleich mehr zur Fäulniß geneigt, als klares Brunnenwasser, was aus Fluss- und Regenwasser durch eine sehr vollständige Filtration entstanden ist. Die Pharmacopoe hätte demnach diese Weite der Bestimmung nicht gestatten sollen. Zum inneren arzneilichen Gebrauche soll *Aqua communis* nur *Aqua fontana* sein.

Das Brunnenwasser tauscht gegen alle organische Stoffe, die im Regen- und Flusswasser enthalten sein können, einige unorganische Beimischungen, namentlich etwas Kochsalz, sauren kohlensauen Kalk, Spuren schwefelsaurer Salze, hier und da etwas Gyps ein. Dieselben können höchstens bei Destillationen und im Dampfapparate durch Absatz von Pfannenstein hinderlich sein, und in diesem Falle bleibt die Anwendung von Regenwasser, welches meistens zugänglicher als Flusswasser ist, unbenommen.

Aqua destillata. Destillirtes Wasser. Reines Wasser.

Nimm: Gemeines Wasser drei Theile,
destillire davon zwei Theile ab, mit Wegwerfung des zuerst
übergehenden kleinen Theils.

Es sei klar, geruch- und geschmacklos.

Brunnenwasser verliert beim Beginnen des Siedens seine freie und halbgebundene Kohlensäure, und Regenwasser die kleinen Spuren von Ammoniak, die es enthält.

Aqua Florum Aurantii. Pomeranzenblüthenwasser.

Aqua Florum Naphae.

Nimm: Frische Pomeranzenblüthen sechs Pfund,
oder mit Kochsalz eingemachte neun Pfund,
gemeines Wasser, so viel als hinreichend.

Wenn eingemachte Pomeranzenblüthen angewendet werden, so
setze drei Unzen rohe Pottasche zu.

Es sollen zehn Pfund übergehen. Zum arzneilichen Gebrauche wird es mit zwei Theilen destillirten Wassers verdünnt.

Es sei klar, von stark duftendem Geruche.

Zur eigenen Bereitung des Orangenblüthenwasser haben die wenigsten Pharmaceuten Gelegenheit. Sie müssen es demnach unter allen Umständen kaufen. Das im Handel vorkommende käufliche von guter Beschaffenheit hätte demnach in der Pharmacopoe erwähnt, und als zum Ankauf erlaubt, aufgeführt werden müssen. Man kann unmöglich verlangen, dass jeder Apotheker eine Orangerie halte, um dieses Wasser zu bereiten. Kann er keine frische Blüten kaufen, so muss er sich mit eingesalzenen behelfen, die aber auch nicht im Handel in genügender Menge zu haben sind. Ist es aber einmal erlaubt, Blüten zu kaufen, die bereits einer Bearbeitung und Aufbewahrung unterlagen, so wäre es viel einfacher, man erlaube den Ankauf des im Handel vorkommenden Wassers.

Die Pharmacopoe verlangt hier etwas ganz Unmögliches. Das im südlichen Frankreich bereitete Orangenblüthenwasser ist viel angenehmer von Geruch, als das hier bereitete, da dieses Wasser kein Arzneimittel, sondern nur ein Luxusgegenstand ist, so muss die Annehmlichkeit des Geruches maassgebend bleiben. Die hiesigen Aerzte wollen kein selbstbereitetes in der Arznei haben, sondern nur ausdrücklich *Aqua Florum Naphae provincialis*.

Man halte das Wasser als *Aqua Fl. Aur. triplex* vorrätig und nicht mit Wasser verdünnt, indem es so zu leicht verdirbt. Man giebt als ein Zeichen der Güte an, dass es, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, eine rosenrothe Farbe annehme, nach der Verdünnung aber nicht mehr. Viele Apotheker bereiten dies Wasser aus käuflichem ätherischen Oele der Orangenblüthen, theils durch Destillation mit demselben, theils auch durch Abreiben mit Zucker oder Magnesia und Filtriren. Dies Fabrikat riecht immer weniger angenehm, als das Destillat von den Blüten.

Bei der Bereitung des Wassers aus den Blüten werfe man die Blüten erst in die Blase, wenn das Wasser schon vollauf kocht, rühre tüchtig um, und setze nun den Helm auf. Giebt man die Blüten mit dem kalten Wasser zusammen in die Blase, so erhält man ein schleimiges fades Wasser, was sehr dem Verderben unterworfen ist. Noch besser unterwirft man die Blüten der Dampfdestillation, wobei ebenfalls ein klares Wasser erhalten wird.

Ein längst durch die Zeit und den Handelspreis fast sanctionirtes Verfahren nöthigte die Pharmaceuten, zwei Pfund Wasser von einem Pfunde frischer Blüten abzuziehen. Man nannte dies Wasser doppeltes. Unterdessen bemerkt man, dass dasjenige, was nach dem ersten Pfunde des Destillats noch nachläuft, fast ganz geruchlos ist. Im südlichen Frankreich zieht man von den Orangenblüthen aus diesem Grunde, und um die Kosten des Transports zu vermindern, Pfund für Pfund ab, und nennt dies Wasser vierfaches. Es wird von dem Consumenten mit Wasser verdünnt.

Man bereitet auch ein sogenanntes dreifaches Wasser, indem man 3 Pfd. Destillat von 2 Pfund Blumen abzieht. Alle diese Angaben dienen für südländische Blumen, welche reicher an Oel sind als die in unseren Klimaten gezogenen.

Aqua Foeniculi. Fenchelwasser.

Nimm: Zerstoßenen Fenchelsamen ein Pfund,
gemeines Wasser, so viel als genug ist.

Es sollen dreissig Pfund überdestilliren.

Es sei klar.

Dieses Wasser ist vollkommen gesättigt, da sich aus gutem Samen immer noch freies Oel abscheidet, was man gewinnen kann. Man setzt die Florentinerflasche vor.

Aqua foetida antihysterica. Stinkendes antihysterisches Wasser.

Statt der *Aqua foetida Pragensis*.

Nimm: Galbanum eine Unze,
Asa foetida anderhalb Unzen,
Myrrhe sechs Drachmen,
Baldrianwurzel,
Zittwerwurzel, von jedem zwei Unzen,
Angelikawurzel eine halbe Unze,
Pfefferminzblätter anderthalb Unzen,
Quendel,
Römische Kamille,
Canadisches Bibergeil, von jedem eine Unze.

Schneide und stosse die einzelnen Gegenstände, bringe sie in eine Retorte und giesse darauf

höchst rectificirten Weingeist ein und ein halbes Pfund.

Lasse vierundzwanzig Stunden stehen; dann füge eine hinreichende Menge

gemeines Wasser

hinzu, und lasse drei Pfund überdestilliren.

Es sei trübe, von starkem Geruche, und frei vom aufschwimmenden ätherischen Oele.

Die Destillation geschieht wie die des *Aqua Asae foetidae composita*. Die Vorschrift ist die der vorigen Auflage, nur dass diese noch eine Unze römischen Kümmel unter den Ingredienzen hatte.

Aqua Goulardi. Goulardisches Wasser.

Aqua vegeto-mineralis Goulardi.

Nimm: Gemeines Wasser zwei Pfund,
basisch-essigsäure Bleioxydlösung eine halbe Unze,

rectificirten Weingeist zwei Unzen.

Mische sie zusammen und schüttele sie jedesmal vor dem Verabreichen. Bewahre sorgfältig auf.

Es sei weiss, trüb.

Das basisch-essigsäure Bleioxyd wird von der Kohlensäure des Brunnenwassers zum Theil als kohlen-saures Bleioxyd gefällt, wodurch das basische Salz zum Theil in neutrales verwandelt wird. Der weisse Niederschlag besteht demnach grösstentheils aus kohlen-saurem Bleioxyd. Wenn das Wasser Chlormetalle und schwefelsaure Salze enthält, so zersetzen diese ebenfalls das Bleisalz und geben entsprechende Niederschläge. Dieses Wasser zeigt, dass man statt *Aqua fontana* keine *Aqua pluvialis* nehmen könne, wie es unter *Aqua communis* erlaubt ist, indem sonst das *Aqua Plumbi* zweimal in der Officine wäre.

Aqua Kreosoti. Kreosotwasser.

Nimm: Anderthalb Drachmen Kreosot,
löse sie durch Schütteln in

fünfundzwanzig Unzen destillirten Wassers.

Bewahre es in gut verschlossenen Gefässen auf.

Es sei ein wenig trüb.

Das Kressot löst sich in dem angegebenen Verhältniss nicht klar im Wasser auf. Setzt man dem Kreosot etwas Weingeist zu, wodurch es sich löst, so erhält man mit der geringsten Mühe das Kreosotwasser von vollkommener Lösung. Ohne dies muss es filtrirt werden. Das Kreosotwasser ist plötzlich zu einer grossen Berühmtheit gelangt, indem man darin das berühmte blutungstillende Mittel *Aqua Binelli* erkennen wollte. Diese Entdeckung wurde nach Entdeckung des Kreosots von mehreren hundert Aerzten und Pharmaceuten zugleich gemacht. Es verhält sich aber mit der Nachricht der *Aqua Binelli* ungefähr ebenso, wie mit dem griechischen Feuer und den Brennsiegeln des Archimedes. Sie vertragen nicht das Licht der Kritik. Seitdem man im Kreosot die wirksame Substanz der *Aqua Binelli* entdeckt hat, will weder das ächte aus Italien bezogene, noch das aus Kreosot nachgemachte mehr die Blutung stillen. *Habeat sibi.*

Aqua Magnesiae carbonicae. Kohlen-saures Bittererdewasser.

Nimm: Gereinigte schwefelsaure Bittererde fünf
Drachmen,

löse sie in

sechs Unzen destillirten Wassers.

Zu der kalten Lösung füge hinzu

eine halbe Unze gereinigten kohlen-sauren Natrons, in drei Theilen destillirten Wassers gelöst, oder so viel, als zur Fällung ausreicht.

Den wohl ausgesüssten noch feuchten Niederschlag bringe mit
zehn Unzen destillirten Wassers

in eine Flasche, die dreissig Pfund Wasser fasst, und die mit kohlen-saurem Gase angefüllt ist, und die augenblicklich verschlossen gut umgeschüttelt werde. Die schnell filtrirte Flüssigkeit werde in kleinen wohl verstopften Flaschen aufbewahrt.

Sie sei klar und farblos.

Die schwefelsaure Bittererde mit 7 Atomen Krystallisationswasser, oder das gemeine Bittersalz, fordert zur Zersetzung 1 Atom kohlensaures Natron. Demnach verlangen 123 Theile Bittersalz 143,3 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron. In der obigen Vorschrift aber beträgt das Bittersalz mehr als das kohlensaure Natron, und es muss demnach eine bedeutende Menge Bittersalz unzer setzt bleiben. Dieselbe wird beim Filtriren und Aussüssen weggeworfen, ohne dass ein besonderer Grund dazu ersichtlich wäre. Gleiche Gewichtsmengen beider Salze hätten sich mehr dem richtigen Verhältnisse genähert. Bewirkt man die Fällung kalt, so entwickelt sich keine Kohlensäure. Dieselbe verbindet sich aber mit der kohlensauren Bittererde zu löslicher doppelt kohlensaurer Bittererde, welche aufgelöst bleibt. Es ist auffallend, wie wenig der Niederschlag von kohlensaurer Bittererde bei den obigen Verhältnissen beträgt. Filtrirt man von demselben ab, so giebt das Filtrat sowohl durch Kochen, als durch Zusatz von kohlensaurem Kali und Ammoniak reichliche Niederschläge von kohlensaurer Bittererde. Diese gehen natürlich für den Zweck vollkommen verloren.

Die Auflösung der ausgewaschenen kohlensauren Bittererde lässt die Pharmacopoe in der Art bewirken, dass sie dieselbe, mit zehn Unzen Wasser verdünnt, in eine mit kohlensaurem Gase gefüllte Flasche von dem sechsunddreissigfachen Inhalte an Volum hineinbringen und darin tüchtig schütteln lässt. Wie dies Gefäss mit Kohlensäure gefüllt werden solle, beschreibt die Pharmacopoe nicht näher, sondern überlässt dieses der Discretion des Apothekers, indem nämlich die Pharmacopoe, wie es in der Vorrede richtig heisst, nicht für *tirones*, sondern für die *artis pharmaceuticae periti* geschrieben ist. Unter dessen möchte der vorliegende Fall gerade nicht zu denjenigen gehören, deren vollkommene Kenntniss man überall voraussetzen könnte, indem er der einzige dieser Art in der ganzen Pharmacopoe ist, und in dieser Beziehung wohl eine Ausnahme verdiente. Man kann allerdings ein Gefäss auf verschiedene Weisen mit Kohlensäure füllen. Da aber die Kohlensäure unsichtbar ist, so unterliegt die Beurtheilung, ob der Vorschrift genügt ist, einer viel grösseren Unsicherheit, als bei vielen anderen Operationen, wobei sichtbare Erscheinungen eintreten.

Die im meisten Ansehen stehende Methode, ein Gefäss mit Kohlensäure zu füllen, besteht darin, dass man das Gefäss ganz mit Wasser füllt, dann verschlossen umkehrt, unter der Oberfläche von Wasser auf der Brücke der pneumatischen Wanne aufstellt, und nun kohlensaures Gas aus einem Entwicklungs-Apparate hineintreten lässt, wodurch das Wasser aus der Flasche entweicht, indem die Gasblasen in die Höhe steigen. Diese Methode ist bei so grossen Dimensionen sehr unbequem. Die mit Wasser gefüllte Flasche wiegt wenigstens 38 bis 40 Pfund, und muss auf ihrem Halse stehend in der Schwebe gehalten werden. Zudem laufen die dreissig Pfund Wasser im Halse an dem kohlensauren Gase vorbei und verschlucken einen grossen Theil davon. Endlich ist auch das Schütteln einer so grossen Flasche sehr unbequem.

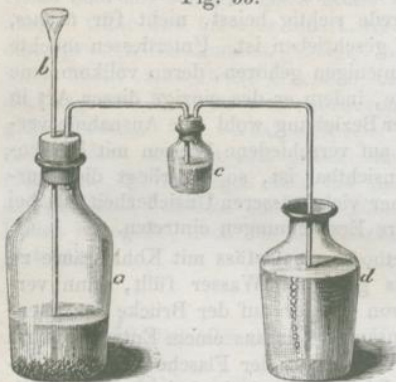
Eine andere Methode besteht darin, die Flasche aufrecht und, bis auf die zu behandelnde Flüssigkeit, leer hinzustellen, dann das Gas in einem heftigen Strome aus einem weiten Leitungsrohre bis in die Flüssigkeit zu leiten und, nachdem man annehmen kann, alle Luft verdrängt zu haben, schnell die Gasröhre zu entfernen und die Flasche zu verstopfen. Dies Abschätzen der genügenden Füllung lässt sich zwar auch nicht mit absoluter Bestimmtheit ausführen, allein es kommt auch darauf so scharf nicht an, da man die Operation mit derselben Flüssigkeit wiederholen kann.

Es kommt bei der Bereitung der *Aqua Magnesiae carbonicae* hauptsächlich darauf an, eine mit kohlensaurer Magnesia und freier Kohlensäure möglichst gesättigte Flüssigkeit zu erhalten. Dies erreicht man am vollständigsten, wenn

man eine Flüssigkeit, in welcher kohlensaure Bittererde suspendirt ist, mit kohlensaurem Gase durch wiederholtes heftiges Schütteln sättigt. Zu diesem Zwecke nehme man eine Menge Bittersalz, etwa eine Unze, und fälle sie vollständig durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron. Dies kann am besten warm geschehen, wodurch alsdann alle Bittererde gewonnen wird. Die trübe Flüssigkeit bringe man in eine gläserne Flasche, fülle diese mit Wasser an und lasse absetzen; die klare Flüssigkeit giesse nach einiger Zeit ab, und giesse neues Wasser auf, bis der Niederschlag vollkommen ausgesüsst ist, was man durch Reactionen mit Barytsalzen prüft. Den Niederschlag verdünne man mit so viel Wasser, dass er ein Volum von 24 Unzen Wasser einnimmt, und vertheile diese Flüssigkeit zu gleichen Theilen in zwei Flaschen, von denen jede 8 bis 9 Pfund Wasser fasst.

Nun bringe man die Gasentwicklung zu Stande. Dieselbe findet aus Kreide und verdünnter Salzsäure Statt. Die Kreide wird in groben Stücken eingegeben, und die Salzsäure mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnt und erwärmt angewendet. Ohne dies sättigt sie sich nicht ganz mit der Kreide. Das aus der Kreide entwickelte Gas hat einen unangenehmen thonigen Geruch, der es bis in die absorbirende Flüssigkeit verfolgt. Man nimmt denselben dadurch hinweg, dass man es durch eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron hindurchstreichen lässt. Zu diesem Zwecke dient der Apparat Fig. 33.

Fig. 33.



Apparat zur Bereitung der Aq. Magnes. carb.

Die Flasche *a* enthält die Kreidestücke, durch die Röhre *b* wird die Säure nachgegossen und das Zwischengefäß *c* enthält die Lösung des doppelt kohlensauren Natrons, oder eine andere Waschflüssigkeit, die man mit besserem Erfolge an deren Stelle zu setzen glaubt. Man leite nun eine kräftige Gasentwicklung ein und lasse das Gasleitungsrohr in eine der Absorptionsflaschen hineinragen. Nach einigen Augenblicken kräftigen Einstromens hebe man die Entwicklungsflasche in die andere Flasche, und schüttele die erstere heftig durch. Indem man den Hals der Flasche abwärts hält und den Stopfen etwas lüftet, tritt Luft von aussen herein.

Man stelle die erste Flasche nun wieder aufrecht, leite das Gas wieder in dieselbe und schüttele unterdessen die zweite ebenso durch. In den Zwischen Augenblicken stelle man die Absorptionsflaschen in möglichst kaltes Wasser. In dieser Art fährt man abwechselnd fort, bis beim Oeffnen der umgekehrten Flasche keine Luft mehr hineinstreicht. Man verstopfe nun beide Flaschen und stelle sie über Nacht in den Keller, damit sich der Niederschlag absetze.

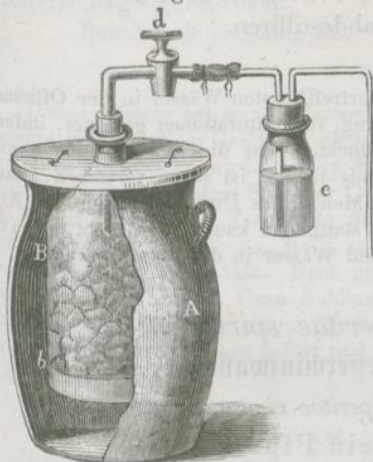
Will man fortarbeiten, so vereinige man beide gesättigte Flüssigkeiten in einer dritten Flasche und setze mit den ersteren die Arbeit in gleicher Art fort.

Noch viel einfacher wird diese Arbeit, wenn man sich der gewöhnlichen *Magnesia alba* zum Auflösen bedient. Man zerreibe 2 Drachmen fein mit 12 Unzen Wasser und leite in besagter Art die Kohlensäure hinein. Die *Magnesia* löst sich reichlich auf und giebt ein ebenso starkes Wasser, wie das aus frisch gefällter bereitete.

Bei obigem Apparate geht die Entwicklung der Kohlensäure unabhängig von der Absorption vor sich, und lässt sich auch nicht augenblicklich einhalten, wodurch immer etwas Kohlensäure verloren geht. Um dies ganz billig reguliren

zu können, habe ich den folgenden Apparat, Fig. 34, nach dem Principe der Gay-Lussac'schen Wasserstoffzündlampe construiert, dessen genauere Beschreibung in meiner pharmaceutischen Technik (S. 193) mitgetheilt worden ist. Sobald

Fig. 34.



man den Hahn *d* öffnet, tritt ein reicher Strom Kohlensäure durch die Zwischenflasche *e* und die Röhre *f* in das Absorptionsgefäß und lässt sich durch Verschliessen desselben wieder hemmen, indem Säure und Kreide sich abermals von einander trennen, bis der Hahn *d* wieder geöffnet wird, wo sie wieder zusammen kommen. Man kann damit sehr grosse Mengen des in Rede stehenden Präparates in kurzer Zeit liefern.

Noch bequemer bereitet man dieses Präparat in dem in meiner pharmaceutischen Technik (2. Aufl. S. 470 Fig. 400 u. 401) beschriebenen Liebig'schen Gaskrug. Man fülle ihn nach der dort beschriebenen Art mit destillirtem Wasser,

in welchem eine halbe Unze kohlensaure Magnesia vertheilt ist, und beschrifte ihn mit dem üblichen Satze von Weinsteinsäure und doppelt kohlensaurem Natron, und lege den Krug unter einem halben rechten Winkel geneigt so hin, dass der untere Schluss nach oben steht. Es sind alsdann die kleinen in dem Zwischenboden befindlichen Löcher über dem sich bildenden Niederschlag. Den Krug bewegt man nach 6 bis 8 Stunden etwas, damit die kohlensaure Bittererde aufgerührt werde, dann bringe man ihn wieder in die vorige schiefe Lage. Erst nach 36 Stunden lasse man das Wasser ab. Das fertige Präparat wird nun in kleine starke Flaschen von 4 Unzen Inhalt durch Druck auf das Ventil abgelassen, und diese Flaschen sogleich verkorkt und verbunden. Ein etwa nach vorhandener Niederschlag von kohlensaurer Magnesia setzt sich bei der schiefen Lage in die untere Ecke des Kruges und gelangt nicht in die Ausflussröhre. Dieses Wasser ist ebenso gut, als das in Fabriken gemachte.

Die Anstalt zur Bereitung künstlicher Mineralwässer in Köln hat auch dieses Wasser, mit Bezugnahme auf die Pharmacopoe, in den Handel gebracht. Es ist in vierunzigen Flaschen enthalten und sehr gut bereitet. Bei einem angestellten Versuche hinterliessen 10 Gramme, in einem Platintiegl verdunstet und der Rest scharf gegläut, 0,070 Gramme reine Bittererde. Durch Kochen bildete sich ein starker Niederschlag von kohlensaurer Bittererde. Dieser Absatz war in gleich viel Flüssigkeit gleich hoch bei dem von mir aus käuflicher Magnesia und jenem von der Anstalt bereiteten. Beide waren also gleich stark an Bestandtheilen. Das kohlensaure Bitterwasser ist ganz klar; es setzt, an der Luft stehend, nur sehr spät Bittererde ab, in wohlverstopften Gläsern gar nicht. Es färbt rothes Lackmuspapier blau. Bei Zusatz von Ammoniak fällt viel kohlensaure Bittererde nieder. Mit Säuren braust es lebhaft, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gesteht es fast zu dem bekannten Doppelsalze.

Reactionen auf Schwefelsäure und Chlor darf es nicht geben.

Aqua Menthae piperitae. Pfefferminzwasser.

Nimm: Pfefferminzblätter zwei Pfund,
gemeines Wasser, so viel hinreicht.

Es sollen vierzehn Pfund abdestilliren.

Es sei klar.

Das Pfefferminzwasser ist eines der vortrefflichsten Wasser in der Officine, haltbar, stark und besonders zur Bereitung von Surationen geeignet, indem es eine grosse Menge Kohlensäure verschluckt. Was die Pharmacopoe *quantum satis* bei dem Zusatze von *Aq. communis* nennt, ist so zu verstehen, dass nach dem Abziehen der vorgeschriebenen Menge des Destillats weder ein Anbrennen noch Trockenkochen im Apparate stattfinden kann. Man giebt also für 14 Pfund des Destillats wenigstens 30 Pfund Wasser in die Blase.

Aqua Menthae piperitae spirituosa.

Weingeistiges Pfefferminzwasser.

Aqua Menthae piperitae vinosa.

Nimm: Pfefferminzblätter ein Pfund,
rectificirten Weingeist ein und ein halbes
Pfund,

gemeines Wasser eine hinreichende Menge.

Es sollen sechs Pfund eines trüben Wassers übergehen, welche gut zu bewahren sind.

Vergleiche *Aqua Cinnamomi spirituosa*.

Aqua Opii. Opiumwasser.

Nimm: Opium, in Scheiben geschnitten und bei gelinder Wärme getrocknet, eine Unze,

Bringe es in eine gläserne Retorte und giesse
hinzu

zwölf Unzen gemeines Wasser

Es sollen sechs Unzen übergehen.

Bewahre es vorsichtig in gut verschlossenen Gefässen auf.

Es sei klar, farblos, von schwachem Geruche.

Das Opiumwasser wird gewöhnlich aus einer Retorte destillirt, die man, wenn es öfter bereitet wird, zu diesem Zwecke halten kann. Es muss langsam destillirt werden, damit es nicht anbrenne. Es wird zu Augenwassern gebraucht.

Den Rest in der Retorte kann man füglich zur Bereitung von Morphinum benutzen.

Aqua phagedaenica. Phagedänisches Wasser.

Nimm: Aetzenden Quecksilbersublimat, fein zerrieben,
vier und zwanzig Gran,

füge hinzu

sechszehn Unzen Kalkwasser.

Die Flüssigkeit werde umgeschüttelt zugleich mit dem gelben Niederschlage verabreicht.

Bewahre sie sorgfältig auf.

Dieses Wasser hat seinen Namen von dem griechischen Worte *phagedæna*, welches ein böses Geschwür oder den Krebs bedeutet, weil es zum Waschen derselben angewendet wird. Ueber die Bereitung ist nichts zu bemerken. Das Kalkwasser fällt aus dem Sublimat Quecksilberoxyd. Das Sublimat ist $\text{Hg Cl} = 135,4$. Er fordert zur Zersetzung 28,5 oder 1 Atom Kalk. Nehmen wir an, das Kalkwasser enthalte $\frac{1}{650}$ Kalk, so enthalten die 16 Unzen oder 7680 Gran ungefähr 12 Gran Aetzkalk. Nach obigem Verhältnisse sind aber nur 5 Gran zur Zersetzung von 24 Gran Sublimat nothwendig; es besteht demnach das phagedänische Wasser aus zum Theil unverändertem Kalkwasser, in dem eine kleine Menge Chlorcalcium gelöst und welchem Quecksilberoxyd nur mechanisch beigemengt ist.

Aqua Plumbi. Bleiwasser.

Aqua plumbica. Aqua saturnina.

Nimm: Destillirtes Wasser zwei Pfund,
basisch essigsaure Bleioxyd-Flüssigkeit eine
halbe Unze.

Mische es und schütte vor der Verabreichung um.

Bewahre es sorgfältig auf. Es sei weiss und ein wenig trübe.

Der Niederschlag, welcher sich auch bei dem reinsten destillirten Wasser bildet, besteht aus kohlensaurem Bleioxyd. Die Pharmacopoe genehmigt denselben mit Recht, da er sowohl zu den wirksamen Bestandtheilen gehört, als es auch ohne Vexation unmöglich wäre, ein derartiges Wasser immer klar zu halten.

Aqua Rosarum. Rosenwasser.

Nimm: Frische Blumen der Centifolienrose vier Pfund,
oder mit Kochsalz eingemachte sechs Pfund,
gemeines Wasser, soviel genug ist.

Es sollen zwanzig Pfund abdestilliren.

Es sei klar.

Bemerkung. Alle destillirten Wasser sollen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Die schleimigen und gefärbten sollen verworfen werden.

Das Rosenwasser verliert häufig seinen Geruch, wenn es in verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Es gewinnt ihn zuweilen in offenen Gefässen wieder. Es muss langsam destillirt werden, und es darf das Niveau des Wassers

in der Blase nicht zu sehr sinken, damit kein Anbrennen an den trockenen Seitenwänden stattfindet.

Ein vortreffliches Rosenwasser wird aus türkischem Rosenöl durch Destillation erhalten. Wenn man auf ein Pfund des Destillats einen Tropfen Rosenöl nimmt, so hat es einen sehr starken Geruch. Man tröpfelt das Oel auf ein Stück Filtrirpapier und legt es auf das Sieb der Blase; dann destillirt man wie gewöhnlich.

Argentum. Silber.

Es sei frei von Wismuth und Blei.

Die Pharmacopoe versteht unter *Argentum* das gemeine Werk- und Münzensilber, wie man aus der Darstellung des Höllensteins genauer ersieht. Sie erwähnt deshalb unter den Verunreinigungen des Silbers nicht das Kupfer, sondern nur das Wismuth und Blei, von denen das erstere niemals darin vorkommt, weil es das Silber spröder macht. Wozu man aber überhaupt in der Pharmacopoe einen Stoff aufführt, den jeder Mensch täglich in der Tasche mit sich führt, leuchtet durchaus nicht ein. Es ist dies wenigstens vollkommen missig. Im Artikel Höllenstein konnte gesagt werden: Nimm silberne Münzen oder gemeines Werk-silber u. s. w., so wusste man genau, was die Pharmacopoe wollte. Jetzt findet man dies erst auf einem Umwege aus dem folgenden Artikel. Unter *Argentum nitricum fusum* heisst es: Nimm Silber (ohne Zusatz, und nicht kupferhaltiges), löse es in Salpetersäure, filtrire, dampfe ein und schmelze die Flüssigkeit in einem Porcellangefässe, bis sie schwarz wird. Wem wird dies gelingen, der *Argentum*, d. h. Silber und nicht kupferhaltiges Silber, in Arbeit genommen hat? Da ist man ja geradezu genöthigt, kupferhaltiges Silber zu nehmen, sonst treten die Erscheinungen der Pharmacopoe gar nicht ein, und wer dies nicht genau wüsste, könnte glauben, dass er falsch arbeitete, wenn seine Substanz sich nicht schwärzen wollte. Diese beiden Artikel sind durchaus ungenügend. Der Artikel Silber musste eine einfache Vorschrift zur Darstellung von Feinsilber enthalten oder ganz wegfallen, indem sich dies leicht mit dem folgenden zusammenfassen liess, und der Artikel *Argentum nitricum fusum* musste eine Methode enthalten, wozu man sich des reinen Silbers bedienen sollte.

So lange die Pharmacopoe nicht sagt, *Argentum* müsse Kupfer enthalten, so lange sei es erlaubt, *Argentum* für reines Silber zu halten und darnach diesen Artikel zu bearbeiten.

Das reine metallische Silber ist das Rohmaterial zum Höllenstein und in dieser Beziehung hier aufgeführt. Die Pharmacopoe verlangt, dass es frei von Wismuth und Blei sei. Diese beiden Verunreinigungen kommen selten vor und zwar nur bei Bergsilber, welches in Platten von mehreren Hundert Mark an Goldarbeiter und Münzwerkstätten verkauft wird und was aus diesem Grunde dem Apotheker ganz unzugänglich ist.

Die Substanz, woran sich der Apotheker halten muss, sind die bergfeinen hannöverschen Thaler, gewöhnliche Münzen und verarbeitetes Werksilber.

Die bergfeinen hannöverschen Thaler sind den Bedingungen der Pharmacopoe vollkommen genügend. Sie enthalten weder Wismuth, noch Blei, noch Kupfer. Hat man dieselben zu Gebote, so ist nichts einfacher und vortheilhafter, als sich derselben zu bedienen, indem man dadurch Operationen erspart, was bei Silber so viel als Geld heisst. In Ermangelung derselben muss man kupferhaltiges Silber oder ordinäre Silbermünzen reinigen. Dies geschieht am zweckmässigsten in der nachfolgenden Art.

Man bringe das Silber, gewaschen und gewogen, in einen Kolben oder, grösserer Sicherheit wegen, in eine Porcellanschale, übergiesse es mit chemisch reiner Salpetersäure und erwärme das Gemenge auf dem Dampfapparate. Die Porcellanschale bedecke man mit dem abgesprengten Boden einer zerbrochenen Retorte oder eines Kolbens, indem man die convexe Seite in die Schale hineinragen lässt. Beim Auflösen spritzt die Flüssigkeit sehr stark, indem jedes Bläschen Stickstoffoxydgas ein feines Tröpfchen der Lösung in die Höhe reisst, welche zum Theil über den Rand der Schale hinausfallen. Alle diese Tropfen werden von der gläsernen Schale aufgefangen und rinne mit zugleich verdichteter Salpetersäure nach der Mitte derselben zusammen, wo sie in Tropfen wieder in die Flüssigkeit zurückfallen. Man kann auch die gläserne Schale mit kaltem Wasser füllen und dadurch das Entweichen verdunsteter Salpetersäure ganz verhindern. Sobald die Einwirkung nachlässt, ermittle man, ob noch ungelöstes Silber vorhanden ist, in welchem Falle man neue kleine Mengen Salpetersäure hinzufügt. Ist die Auflösung vollständig geschehen, so lasse man sie noch eine Viertelstunde auf dem Dampfe stehen, wodurch sich die obere Deckelschale vollkommen rein spült. Man verdünne nun die Lösung mit dem doppelten Gewichte destillirten Wassers und bringe sie auf ein Filter. Nachdem Alles ausgelaufen, süssse man das Filter mit reichlicher Menge warmen destillirten Wassers aus und fange die blaue Auflösung in einer grossen starken Flasche auf. Zu derselben füge man nun eine Auflösung von Kochsalz, indem man zwischen jedem Zusatze heftig schüttelt, wodurch das gefällte Chlorsilber sich fester zu kleinen Massen vereinigt. Wenn ein kleiner Zusatz von der Kochsalzlösung keinen Niederschlag und keine Trübung mehr bewirkt, höre man mit dem ferneren Zusatze auf, da er in geringem Grade lösend auf das Chlorsilber wirkt. Man lasse nun etwas absetzen, bringe die blaue Flüssigkeit zuerst, dann auch den käsigen Niederschlag vollständig auf ein glattes Filter und süssse mit destillirtem Wasser aus, bis das ablaufende Wasser mit Silberlösung keine Reaction mehr zeigt. Nun spritze man den Niederschlag mit der Spritzflasche zusammen und lasse vollkommen ablaufen. Den vollkommen ausgewaschenen und dadurch von anderen Metallen gereinigten Niederschlag reducire man durch Bildung einer einfachen galvanischen Kette, wobei aber das Zink mit dem Chlorsilber selbst in keine directe Berührung kommt, sondern durch eine für Flüssigkeit und den elektrischen Strom durchdringliche Wand getrennt ist. Man kann dies auf verschiedene Weise ausführen.

Man setze das Filter mit dem Niederschlage in einen kleinen Salbentopf, so dass es zum grössten Theile darüber herausrage, stelle beide in ein weites geradwandiges Gefäss, in welches man eine verdünnte Lösung von Kochsalz oder eine sehr verdünnte Schwefelsäure giesst (1 auf 60), so dass sie etwas höher als der Niederschlag steht, giesse von derselben Flüssigkeit auch auf das Filter, damit die Flüssigkeit innen und aussen gleich hoch stehe.

Nun verbinde man ein Stück Zink, als Platte oder Stange, mit einem Drahte von Kupfer oder Silber, oder dessen Ende nur von Silber ist, stelle das Zink ausserhalb des Filters in das äussere Gefäss und leite das Ende des Drahtes in die Mitte des Chlorsilbers. Es entsteht ein bräunlicher Fleck um den Draht, der sich rasch vergrössert und endlich alle in Berührung stehenden Theile des Chlorsilbers durchdringt, womit dann die Reduction vollendet ist.

Oder man lasse das Chlorsilber auf den mit einer Thierblase verbundenen Boden eines Lampencylinders sinken, versenke diesen Cylinder bis zur Hälfte seiner Höhe, aber nicht bis zum Aufsitzen, in ein anderes Gefäss, welches verdünnte Schwefelsäure enthält, fülle es damit zu gleicher Höhe an und lasse das Ende des Silberdrahtes in das Chlorsilber tauchen, das auf der anderen Seite mit einer Zinkstange verbunden ist, die in der äusseren Flüssigkeit versenkt ist.

Umgekehrt kann man auch die Zinkstange in das innere mit einer Blase verbundene Gefäss bringen, das Chlorsilber auf den Boden des äusseren, und den Draht vom Zink nach dem Chlorsilber leiten.

Auch kann man die Zinkstange in eine mit verdünnter Säure halbgefüllte Blase einstecken und oben am Drahte zubinden, und diese Blase in der Flüssigkeit, worin das Chlorsilber liegt, schweben lassen.

In allen diesen Fällen erhält man das Silber als einen lockeren schwammigen Körper, der sich sehr leicht zu Boden setzt. Er muss mit heissem destillirten oder Regenwasser zuletzt ausgewaschen werden, und kann alsdann unmittelbar getrocknet aufbewahrt oder verbraucht werden. Gerieben und gedrückt nimmt er Metallglanz an.

Wenn Zink in verdünnte Schwefelsäure kommt, so entwickelt sich bekanntlich Wasserstoffgas an demselben. Wir sehen dies als eine Folge der Affinitäten an, deren Stärke wir nach den Erscheinungen für unsern Geist construiren. Wird das Zink mit einem anderen metallischen Körper in Verbindung gebracht, welcher unter den obwaltenden Verhältnissen chemisch gar nicht afficirt wird, so pflanzt sich die Eigenschaft, Wasserstoffgas zu entwickeln, durch die Wirkung der aneinander stossenden Theilchen auch auf diesen Körper fort, und es äussert sich auf allen Stellen dieses Körpers chemische Affinitäten, während die Wasserstoffentwicklung auf dem Zinke nachlässt. Das fremde Metall und das Zink müssen aber in diesem Falle durch einen chemisch zusammengesetzten, die Electricität leitenden und durch sie lösbaren Körper in unmittelbarer Berührung stehen. Es findet alsdann das Folgende Statt. Die Affinität des Zinkes zum Sauerstoff des Wassers ist das *primum movens*; indem sich diese Affinität äussert und befriedigt wird, tritt das Zink in eine molekulare Bewegung, welche von berührenden metallischen Körpern aufgenommen und fortgepflanzt wird, nach den Gesetzen der vibratorischen oder Wellenbewegung überhaupt. Auf diesem Wege erscheint die strömende Kraft als ein sogenannter hydroelektrischer Strom. Tritt dieser Strom aus dem Metalle in die chemisch zusammengesetzte Flüssigkeit, so erscheint er hier wieder als eine eben so grosse Summe der Affinität, als diejenige war, woraus er entstanden ist; es entwickelt sich genau ebenso viel Wasserstoff, als sich vom Zink entwickelt haben würde, wenn der metallische Leiter nicht damit in Verbindung gekommen wäre. Dieser Wasserstoff erscheint aber nicht frei, wenn er in Berührung mit Chlorsilber zur Wirklichkeit gelangen sollte: er nimmt das Chlor aus dem Silber auf und legt das Silber bloss. Diese leitend gewordenen Theilchen des Silbers pflanzen nun ihrerseits ebenfalls die strömende chemische Kraft fort und erregen an ihren Grenzen die Zersetzung des Chlorsilbers, bis das letzte in unmittelbarer Berührung stehende Theilchen desselben dieselbe Zersetzung erlitten hat. Von nun an tritt freies Wasserstoffgas an dem Silberschwamme auf.

Die Construction der einfachen galvanischen Kette erlaubt uns das Chlorsilber mit Leichtigkeit zu reduciren, ohne das Zink damit in unmittelbare Berührung zu bringen. Es wird dies aus dem Grunde vermieden, weil das Zink immer fremde Metalle, wie Blei, Cadmium, Zinn enthält, die sich, wenn das Zink gelöst ist, davon loslösen und mit dem Silberstaube vermengen. Hätte man chemisch reines Zink, so könnte man es unmittelbar in das Chlorsilber hineinlegen, in welchem Falle sich durch chemische Affinität erst der Process local einleitet, dann aber durch galvanische Strömung bis zu Ende fortsetzt.

Ganz in derselben Art zersetzt das metallische Eisen das Chlorsilber, sowohl chemisch als durch Bildung einer einfachen galvanischen Kette. Für jede 32,2 Gran Zink, die sich ohne Gasentwicklung am Zink auflösen, scheiden sich 108 Gran metallisches Silber aus. Diese beiden Gewichte haben zu einander das Verhältniss eines Atoms Zink und eines Atoms Silber, indem die Oxyde

beider Metalle aus gleicher Anzahl Atome Sauerstoff und Metall bestehen. Zugleich kann man daraus den Begriff eines Aequivalentes ableiten, nämlich die relativen Mengen zweier verschiedenen Körper, die mit derselben Menge eines dritten gleichartige (gleichneutrale) Verbindungen bilden.

Die Reduction des Chlorsilbers auf nassem Wege ist unstreitig die leichteste, sicherste und wohlfeilste Methode, weil sie Schmelzprocesse vermeidet und dadurch keinen unsicheren Eventualitäten ausgesetzt ist. Von diesen Methoden will ich nur einige erwähnen.

Früher schmolz man das Chlorsilber mit Pottasche zusammen bis zur Zersetzung und Vereinigung des Silbers in einem geflossenen Regulus. Diese Arbeit ist grossen Verlusten unterworfen. Es entwickeln sich aus dem geschmolzenen Gemenge kohlen-saures Gas und Sauerstoffgas. Die Gasbläschen bewirken ein heftiges Spritzen, welches entweder aus dem Tiegel heraus geschieht oder an die Wände und den Deckel. In jedem Falle ist das darin enthaltene Silber verloren, weil es entweder in's Feuer fällt oder wegen der Kleinheit der Tröpfchen nicht mehr zusammenläuft. Bei sehr starkem Feuer kommt das gebildete Chlorkalium in's Kochen und die Masse steigt über; bei geringerem Feuer wird die Pottasche nicht dünnflüssig genug und das Silber vereinigt sich nicht zu einem König. Lässt man die Masse im Tiegel erkalten, so muss man denselben nachher zerschlagen. Man hüte sich, davon Stücke hinwegfliegen zu lassen, bis man den geflossenen König gesehen hat. Oft muss man die ganze Masse bei stärkerem Feuer noch einmal unschmelzen.

Die Reduction durch Glühen mit gebranntem Kalk ist noch gefährlicher. Ueberschuss von Kalk verhindert das Zusammenschmelzen; bei zu wenig Kalk schmilzt das Chlorsilber unzersetzt und haftet fest am Tiegel. Ueberhaupt verhält sich geschmolzenes Chlorsilber capillarisch zur Masse des Tiegels. Es benetzt denselben, durchdringt ihn, steht mit concaven Flächen darin. Dagegen ist geschmolzenes Silber verkehrt capillarisch zum Tiegel; es benetzt ihn nicht, dringt in enge Risse nicht ein und steht mit convexer Fläche in demselben, wie Quecksilber in Glasgefässen.

Man vermeide demnach, dass nicht das Chlorsilber vor seiner Zersetzung schmelze und den Tiegel berühre. Besonders vollständig wird dies durch die von mir angegebene Methode, dasselbe mit Colophonium zu reduciren, erreicht. Man nenne 3 Theile trockenes Chlorsilber mit 1 Theil Colophoniumpulver innig mit einander, bringe sie in einen hessischen Tiegel und erhitze sie allmählig. Das Colophonium zersetzt durch seinen Wasserstoffgehalt das Chlorsilber, indem sich Salzsäure bildet. Allmählig treibt man die Hitze höher bis zum Schmelzen des Silbers. Etwas Salpeter und Borax in den Tiegel geworfen, bewirkt zuletzt die Vereinigung der zerstreuten Körnchen. Von den Operationen auf trockenem Wege ist diese die beste. Ich würde ihr jedoch immer die Zersetzung auf nassem Wege vorziehen.

Das Chlorsilber wird ebenfalls in metallisches Silber verwandelt, wenn man es mit Aetzkali und Zucker kocht. Es entsteht Kohlensäure, die sich an's Kali bindet.

Die Eigenschaften des reinen Silbers sind allgemein bekannt. Im geschmolzenen Zustande ist es glänzend und weiss, und zwar weisser als irgend ein anderes Metall. Beim Erstarren treibt es lavaartige Eruptionen aus der Mitte heraus, was man das Spratzen nennt. Es gesteht, ohne eine Oxydhaut zu ziehen. Langsam erkaltete Reguli sind oft mit regelmässigen Linien, wie Kreuzschraffirungen unter rechten Winkeln, bezogen. Dies deutet die octaedrische Krystallform an.

Ein Gehalt von Kupfer giebt sich durch die bläuliche Farbe der salpetersauren Lösung zu erkennen, die noch mehr durch Ammoniakzusatz hervortritt.

Wismuth möchte aus der salpetersauren Auflösung durch Zusatz von Salzsäure, welche das Silber fällt, in das Filtrat übergehen, und in diesem durch Concentration und die bekannte Fällung beim Verdünnen mit Wasser erkannt werden können. Blei geht in die salpetersaure Auflösung über und wird durch Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd erkannt, die damit eine weisse Fällung bewirkt.

Argentum foliatum. Blattsilver.

Es ist Silber, was in die dünnsten Blättchen gebracht ist.

Es sei von Wismuth, Kupfer und Blei vollkommen frei.

Ich möchte mir die Frage erlauben, ob es möglich ist, wismuthhaltiges Silber in Blattform zu bringen. Schon wenn Kupfer oder Blei darin ist, bietet diese Arbeit solche Schwierigkeiten dar, dass der Fabrikant den grössten Nachtheil dabei hat, indem er die Blättchen, die nach Quadratzollen und nicht nach dem Gewichte verkauft werden, nicht zur erforderlichen Dünne bringen kann. Er hat deshalb selbst das grösste Interesse, nur das allerreinste Silber anzuwenden, weil der kleine Zusatz von Kupfer nicht die grössere Mühe compensirt.

Um das Blattsilver zu prüfen, löse man etwas in Salpetersäure auf. Zeigt die Lösung bei Zusatz von Ammoniak eine blaue Farbe, so ist Kupfer darin enthalten. Bleibt ein weisses Pulver zurück, so ist das Blattsilver unächt.

Argentum nitricum fusum.

Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd.

Lapis infernalis.

Nimm: Silber drei Unzen,

löse es in

sieben Unzen Salpetersäure.

Die filtrirte Lösung soll in gelinder Wärme zur Trockne verdampfen, der Rest in einem Porcellangefässe geschmolzen werden, bis er schwarz geworden ist und eine kleine herausgenommene Menge eine vollkommen farblose Lösung giebt. Die erkaltete Masse soll nun in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers gelöst werden, und die filtrirte Lösung zur Trockne verdampfen. Die erhaltene Masse schmelze bei gelinder Wärme in einem Porcellangefässe und giesse sie flüssig in eine polirte und lauwarm gemachte Form aus, die aber weder mit Talg noch mit Oel eingerieben ist. Die aus der erkalteten Form herausgenommenen Stängelchen bewahre in einem verschlossenen und geschwärzten Gefässe sorgfältig auf.

Es sei trocken, von strahligem Bruche, mit aus der Mitte ausgehenden Strahlen, glänzend, von weisser oder grauer Farbe, frei von Kupfer.

Die hier aufgenommene Methode zur Darstellung des Höllensteins ist weit entfernt, in praktischer Beziehung die beste zu sein. Im Gegentheil ist sie so vielen Unsicherheiten unterworfen, erfordert so viele Uebung in der Erkennung der Erscheinung und Beurtheilung des richtigen Augenblicks, dass sie zu den schwierigsten und am wenigsten vortheilhaften gehört.

Die Auflösung des Silbers geschieht, wie oben beschrieben wurde, am besten in einer starken Porcellanschale, die mit einem abgesprengten Boden einer Retorte oder eines Kolbens bedeckt ist. Man kann auch wohl einen Salbentopf aus reinem Porcellan von fünf bis sechs Unzen Inhalt dazu wählen und denselben mit einem grossen Uhrglase bedecken. Die Flüssigkeit wird vor dem Filtriren verdünnt, weil sie sonst leicht das Filter zerreisst, und soll nun in einer flachen Porcellanschale zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum Schwarzwerden, respective bis zur völligen Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds erhitzt werden. Dies ist nun leichter gesagt als gethan. Bei der Zersetzung des Kupfersalzes entwickeln sich unter einem prickelnden Geräusche Gasbläschen von Stickoxydgas. Jedes derselben reisst ein feines Tröpfchen der geschmolzen Masse in die Höhe. Dieselben werden theils durch ihre Wurfbewegung, theils durch den Luftzug weit über den Rand der Schale weggeführt. Rührt man in der Schale, so hat man nach einiger Zeit ganz schwarz gesprengelte Hände. Dieses Spritzen ist gar nicht zu vermeiden. Bedeckt man die Schale mit einer Glasplatte, so fliegen alle diese mit noch unzersetztem Kupfersalze behafteten Stäubchen gegen die Platte, machen sie undurchsichtig und gehen wenigstens dieser Operation verloren. Die Zersetzung des Kupfersalzes geht bei zunehmender Wärme unter ganz gleichen Erscheinungen in die Zersetzung des Silbersalpeters über. Woran soll man erkennen, dass die eine vollkommen beendigt, die andere noch nicht angefangen habe? Man soll kleine Mengen der Substanz herausnehmen und ermitteln, ob sie eine ganz farblose Auflösung geben. Zu dem Zwecke muss man sie natürlich auflösen und von dem schwarzen Kupferoxyde abfiltriren. Was geschieht aber unterdessen mit der auf dem Feuer stehenden Hauptmasse des Präparats? Sie ist nothwendig einer fortschreitenden Zersetzung unterworfen. Nun kann man aber an der Farbe der Auflösung, wenn sie nicht sehr concentrirt ist, kleine Mengen von salpetersaurem Kupferoxyde gar nicht entdecken, und man kann die Flüssigkeit für farblos halten, während sie nach dem Auflösen und zweiten Schmelzen noch einmal schwarz wird und von neuem aufgelöst werden muss. Viel zweckmässiger wäre die Auflösung der Probe in Aetzammoniak empfohlen worden, weil dadurch die Intensität der blauen Farbe ungemein erhöht wird und also kleinere Mengen noch erkannt werden. Alle diese zu den Proben verwendeten „*portionculae*“ bleiben von der Arbeit vor der Hand ausgeschlossen. In die schmelzende Masse kann man sie nicht zurückgeben, weil sie alles auseinander schleudern würden; nach dem Auflösen kann man sie auch nicht zusetzen, weil sie kupferhaltig sind.

Ein anderer Fall tritt meistens zuletzt ein, dass die Zersetzung des Silbersalzes bereits angefangen hat. Wenn es nicht viel beträgt, so kann man es gar nicht erkennen. Um aber nicht in der Ungewissheit zu sein, Silber mit dem Kupferoxyde wegzuerwerfen, muss man alles in Salpetersäure lösen und mit Kochsalz fällen, oder das Oxyd in Schwefelsäure lösen und das übrigbleibende Silber allein in Salpetersäure lösen und fällen.

Alle diese kleinen Teufeleien sind nicht geeignet, eine Methode zu empfehlen, und man kann die Wahl derselben nur als vollkommen verfehlt bezeichnen.

Dagegen erlaube ich mir, die folgende, als von diesen Mängeln frei, zur Berücksichtigung zu empfehlen. Man nehme reines Silber, aus kupferhaltigem, nach der im vorvorigen Artikel beschriebenen Methode, deren sich jetzt schon viele

Goldarbeiter bedienen und die also einem Apotheker keine Schwierigkeit darbieten kann, dargestellt, so viel man will, löse es in chemisch reiner Salpetersäure auf, dampfe ohne Weiteres zur Trockne ab, bringe die Masse zum trockenen Fluss und halte sie einige Zeit darin, was ohne alles Spritzen stattfindet, löse in wenig destillirtem Wasser auf, filtrire, dampfe wieder zur Trockne ein, erwärme vorsichtig zum Schmelzen und giesse in die Formen aus.

Die Methode ist frei von jeder subjectiven Beurtheilung, sie kann nur ein reines Präparat liefern; Proben brauchen gar nicht gemacht zu werden und es wird deshalb auch keine Substanz verloren. Die erste Schmelzung ist nothwendig, um alle freie Säure zu vertreiben und jede mögliche Spur von Färbung zu zerstören. Nach der Filtration erhält man eine wasserklare, farblose Auflösung, und nach dem zweiten Schmelzen einen so weissen Höllenstein, als man ihn machen kann. Die filtrirte Flüssigkeit nimmt beim Erhitzen meistens eine schwach graue Farbe an. Man setzt in diesem Falle einige Tropfen reiner Salpetersäure zu, wodurch die Flüssigkeit bald wieder wasserhell wird.

Die Verfasser der Pharmacopoe scheinen den Unterschied zwischen subjectiven und objectiven Methoden nicht beachtet zu haben. Bei Pharmacopoen muss man die subjective Seite möglichst zurücksetzen, und wo möglich einen objectiven, von der Beurtheilung möglichst unabhängigen Operationsgang vorziehen.

Wenn vorgeschrieben wird, die Silberlösung zu erhitzen, bis man keine Farbe der Lösung mehr wahrnehme, so hängt dieses von der Concentration der Lösung, von der Farbe des Glases, vom Auge des Arbeitenden, von anderen Nebendingen, besonders aber von dem Urtheile des Arbeitenden ab. Eine solche Methode heisst subjectiv.

Wenn man dagegen Kupfer und Silber in derselben Lösung hat, das Silber ganz durch einen Ueberschuss von Kochsalz fällt, das Hornsilber vollständig durch Zink zersetzt, so ist diese Methode objectiv.

Im ersten Falle kann man die Hitze nicht zu lange einwirken lassen, ohne Silber zu verlieren und den Zweck theilweise zu verfehlen. Im letzteren Falle schadet aber weder ein Ueberschuss von Kochsalz, noch zu langes Einwirken des Zinkes, vorausgesetzt, dass genug da war.

Wer die Stärke einer Pottasche aus der zur Sättigung nöthigen Menge Säure abmisst, die er aus der Einwirkung auf Lackmuspapier erkennt, handelt subjectiv, denn zwei Subjecte beurtheilen dieselbe Farbennüance oft verschieden; wer aber den Verlust der Kohlensäure nach dem Gewichte bestimmt, bedient sich der exacten oder objectiven Methode, denn ein Ueberschuss von zugesetzter Säure ändert sein Resultat nicht, während sie es nach der subjectiven Methode total unbrauchbar macht. In diesem Sinne sind in der neuen Pharmacopoe viele Fehler eingeschlichen.

Wir kommen nun auf unsern Gegenstand zurück und berühren zunächst eine specielle Darstellung von salpetersaurem Silberoxyd mit Zahlenangaben. Ein bergfeiner hannöverscher Thaler wurde in reiner Salpetersäure aufgelöst, zur Trockne verdampft, geschmolzen, gelöst, filtrirt und wieder zur staubigen Trockne gebracht. 14 Thaler wiegen, wenn sie keinen Zusatz von Kupfer haben, genau eine feine Mark oder 8 Unzen; 28 Thaler wiegen also ein Pfund. 1 Thaler wiegt also $(8 \text{ Unzen} = 3840 \text{ Gran}) \frac{3840}{14} = 274\frac{1}{14} \text{ Gran}$. In Wirklichkeit gewogen zeigte er 274 Gran. Das fehlende Drittel eines Grans ist wohl als Verschleiss anzusehen. Er gab nach den obigen Operationen 433 Gran staubig trockenes salpetersaures Silberoxyd. Nach den Aequivalententafeln sollen 108 Silber 170 Silbersalpeter geben, also 274 Gran Silber werden 431 Gran Salz geben. Der kleine Ueberschuss von 2 Gran ist ein Rest von Feuchtigkeit, der

erst beim feurigen Flusse schwindet und sich dann in ein Deficit von einigen Granen verwandelt. Jedenfalls haben wir, wenn wir mit feinem Silber anfangen, das chemische Aequivalent an Product erhalten. Die Darstellung des feinen Silbers aus kupferhaltigem durch Kochsalz und galvanische Reduction ist aber eine der schärfsten analytischen Operationen, die man hat.

Das Ausgießen des Höllensteins geschieht in der Art, dass man das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd in die etwas erwärmte Höllensteinform vorsichtig ausgiesst. Diese Form besteht entweder aus Eisen, Messing oder Serpentin. Die meisten Formen leiden an mechanischen Unvollkommenheiten, welche bei ihrer jetzigen Art der Anfertigung kaum zu vermeiden sind. Die Rinnen sind entweder nicht gerade, oder nicht cylindrisch, oder nicht gleichmässig auf beiden Theilen der Form vertheilt. Dadurch wird es denn unmöglich, die Stängelchen leicht und unzerbrochen aus der Form herauszunehmen. Ich habe einen Versuch gemacht, die Höllensteinform statt durch Bohren durch Hobeln herzustellen, welche von dem vollkommensten Erfolge begleitet war. Die Form wird in diesem Falle aus Gusseisen gemacht, auf welches ein Ueberzug von glänzender Kohle aus einem Asphaltfirniss aufgebrannt wird. Die ganze Operation ist in meiner pharmaceutischen Technik (2. Aufl. S. 414) genau beschrieben und abgebildet. Was diesen mechanischen Theil der Herstellung der Form betrifft, muss ich auf dieses Werk verweisen, welches die Hilfsmittel der Defectur besonders ausführlich behandelt. Man reinige die Form vorher mechanisch, ohne sie mit Oel oder Talg einzureiben. Zum Ausgießen bedarf man eines mit stark abgelenktem Ausgusse versehenen Gefässes aus Porcellan, Platina oder Silber. Ein kleiner Löffel aus feinem Silber mit hölzernem Stiele ist dazu sehr bequem. Sein Inhalt ist nicht grösser, als um die Lapisform einmal zu füllen. Man hat das trockene salpetersaure Silberoxyd in einer Schale liegen und füllt daraus den Giesslöffel nach Bedürfniss an. Zuerst giesse man die ganze Menge des Silbersalzes einmal durch und bringe die Eingüsse nicht wieder in die Giesslöffel. Wenn man die Form geöffnet hat, so drücke man die Stängelchen mit Stückchen von Glasröhren aus den Rinnen heraus. Oft gehen sie, mit ihren Eingüssen wie ein Rechen zusammenhängend, heraus. Man vermeide jede Berührung des Höllensteins mit den Händen, mit Papier oder anderen organischen Körpern. Man schiebe die Stängelchen auf einen porcellanen Teller und schlage die Eingüsse ab. Dann schliesse man wieder die Form, bringe eine neue Menge Salz zum Schmelzen und giesse wieder aus. Zuletzt schmelze man alle Eingüsse ein und bringe sie in Stangenform. Die letzten Köpfe, nebst dem was in der Schale hängen bleibt, löse man in Wasser auf, filtrire, verwandele es in trockenes Pulver zum arzneilichen Gebrauche. Die mehrmals umgegossenen Stücke nehmen eine etwas grauliche Farbe an. Der blendend weisse, strahlige krystallinische Höllenstein ist sehr zerbrechlich und dadurch für den Chirurgen unbequem. Es ist besser, ihm etwas mehr Zähigkeit und Resistenz zu geben. Dies erreicht man, wenn man den Höllenstein eine Zeit lang bei gelindem Feuer geschmolzen hält und dann erst in eine ziemlich heisse Form ausgiesst. Er verliert etwas an seiner putzigen Weisse, gewinnt aber, ohne Verlust seiner Eigenschaften als Heilmittel, an praktischer Brauchbarkeit. Viele Chirurgen ziehen den grauen Höllenstein aus Erfahrung vor.

Der Höllenstein, so wie das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd, sind wasserleer. Es kann daher für das letztere in der Receptur schöner Höllenstein in Lösungen und Salben unbedenklich dispensirt werden.

Er besteht aus 1 At. Silberoxyd (116) und 1 At. Salpetersäure (54). Atomgewicht 170. Sein specif. Gewicht ist 4,35. Er schmilzt ohne Gewichtsverlust und gesteht beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Er röthet in Wasser gelöst nicht Lackmus, schmeckt bitter metallisch, zerfrisst organische Stoffe und schwärzt sie bei Einwirkung des Lichtes.

Man bewahrt den Höllenstein in weithalsigen mit gläsernen Stopfen versehenen Gläsern in Asbest auf, um das Zerbrechen der Stücke zu verhüten. Sonst pflegte man ihn in Hirse, Flohsamen und anderen feinen Samen aufzubewahren. Allein selbst zwischen diesen harten und trockenen Körpern findet mit der Zeit eine chemische Wirkung Statt. Die Samen versilbern sich und der Höllenstein wird grau. So wie er einmal mit organischen Körpern in Berührung war, wird er allmählig zersetzt, besonders bei Zutretendem Lichte. Es findet ein wirklicher Cementationsprocess Statt, wodurch Silber reducirt wird. Man fasse die Stückchen deshalb auch nur mit Pincetten an.

Die Prüfung des Höllensteins kann folgende Punkte betreffen.

Kupfergehalt als Oxyd macht den Höllenstein schwarz, als Salz grün. Im ersten Falle hinterlässt er beim Lösen ein schwarzes Pulver, was sich in verdünnter warmer Schwefelsäure löst und dann die Reactionen auf Kupfersalze zeigt. Grüner Höllenstein zeigt diese in Wasser gelöst allein. Zusatz von Ammoniak giebt die schnellste Antwort.

Ein Gehalt von Kalisalpeter lässt sich leicht in der Art entdecken, dass man mit Salzsäure im Ueberschusse fällt, filtrirt und eindampft, wo sich alsdann ein salziger Rest von Chlorkalium als nicht flüchtig herausstellen wird. Auch kann man eine kleine Menge des Präparats in einem Porcellantiegel schmelzen und kleine Mengen Zuckerpulver bis zur vollständigen Zersetzung zusetzen, wobei ein alkalisch reagirender Rückstand übrig bleibt.

Salpetersaures Bleioxyd verräth sich schon durch die Schwerlöslichkeit, dann durch die starke Reaction der verdünnten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure.

Salpetersaures Zinkoxyd findet man, wenn man das Silber mit Salzsäure fällt und das Filtrat die Reactionen der Zinksalze zeigt.

Bei selbstbereitetem Höllenstein fallen diese Reactionen natürlich weg, indem der Gang der Arbeit vollkommene Garantie dagegen darbietet.

Die Pharmacopoe hat das *Argentum nitricum crystallisatum* mit Recht ganz ausgelassen, indem man Höllenstein statt desselben nehmen kann. Für den Fall, dass man es zu bereiten habe, beachte man nur, es aus einem bereits einmal geschmolzenen Salze, und nicht einem solchen, welches freie Säure enthält, krystallisiren zu lassen. Letzteres bleibt immer feucht und sauer. Man stelle sich zu diesem Zwecke ein feingeriebenes Pulver für die Receptur vorrätig dar, indem das Abschneiden kleiner Mengen von ganzen Stängelchen eine missliche Arbeit ist, welche immer mit Verlust verbunden ist.

Arsenicum album. Weißer Arsenik.

Acidum arsenicosum.

Eine feste, schwere, weisse Substanz, anfänglich durchsichtig, später trüb, in Wasser schwer löslich, auf glühenden Kohlen als Rauch verfliegend unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches, aus einem besonderen Metalle und Sauerstoff bestehend. Sie wird aus den Arsenikerzen in eigenen Hütten bereitet. Es ist das gefährlichste Gift und deshalb mit der grössten Sorgfalt zu bewahren.

Die arsenige Säure wird ungemein wenig in der Heilkunst gebraucht. Man bedient sich nur der in ganzen Stücken vorkommenden und niemals der ver-

mahlenen, weil letztere meistens mit fremden Stoffen, Schwerspath vermengt ist. Man prüft sie nöthigenfalls auf ihre vollkommene Flüchtigkeit, wobei man die entwickelten Dämpfe zu meiden hat. Dieser Versuch kann auf einem Scherbcchen einer Porcellanschale oder in einem ganz kleinen Tiegelchen gemacht werden, welches man mitten in das Feuer eines geschlossenen Herdes stellt. Die in ganzen Stücken vorkommende arsenige Säure kann nicht leicht mit anderen Stoffen, namentlich nicht mit feuerbeständigen, verunreinigt sein.

Die arsenige Säure hat die Formel As O_3 ($75 + 3 \cdot 8 = 99$). Frisch bereitet ist sie glasartig, durchsichtig, sogenannte amorphe arsenige Säure. Mit der Zeit wird sie trüb, milchweiss. Diese Veränderung geht ohne Gewichtsveränderung vor sich. Das specif. Gewicht des Arsenikglases ist 3,73. Bei plötzlicher Erhitzung schmilzt das Arsenikglas, ohne sich bedeutend zu verflüchtigen. Die arsenige Säure verdampft leichter als das Metall. Der farblose Dampf hat keinen Knoblauchgeruch, wenn er nicht von desoxydirenden Körpern zum Theil zersetzt wurde. Die gelöste arsenige Säure röthet Lackmuspapier schwach. Die Säure hat einen schwachen, etwas metallischen Geschmack. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, etwas schneller in kochendem. Die in der Hitze gesättigte Lösung enthält $\frac{1}{10}$ arsenige Säure, nach dem Erkalten behält sie nur $\frac{1}{30}$ gelöst. Um eine gesättigte Lösung zu erhalten, muss man mit grossem Ueberschusse an arseniger Säure kochen. Nimmt man nur die nöthige Menge Arsenik, nämlich $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{10}$ vom Wasser, so bleibt sehr viel ungelöst.

Eine vortreffliche und umfassende Darstellung der Methoden, Arsenik in medico-legalen Fällen zu ermitteln, findet sich in Graham-Otto's Chemie, weshalb wir hier ganz davon absehen können.

Asa foetida. Stinkasand.

Ferula Asa foetida Linn. und vielleicht noch andere Species der Gattung *Ferula*. Natürliche Familie der Doldengewächse.

Ein Gummiharz in Klümpchen oder Körnern, die meistens unter sich zusammengebacken sind, zuweilen durchscheinend, äusserlich von rosenroth bräunlicher Farbe, innen weisslich, mit der Zeit roth werdend, von Fettglanz, zwischen den Fingern erweichend, von scharf bitterlichem Geschmacke und knoblauchartigem Geruche. Es ist der verhärtete Saft aus der angeschnittenen Wurzel der oben genannten Pflanze (nach Kämpfer), welche in Persien wild wächst.

Der Stinkasand (Teufelsdreck) ist der getrocknete, mehr oder minder reine schleimharzige Milchsaft der Wurzel. Die erste und letzte Nachricht über diesen Stoff rührt aus dem Jahre 1687 von Kämpfer her, der in seinem Werke *Amoenitates exoticae* darüber seine Erfahrungen mittheilte. Es ist auffallend, dass aus diesen Ländern, die theils durch Russland, theils durch das englische Ostindien mehrfach in Kriege hineingezogen wurden, noch keine fernere Nachrichten seit 165 Jahren hervorgezogen sind. Nach den Nachrichten von Kämpfer wird die arm- und beindicke Wurzel quer abgeschnitten, von Erde befreit und der ausfliessende Saft an der Luft verhärten gelassen. Man schneidet die Wurzel auf's Neue ab und sammelt nach einigen Tagen den Saft wieder. Auch an den Stängeln und Blättern soll durch freiwilliges Ausschwitzten

und Auspressen Stinkasand gewonnen werden. Die beste Sorte heisst *Asa foetida amygdaloides*. Sie besteht aus zusammenhängenden, oft ziemlich grossen Körnern und Klumpen, die auf dem Bruche anfänglich weiss sind, mit der Zeit rosenroth, violettroth und braun werden. Eine neuere Notiz von Buhse (Archiv d. Pharm. 71, 218) beschreibt nur die im April hervortretenden Wurzelblätter, welche 17 Zoll breit und 13 Zoll lang sein sollen.

Zum arzneilichen Gebrauche für Menschen (da auch in der Veterinärpraxis viel gebraucht wird) sollte nur diese beste Sorte gebraucht werden.

Eine geringere Sorte heisst *Asa foetida in granis*.

Die beste *Asa foetida* enthält ein ätherisches Oel, von welchem man aus einem Pfunde nahe an $\frac{1}{8}$ Unze durch Destillation erhält; es hat das specif. Gewicht 0,942, siedet bei 136° R. (170° C.). Es enthält nahe an 17 Procent Schwefel, dem es seinen Geruch verdankt, indem auch andere schwefelhaltige Substanzen, wie Knoblauchöl, Mercaptan, ähnliche Gerüche zeigen.

In der Receptur wird er meistens, des unangenehmen Geruches wegen, in Pillenform gegeben. Mit Wasser lässt sich das Pulver zu einer Emulsion verreiben. Auch wird eine Tinctur davon bereitet.

Asa foetida depurata. Gereinigter Stinkasand.

Wird aus Stinkasand bereitet und aufbewahrt wie das gereinigte Ammoniak.

Zum pharmaceutischen Gebrauche wird die *Asa* gepulvert. Dies geschieht am besten in strenger Winterkälte, wodurch sie spröde wird. Das Pulver schlägt man in Tuten aus Schreibpapier ein, und bewahrt diese in einem blechernen Kasten in dem Keller.

Auro-Natrium chloratum. Chlorgoldnatrium.

Aurum muriaticum. *Aurum muriaticum natronatum.* Salzsaures Gold. Salzsaures Natrongold. Goldchlorid mit Natriumchlorid.

Nimm: Gold eine Drachme,
giesse hinzu

Salzsäure drei Drachmen,

Salpetersäure eine Drachme.

Erwärme sie, bis das Metall vollkommen verschwunden ist.

Die Flüssigkeit verdampfe bei gelinder Wärme in einer Porcellanschale zur Consistenz eines dickeren Syrupes, wonach sie erkaltet zu einer Salzmasse gesteht. Diese löse in

einer Unze destillirten Wassers,

filtrire und füge eine filtrirte Lösung aus

hundert Gran Kochsalz

in

einer Unze destillirten Wassers

hinzu.

Die Flüssigkeit verdampfe bei gelinder Wärme zur Trockne,

und die übrigbleibende Masse werde, wohl zerrieben, in einem gut schliessenden Gefässe mit Sorgfalt aufbewahrt.

Es sei ein gelbes Pulver, an der Luft feucht werdend, in Wasser vollkommen löslich.

Die Auflösung des Goldes in dem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure geht in der Wärme ungemein leicht, selbst wenn man ganze Ducaten und kein pulverförmiges Metall anwendet. Man macht sie am sichersten in einem Porcellangefässe, welches einen guten Ausguss hat. Während der Auflösung bedeckt man es mit einem Uhrglase oder einem abgesprengten Kugelstücke einer zerbrochenen Retorte, damit nichts verspritze. Nachdem die Auflösung geschehen, verdünne man die Flüssigkeit mit dem doppelten Gewichte destillirten Wassers und filtrire sie durch ein kleines Filter in eine Porcellanschale, wasche nach, und füge die Waschflüssigkeiten der Hauptmenge zu. Nun füge man die filtrirte Kochsalzlösung zu und verdampfe das Ganze im Wasserbade bis zur Trockne.

Die Pharmacopoe lässt die Verdampfung *leni calore* geschehen. In der That wird die Goldlösung nach dem Austrocknen durch zu starke Erwärmung sehr leicht zersetzt, und noch vor völligem Austrocknen schon die Ränder, wenn man die Verdampfung auf freiem Feuer vornimmt. Es nimmt deshalb Wunder und verdient als unpractisch hervorgehoben zu werden, dass gerade bei diesem Präparate, welches durchaus keine starke Erhitzung verträgt, nicht das Wasserdampfbad ausdrücklich vorgeschrieben ist, während bei anderen Präparaten, bei welchen es gar nicht einmal zum Ziele führt (wie bei *Kali aceticum*), dasselbe überflüssiger und unzweckmässiger Weise anempfohlen ist. Ich empfehle demnach, bei der Abdampfung dieses Goldpräparates nur das Wasserdampfbad zu gebrauchen, da in keinem Falle dadurch eine Zersetzung hervorgebracht werden kann, und das Präparat selbst ohne beständig darin zu rühren, nicht verderben kann. Unterdessen soll dieses Rühren dennoch gegen Ende vorgenommen werden, damit sich keine Kochsalzkrystalle ausscheiden. Wenn die Masse anscheinend trocken ist, zerreiße man sie mit einem Pistill in der Schale, bis sie ein gleichförmiges gelbes Pulver darstellt, und bringe sie alsdann gleich in das Aufbewahrungsgefäss.

Wenn Gold mit Salpetersäure und Salzsäure zusammenkommt, so entsteht sogar schon in der Kälte Chlorgold, während die gemischten Säuren allein so gleich kein Chlor entwickeln. Durch Erwärmung geschieht dies jedoch reichlich. Man lasse die Erwärmung deshalb gelinde sein und lange dauern, damit kein Chlor als Gas entwickelt werde und verloren gehe, sondern sich alles mit dem Gold verbinde. Die sich bildende Verbindung ist dreifach Chlorgold ($\text{Au Cl}_3 = 199 + 106,3 = 305,3$) in Salzsäure aufgelöst. Dampft man sie allein im Wasserbade ohne Rühren ab, so geseht sie nach dem Erkalten zu einer rubinrothen langstrahligen Krystallmasse, die sich vollkommen in Wasser lösen lässt. Bei zu starker Erhitzung bildet sich Einfachchlorgold, und bei noch grösserer metallisches Gold schwammartig zusammenhängend.

Das Chlorgold bildet mit Kochsalz eine krystallinische Verbindung, wenn man beide zusammen im richtigen Verhältnisse verdampft und krystallisiren lässt. Dieselbe besteht aus 1 Atom Kochsalz und 1 Atom dreifach Chlorgold, hat also die Formel $\text{Na Cl} + \text{Au Cl}_3$ und das Atomgewicht $58,6 + 305,2 = 363,8$. Das Chlorgold beträgt demnach an Gewicht mehr als das Fünffache vom Kochsalz; in der officinellen Vorschrift dagegen kommen auf 92 Theile Chlorgold, die einer Drachme Gold entsprechen, 100 Gran Kochsalz. Das Präparat ist demnach nicht die reine krystallinische Chlorgoldnatriumverbindung, sondern diese mit einem Ueberschusse von Kochsalz.

Die Vorschrift ist unverändert die der fünften Auflage. Der Ueberschuss an Kochsalz ist als ganz zweckmässig anzusehen, weil er die Zersetzbarkeit des Chlorgoldes während des Abdampfens und die Zerfliesslichkeit beim Aufbewahren vermindert. Das Kochsalz ist ein Verdünnungsmittel des theuren und wirksamen Goldpräparates, und verrichtet dieselben Dienste, wie der Zucker bei Morphium und Calomel in der Dispensation. Das Chlorgoldnatrium darf mit keinen organischen Körpern in Berührung gebracht werden, indem es von denselben zersetzt wird und dieselben nach und nach vergoldet. Aus diesem Grunde muss das Gefäss mit einem gläsernen Stopfen verschlossen sein. Ist dieser nicht recht dicht, so kann Staub, der auf das Gefäss fällt, das Salz zersetzen und zuletzt das ganze Gefäss mit einer Goldschicht überziehen. Gegen diese Ereignisse schützt man sich durch gut schliessende Stöpsel und dadurch, dass man das Glas noch einmal in einem anderen Gefässe gegen Staub schützt.

Die wichtigste Prüfung dieses Salzes kann nur auf seinen Gehalt an Gold geschehen, da es durch den hohen Preis dieses Metalles leicht zu einem zu starken Zusatze von Kochsalz verleitet. Um diese Prüfung auszuführen, glühe man eine abgewogene Menge des Salzes in einem Porcellantiegelchen, nöthigenfalls in einer Salbenkruke aus ächtem Porcellan, wasche die erkaltete Masse mit destillirtem Wasser aus und wäge das zurückbleibende Gold. Es muss nach seiner Bereitung 60 Gran Gold auf 191 Gran des Ganzen enthalten.

Aurum. Gold.

Zum pharmaceutischen Gebrauche soll das Gold der holländischen Ducaten, als genügend rein, angewendet werden.

Neben den holländischen Ducaten können auch die österreichischen sogenannten Kremnitzer Ducaten angewendet werden. Sie enthalten neben dem Golde eine Spur Silber, welches bei der Auflösung in Königswasser als Chlorsilber sich ausscheidet. Um es zu entfernen, ist die erste Filtration im vorigen Artikel vorgeschrieben worden.

Wenn man keine Ducaten haben kann, sondern nur kupferhaltiges Werkgold, alte Ringe, Uhrgehäuse und dergleichen, so muss man erst das Gold daraus rein darstellen. Man löse das Werkgold in Königswasser auf, verdünne und filtrire, wodurch Unreinigkeiten, Chlorsilber entfernt werden. Nun bereite man die Auflösung von Eisenvitriol, versetze sie mit freier Salzsäure und filtrire sie.

Nachdem sie in einem passenden Gefässe (Kolben, Abdampfschale) stark erwärmt ist, giesse man die Goldlösung hinein. Die Zersetzung findet augenblicklich Statt, und metallisches Gold setzt sich zu Boden.

Dasselbe lässt sich wegen seines hohen specifischen Gewichtes leicht auswaschen. Nachdem alle Spuren löslicher Substanzen mit destillirtem Wasser entfernt sind, digerire man es noch eine Zeit lang mit reiner starker Salzsäure und wasche diese ebenfalls weg.

Man macht diese Reindarstellung des Goldes gewöhnlich nur, wenn man dasselbe unmittelbar zum Präparate des vorhergehenden Artikels gebrauchen will. Um das Gewicht desselben zu ermitteln, sammle man es auf zwei in einander gesteckten gleich schweren Filtern, wasche ab, trockne, und lege das leere äussere Filter auf die entgegengesetzte Schale der Wage. Man bestimmt alsdann leicht, was das innere Filtrum mehr wiegt. Das Pulver löse man in Königswasser auf, und filtrire, wenn es nöthig ist, durch dasselbe Filtrum.

Aurum foliatum. Blattgold.

Gold in die dünnsten Lamellen gebracht.

Es soll frei von Kupfer sein.

Die Besorgniss, dass Kupfer im Blattgold enthalten sei, ist ganz unbegründet. Der Fabrikant, der sein Blattgold in Büchelchen und Quadratzollen verkauft, würde sehr schlecht fahren, wenn er kupferhaltiges Gold schlagen wollte. In der That kommt auch kein kupferhaltiges Blattgold im Handel vor. Dagegen kommt ein ganz unächtes Blattgold vor, was keine Spur von Gold enthält. Man erkennt es an seiner leichten Löslichkeit in Salpetersäure unter Erzeugung einer blauen Lösung.

Das Blattgold dient zur Vergoldung von unangenehmen Pillen. In neuerer Zeit ist man ziemlich davon abgekommen, indem man den Leuten die Pillen ohne Umhüllung giebt. Sie klagen zwar über einen üblen Geschmack, die Pillen sollen aber weit kräftiger wirken.

Baccae Juniperi. Wachholderbeeren.

Juniperus communis Linn. Gemeiner Wachholder. Coniferen.

Die reifen, schwarzen, kugelförmigen, unächten Beerenfrüchte mit drei Hervorragungen (Ueberbleibsel der Deckblätter) an der Spitze versehen, mit einem saftlosen Marke gefüllt, ungefähr drei Samen enthaltend, von süsslichem Geschmacke und gewürzhaftem Geruche. Der Baum oder Strauch ist im nördlichen Europa häufig.

Die bekannten Wachholderbeeren sind im ersten Jahre grün, und werden im zweiten schwarz. Die Frucht wird *Galbulus* genannt. Die Pharmacopoe bezeichnet es auf eine etwas unrichtige Weise, dass es keine Beeren sind, indem sie dieselben *fructus spurii baccati* nennt. Nichts ist *spurius*, was davon herkommt, woher es kommen soll, und was das ist, was es sein soll. Dadurch dass man eine Sache falsch benennt, wird sie noch nicht unächt. Es hätte heissen müssen: *fructus falso dicti baccati*.

Der Wachholderstrauch, *Juniperus communis*, zu der *Dioecia*, *Polyandria*, Cl. XXII, Ord. 9 des Linné'schen, den Coniferen des natürlichen Systems gehörig, wächst auf dünnen Heiden sehr häufig. Die Beere wird zum Räuchern gebraucht, gestossen zu Pferdepulvern, dann wird daraus das *Roob Juniperi* bereitet und das flüchtige Oel destillirt.

Baccae Rubi Idaei. Himbeeren.

[*Rubus Idaeus*. Himbeerstrauch.

Natürliche Familie der Rosaceen, darunter der Dryadeen.

Die gemeine Himbeere, zu *Icosandria*, *Polygynia* des Linné'schen Systems, den Rosenartigen der natürlichen gehörig, wächst häufig in den Wäldern Deutschlands.