

Acetonum.

Acetōnum. Liquor pyro-acetīcus. Aceton. Essiggeist. Mesitylalkohol.
Mesitylorydhydrat. $C^6H^6O^2$.

Ph. Hann. *Rohe essigsäure Kalkerde, achtundvierzig Unz., wird in einem eisernen Gefässe (einer eisernen Quecksilberflasche), deren Deckel ein eisernes Ableitungsrohr aufgesetzt ist, der trocknen Destillation unterworfen. Unter Anwendung eines Liebig'schen Kühlapparats und einer lose angelegten Vorlage wird die Destillation unterhalten und zuletzt bis zum Glühen des eisernen Gefässes fortgeführt. Das Destillat beträgt 10—12 Unz. Nachdem darin durch Zusatz der erforderlichen Menge gepulverten Aetzkalkes die Säure abgestumpft ist, wird es aus dem vollheissen Wasserbade rectificirt. Diesem zweiten Destillat wird so lange allmählig trocknes (geschmolzenes) Chlorcalcium hinzugesetzt, so lange dieses noch flüssig wird. Dann trennt man die leichtere Flüssigkeit und rectificirt sie aus dem Wasserbade. Die Ausbeute beträgt 6—8 Unz. Dosis 5—15 Tropfen.*

Diese Vorschrift verdient vor vielen anderen den Vorzug, weil sie bei Darstellung des Acetons die möglichste Sparsamkeit wahrnimmt. Nach anderen Vorschriften wird das Aceton aus einem Gemisch von 3 Th. kryst. essigsäurem Bleioxyd und 1 Th. gebranntem Kalk dargestellt. Zu diesem letzteren Gemisch, obgleich theurer als das Kalkacetat, wird man immer greifen müssen, wenn die billige rohe essigsäure Kalkerde nicht zur Hand ist. Den Verfassern der *Ph. Hann.* schwebte die Darstellung des Acetons, wie sie in England geschieht, vor, sie hätten dann aber auch, weil die rohe essigsäure Kalkerde kein gewöhnlicher Handelsartikel ist, die Darstellung dieses Salzes andeuten sollen. In England wird Kalkerdehydrat mit rektif. Holzessig (Acet. pyrolignos. rectific.) gesättigt und die eingetrocknete Salzlösung mit Kalkhydrat vermischt behufs Darstellung des Acetons der trockenen Destillation unterworfen. Zu Gefässen für die trockne Destillation lassen sich gläserne, besser aber eiserne, auch kupferne Gefässe verwenden. Hat man einen eisernen Apparat zur Darstellung von Salmiakgeist, so ist derselbe ganz besonders dazu geeignet, nur sind

die zinnernen Gasleitungsröhren davon zu entfernen und entweder durch kupferne, eiserne oder durch gläserne zu ersetzen. Als Kitt dient eine Mischung aus weissem plastischen Thon, Talksteinpulver, kurzfaserigem Asbest oder kleingeschnittener Hede (Werg), Eiweisswasser oder Blut.

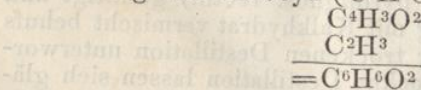
Vorgang. Wird krystallisirte essigsäure Kalkerde (CaO , $\text{A} + \text{HO}$ od. $\text{CaO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3 + \text{HO}$) erhitzt, so verflüchtigt sich zuerst das Krystallwasser und bei stärkerer Hitze erfährt die Essigsäure ($\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$) eine solche Zersetzung, dass sie in Aceton ($\text{C}^3\text{H}^3\text{O}$) und Kohlensäure (CO^2) zerfällt. Theils entweicht die Kohlensäure in gasiger Form (daher das nur lose Anlegen der Vorlage), theils bleibt sie an Kalkerde gebunden. Das Zerfallen der Essigsäure in Aceton und Kohlensäure findet so einfach der Theorie nach, aber nicht so glatt in der Wirklichkeit statt, denn es treten noch einige Nebenprodukte auf. Es gehen anfänglich etwas unzersetzte Essigsäure und dann auch brenzliche Produkte, wie Mesityloxyd, Dumasine, brenzliche Oele, über, welche letztere das Destillat bräunlich färben. Durch Zusatz von Aetzkalk wird dem Destillat die freie Essigsäure entzogen und bei der Rektifikation bleiben die färbenden brenzlichen Theile nebst etwas essigsaurer Kalkerde zurück. Durch das Schütteln des rektificirten Destillats mit entwässertem Chlorcalcium (vergl. Calcium chloratum) wird aller Wassergehalt entfernt. Die zweite Rektifikation liefert endlich das reine Präparat.

Das Aceton wird auch bei der trocknen Destillation von Weinsäure, Citronensäure, Zucker etc., beim Hinüberleiten von Essigsäure über glühenden Bimstein, durch glühende Porcellanröhren erzeugt.

Die empirische Formel des Acetons ist $\text{C}^3\text{H}^3\text{O}$. Sie wird vorgezogen, weil sie uns die Entstehung des Acetons aus der wasserfreien Essigsäure am übersichtlichsten macht.

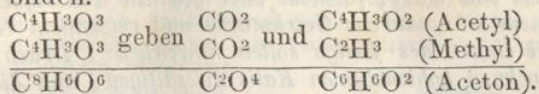
$\text{A} = \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$ giebt $\text{C}^3\text{H}^3\text{O}$ und CO^2 .

Früher wollte man das Aceton als einen Alcohol angesehen wissen, dessen Radikal Mesityl*) $= \text{C}^6\text{H}^5$ sei. Das Oxydhydrat dieses Radikals ist der angenommene Alcohol oder das Aceton $= \text{C}^6\text{H}^5\text{O} + \text{HO} (= 2\text{C}^3\text{H}^3\text{O})$. Diese Ansicht ist jedoch jetzt verlassen, denn Praxis und Theorie ergeben eine unverkennbare Aehnlichkeit des Acetons mit den Aldehyden. Hiernach wird die empirische Formel des Acetons ($\text{C}^3\text{H}^3\text{O}$) verdoppelt, also $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2$ geschrieben und das Aceton als eine Verbindung von Acetyl ($\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2$) mit Methyl (C^2H^3)



*) Gebildet aus $\mu\epsilon\sigma\acute{\iota}\nu\eta\varsigma$, der in der Mitte ist, und $\vartheta\lambda\eta$, Stoff, Materie. (Gleichsam in der Mitte von Aether und Weingeist stehend.)

angesehen. Um uns die Bildung des Acetons erklärlich zu machen, nehmen wir an, dass 2 Aequivalente der Essigsäure ($C^4H^3O^3$) eine Zersetzung erfahren, 2 Aeq. Kohlensäure (CO^2), und aus den übrigen elementaren Bestandtheilen Acetyl und Methyl bilden.



Der wissenschaftliche Name für Aceton ist also Acetyl-Methyl.

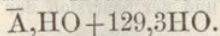
Eigenschaften. Das Aceton ist eine klare, farblose, leicht bewegliche, mit leuchtender Flamme verbrennende Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlichem, an Essigäther erinnerndem Geruche, von beissend münzartigem Geschmacke und von 0,792—0,800 spec. Gewichte. Die *Ph. Hann.* fordert ein spec. Gew. von 0,800. Aceton siedet bei $56^\circ C$. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform löslich oder damit mischbar, und löst Harze, Kampfer, Kautschuk, Fette auf.

Prüfung. Ein Wassergehalt verräth sich beim Schütteln des Acetons mit gepulvertem geschmolzenem Chlorcalcium, wenn dieses feucht wird. Ein Weingeistgehalt wird durch die Bildung von Jodoform erkannt, wenn man dem Aceton Jod, dann Aetzkalilauge, jedoch diese nicht im Ueberschuss, und endlich etwas heisses Wasser zusetzt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle des Jodoforms ab.

Anwendung und Gebrauch. Das Aceton wurde vor ungefähr 20 Jahren in England unter dem Namen Pyro-acetic Spirit oder Naphtha zuerst von *Hastings* gegen Lungentuberkulose angewendet, und zwar zu 15—20 Tropfen mehrmals täglich in etwas Wasser. Die kolliquativen Krankheitserscheinungen scheint es in der That zu mindern, doch die Heilerfolge ergaben sich nicht als so glänzende, wie sie gerühmt wurden. Dem Englischen Präparate, wohl sehr mit Unrecht, will man bessere Heilerfolge zuschreiben.

Acetum.

Acetum Vini. Acetum crudum. Essig.



Ph. Bor. Der Essig ist eine klare, farblose oder eine nur wenig gelbliche Flüssigkeit, welche soviel Säure enthält, dass sechs Theile davon hinreichen einen Theil der kohlensauren Kalilösung (*Kali carbonicum solutum*) zu sättigen. Sie enthält daher fast 5 Proc. krystallisirte oder 4,25 Proc. anhydrische Essigsäure.

Der Essig soll aus verdünntem Weingeist bereitet sein.

Man nehme sich in Acht, dass er weder freie Schwefelsäure noch andere Säuren enthalte.

Ph. Hass. Der Essig kann aus jeder weinigen Flüssigkeit, welche der saueren Gährung unterworfen wird, bereitet werden.

Er sei eine klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit, von angenehmem sehr saurem Geschmacke und reizendem Geruche.

Zwei Unzen des Essigs sollen hinreichen 1 Drachme des reinen trocknen kohlensauren Kalis zu sättigen, und diese Saturation soll einen salzigen, keineswegs aber scharfen Geschmack haben. Zwischen den Händen gerieben, soll der Essig weder einen Bier- noch Branntweingeruch verbreiten. Durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser darf er nicht gebräunt werden.

Wenn der Essig bis zur Syrupskonsistenz abgedampft und der Rückstand mit höchstrectif. Weingeist digerirt wird, darf die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch eine Lösung des salpetersauren Baryts nicht sehr getrübt werden.

Ph. Hann.

Essig scheint schon vor Moses Zeiten aus zuckerhaltigen Pflanzensäften bereitet zu sein, die Darstellung aus verdünntem Weingeist wurde jedoch zuerst vor ungefähr 30 Jahren in Nordamerika fabrikmässig ausgeführt.

Der Hauptsache nach ist der Essig eine Mischung aus Wasser mit 4—6 Proc. Essigsäure. Andere Beimischungen, welche von dem verschiedenen Material, aus welchem er bereitet wird, herrühren, geben ihm Farbe oder modificiren seinen Geruch und Geschmack.

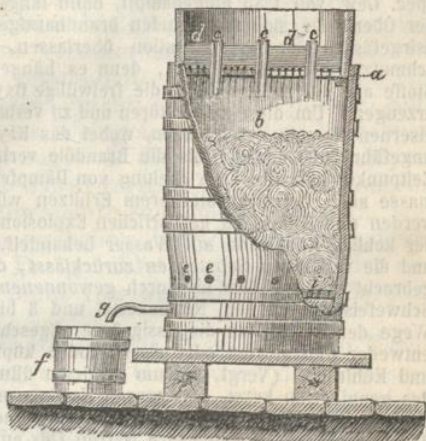
Die fabrikmässige Bereitung des Essigs beruht auf zwei ganz von einander abweichenden Methoden. Die eine hat die Gewinnung des Essigs aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten und zwar die Umwandlung des Weingeistes in Essigsäure zum Zweck, die andere erzeugt den Essig aus dem Holze durch die trockene Destillation.

Die Darstellung aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten geschieht nach zwei verschiedenen Verfahren. Nach dem älteren werden verdünnte weingeistige Flüssigkeiten wie z. B. Wein, oder auch zuckerhaltige Pflanzensäfte unter Gegenwart von Fermenten bei einer Temperatur von 20—35° C. der Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt. Nachdem im letzteren Falle der Zucker in Folge der weinigen Gährung in Weingeist und Kohlensäure zerfallen ist, tritt die saure Gährung oder Essiggährung ein, und der Sauerstoff der Luft verwandelt den Weingeist in Essigsäure.

Grosse weite Bottige, Mutterfässer, werden mit etwas fertigem Essig und einer angemessenen Quantität Wein (Malzaufguss, Runkelrübensaft etc.) beschickt. Ist nach 1—2 Wochen die Essigbildung vollendet, so wird eine weitere Quantität des Weines zugesetzt. Dieses Zusetzen von Wein findet so oft statt, bis der Bottig voll ist. Der Essig wird dann grössten Theils abgezogen und durch Absetzenlassen geklärt. Dem im Bottig verbleibenden Essige geschehen dann wieder die Weinzusätze, wie vorhin angegeben ist. Erst nach einer Reihe von Jahren, nachdem sich zu grosse Mengen Essigmutter, Hefe, Weinstein in den Bottigen angehäuft haben, wird die Essigerzeugung abgebrochen und zur völligen Entleerung und Reinigung der Bottige geschritten.

Der meiste Essig des Handels wird auf dem Wege der sogenannten „Schnell-essigfabrikation“ erzeugt. Diese beruht auf der Erfahrung, dass die Oxydation des Weingeistes um so schneller und vollständiger vor sich geht, je mehr Berührungsfläche die weingeistige Flüssigkeit der Luft darbietet.

Schnell-essigfabrikation. Grosse 6—9 Fuss hohe eichene Fässer, Gradirfässer oder Essigbildner, welche einige Zoll über ihrem Boden noch einen zweiten siebartig durchlöchernten Boden *i* haben, werden mit Hobelspänen aus grünem Buchenholz, die mit Essig vorher getränkt sind, angefüllt. In Stelle des Deckels werden cylindrische Gefässe (*d*) mit siebartig durchlöcherntem Boden (*a*), sogenannte Siebbütten aufgesetzt. In den kleinen Sieb- od. Tröpfellochern derselben hängen Bindfadenenden. Damit sie nicht durchfallen, hat jedes Bindfadenstück oberhalb einen Knoten. In die Siebbütten wird das Essiggut (*d d*), z. B. Weingeist von 50 Proc. mit 6—8 Th. Wasser und 2 Th. Essig verdünnt oder auch wohl Wein, Bier eingegossen. Das Essiggut tröpfelt langsam an den Bindfäden auf die Hobelspäne herab, womit der Raum *b* lose angefüllt ist. Ungefähr 10 Zoll vom untersten Boden sind im Umfange des Fasses Löcher (*e*), jedoch schräg von Oben nach Unten gebohrt, damit das im Fasse herabfließende Essiggut nicht herausfließen kann.



Diese Löcher sind für den Eintritt der atmosphärischen Luft bestimmt, welche nach Abgabe eines Theiles ihres Sauerstoffs an das Essiggut, in Folge des Oxydationsprocesses (bis auf 30—40° C.) erwärmt, als leichtere Luft nach Oben steigt und durch die im Boden der Siebbütte befindlichen Glasröhren (*c c c*) entweicht. In dieser Art entsteht ein fortwährender Luftzug durch die mit der weingeistigen Flüssigkeit genetzten Hobelspäne. Das mehr oder weniger sauer gewordene Essiggut sammelt sich unterhalb im Fasse und fließt durch das Glasrohr *g* in das Gefäß *f* ab. Das Abgeflossene wird wiederholt in die Siebbütte gegossen, bis sein Weingeist völlig in Essigsäure verwandelt ist, wozu gewöhnlich ein dreimaliges Durchlaufen hinreicht. Ist der Zutritt der Luft in das Gradirfass ein nicht hinreichender, oder ist die Luft sauerstoffarm, so bildet sich aus dem Weingeist vorzugsweise Aldehyd, eine sehr flüchtige Substanz, durch deren Verdunsten viel Verlust eintritt. Dagegen steigert ein zu kräftiger Luftzutritt die Oxydation der elementaren Bestandtheile des Weingeistes in dem Maasse, dass sich dieser gleich wie bei der Verbrennung mit Flamme in Kohlensäure und Wasser umsetzt.

In Räumen, wo die Essigbildung vorgeht, findet sich stets die Essigfliege (*Musca cellaris*) ein.

Die andere Methode der Essigfabrikation, welche unter Acetum pyro-lignosum näher beschrieben ist, beruht auf der Essigbildung durch trockne Destillation des Holzes. Dieses wird in kleinen Stücken in eiserne Destillirblasen oder in eiserne Cylinder geschichtet und bis zur Zersetzung oder Verkohlung (unter Abschluss der Luft) erhitzt. Die Produkte, aus dieser Operation sind: Kohle, welche als Rückstand im Destillationsgefässe zurückbleibt, dann wässrige Essigsäure, Holzgeist, Theer und Brandöle, welche sich in den Vorlagegefässen ansammeln und nach ihrer specifischen Schwere absondern. Der wässrige Theil des Destillats, welcher die Essigsäure enthält, wird entweder mit kohlensaurem Natron (Soda) direkt oder erst mit Kalkhydrat gesättigt und die entstandene leicht lösliche essigsaure Kalkerde mit schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) zer-

setzt. Hierbei bildet sich schwerlösliche schwefelsaure Kalkerde (Gyps) und essigsaures Natron, welches letztere gelöst bleibt. Durch die Sättigung mit Kalkhydrat entstehen gleichzeitig schwerlösliche Verbindungen der Kalkerde mit den Brandharzen, die daher leichter beseitigt werden können. Die Wechselzersetzung der essigsauren Kalkerde und des schwefelsauren Natrons ist jedoch nicht vollständig, sondern es bleiben noch Theile beider Salze nebeneinander in der Lösung. Es wird daher die Bildung von essigsaurem Natron durch Zusatz von kohlensaurem Natron vollendet. Die durch Dekantation und Filtration geklärte Lösung des essigsauren Natrons wird in bleiernen oder kupfernen Pfannen bis zu einem spec. Gew. von 1,35 eingedampft, dann langsam abgekühlt, von den hierbei auf der Oberfläche sich sammelnden brandharzigen Stoffen gereinigt und in Krystallisirgefäßen der Krystallisation überlassen. Das krystallisirte Salz erscheint schmutzig gelbbraun gefärbt, denn es hängen ihm noch eine Menge harziger Stoffe an, welche sich durch die freiwillige Oxydation der beigemischten Brandöle erzeugen. Um diese zu zerstören und zu verharzen, werden die Krystalle in gusseisernen Kesseln geschmolzen, wobei das Krystallwasser fortgeht, und dann (bis ungefähr 260) erhitzt, bis die Brandöle verharzt und verkohlt sind. In diesem Zeitpunkte hört die Entwicklung von Dämpfen und Rauch aus der erhitzten Salzmasse auf. Bei noch stärkerem Erhitzen würde das essigsaure Natron zersetzt werden und Anlass zu gefährlichen Explosionen geben. Nach dem Erkalten wird der kohlige Rückstand mit Wasser behandelt, welches das essigsaure Natron löst und die verkohlten Substanzen zurücklässt, die Lösung dann zur Krystallisation gebracht und aus dem hierdurch gewonnenen reineren essigsauren Natron durch Schwefelsäure (2 Aeq. Natronacetat und 3 bis 4 Aeq. Schwefelsäure) auf dem Wege der Destillation die Essigsäure abgeschieden. Die Destillationsgefäße sind entweder Glasretorten oder eiserne oder kupferne Blasen mit versilbertem Helm und Kühlrohr. (Vergl. Acidum aceticum dilutum.) Auch vermischt man 1 Aeq. des gepulverten kryst. essigsauren Natrons mit kaum 1 Aeq. Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist. Nach einiger Zeit setzt sich das dadurch gebildete schwefelsaure Natron (bis auf 2 bis 3 Proc.) als Krystallmehl ab, und die Essigsäure sammelt sich oberhalb als Flüssigkeit. Mit Wasser verdünnt kommt diese Essigsäure als reiner Holzeßig für technische Zwecke in den Handel. (Vergl. auch Acet. pyro-lignos.) Der wiederholt rektificirte reine Holzeßig enthält 30 bis 50 Proc. Essigsäure und muss daher durch Wasserzusatz verdünnt werden, um ihn als officinellen Essig oder Tafelessig (Mollera'schen Essig) zu verbrauchen. Die harten Holzarten geben bei der trocknen Destillation durchschnittlich 7 Proc. Essigsäure, weiche und harzreiche ungefähr 4 Proc.

Da der Essig dieser Art selten rein genug im Handel vorkommt, so lässt die *Ph. Bor.* nur den aus verdünntem Weingeist bereiteten Essig zur pharmaceutischen Anwendung zu.

Theorie der Essigsäurebildung aus dem Weingeist. Der Weingeist ($C^4H^5O + HO$) durchschreitet zwei Oxydationsstadien, ehe er in Essigsäure umgewandelt ist. Im ersten Stadium zerfällt der Weingeist unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff (O) aus der Luft in Aldehyd*) oder Acetyloxydhydrat ($C^4H^3O + HO$) und 2 Aeq. Wasser (HO).

Weingeist	Sauerst.	Wasser	Acetyloxydhydrat
$C^4H^5O + HO$	und 2O	geben	2HO und $C^4H^3O + HO$.

Im zweiten Oxydationsstadium treten fernere 2 Aeq. Sauerstoff der Luft hinzu und aus dem Acetyloxydhydrat entsteht Essigsäurehydrat.

Acetyloxydhydrat	Sauerst.	Essigsäurehydrat
$C^4H^3O + HO$	und 2O	geben $C^4H^3O^3 + HO$.

*) Das Wort Aldehyd ist aus Alcohol dehydrogenatus gebildet, bedeutet also Weingeist, dem Wasserstoff entzogen ist.

Den Umwandlungsprocess des Weingeistes in Essigsäure betrachtet man gewöhnlich als einen Verwesungsakt. Der Analogie nach verdient er den Namen Gährung, denn zu seiner Einleitung und Unterhaltung sind Fermentstoffe, Gährungserreger, nöthig. Diese sind hier mikroskopische kryptogamische Gewächse, welche *Pasteur* mit dem Gattungsnamen *Mycoderma aceti* umfasst. Sie entwickeln sich an der Oberfläche von Flüssigkeiten, welche Proteinstoffe enthalten, und übertragen die zu ihrer Lebensthätigkeit nöthige Absorption des Luftsauerstoffs auf den verdünnten Weingeist, der sich oxydirt und in Essigsäure verwandelt. Hiernach sind die Hohlspäne in den Gradirfässern nicht allein die poröse Substanz, welche den Kontakt des Weingeistes mit dem Luftsauerstoff fördert, sie sind auch zugleich die Träger jener *Mycoderma*arten. Die sogenannte Essigmutter (sonst *Mycoderma aceti* genannt), jene aufgeschwämmte schleimige Substanz, welche sich in der in der Essiggährung befindlichen Flüssigkeit und mitunter auch in dem Essig bildet und absetzt, ist eine Alge. Sie ist nach *Pasteur* nicht von wesentlichem Einfluss auf den Essigbildungsprocess.

Bedingungen der Verwandlung des Weingeistes in Essigsäure bei der Essigbereitung ist die Gegenwart des Wassers, eine Temperatur von 20—30° C., die Gegenwart von Proteinstoffen, welche die Bildung der gedachten *Mycoderma*arten zulassen, und endlich ungehinderter Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs. Ein nicht verdünnter Weingeist verhindert die Gährung und zerstört die einmal begonnene. Es ist aber auch die Essigsäurebildung aus starkem Weingeist möglich, wenn dieser mit Platinmohr (feinzertheiltem Platin) in Kontakt, in Berührung, gebracht wird.

Im Handel unterscheidet man Wein-, Bier-, Branntwein-, Holz-Essig. Für den pharmaceutischen Gebrauch ist nur der Weinessig oder der weniger gefärbte Branntweinessig zu empfehlen. Letzteren hat man von verschiedenem Essigsäuregehalt. Den stärkeren nennt man Essigsprit. Der Essigsprit enthält ungefähr 7 Proc. wasserfreie Essigsäure. Er wird zum Gebrauch durch Vermischen mit destillirtem Wasser auf einen Gehalt von $4\frac{1}{4}$ Proc. gestellt. Sogenannter Taflessig ist nicht immer verwendbar, weil er oft fremde Beimischungen enthält, die ihm einen angenehmen Geschmack geben sollen. Essig aus Aepfelwein verdirbt sehr bald. (Dieser giebt mehr als 0,03 Proc. Aschenbestandtheile). Bieressig hat einen bitteren Hopfengeschmack.

Eigenschaften. Der Essig ist eine völlig klare gelbliche oder farblose Flüssigkeit von angenehm saurem Geschmack und Geruch. Ein geringer Aldehyd- und Essigäthergehalt bildet das Bouquet des Essigs.

Prüfung des Essigsäuregehalts. Das specifische

Gewicht des Essigs bietet keinen Anhaltspunkt für den Essigsäuregehalt, weil der Essig extractive und flüchtige Stoffe enthält, die das spezifische Gewicht verschieden modificiren. Anderer Seits ist dieses von dem des Wassers nur wenig entfernt. Der Essigsäuregehalt wird nach Vorschrift der Pharmacopöen nach den Mengen trocknen kohlensauren Kalis bemessen, welche der Essig zu neutralisiren vermag. Da das officinelle trockne kohlensaure Kali von verschiedenem Feuchtigkeitsgehalte ist, so wird die Prüfung eine genauere, wenn man eine der unter *Acidum aceticum dilutum* angegebenen Probeflüssigkeiten nach dem daselbst angegebenen Verfahren benutzt, nur ist noch zu bemerken, dass wenn der Essig sehr gefärbt ist, die Färbung mit Lackmustinktur nicht angeht. In diesem Falle ist die Neutralisation durch Lackmuspapier zu erforschen. Da 16 Theile des Essigs 1 Th. trocknes kohlensaures Kali sättigen sollen, so enthält also der medicinische Essig $4\frac{1}{6}$ bis $4\frac{1}{4}$ Proc. anhydrische Essigsäure oder gegen 5 Proc. Essigsäurehydrat.

Prüfung auf Reinheit. Essig kann verdorben, kahlmig sein, auch wohl Essigmutter enthalten und von Essigälchen (*Vibrio aceti*) bevölkert sein. Geschmack und Auge können diese Fehler entdecken. Um die gehörige Säure und Schärfe im Geschmack hervorzurufen, wird schwächerer Essig nicht selten mit fremden freien Säuren und scharfen vegetabilischen Stoffen versetzt.

Schwefelsäure. Da der Essig mit Quellwasser bereitet wird, das schwefelsaure Salze enthalten kann, so finden sich auch im Essig nicht selten kleine Mengen davon. Bei Prüfung mit Barytsalz würde man also eine starke Trübung erhalten, ohne dass eine Verfälschung mit Schwefelsäure vorliegt. Behufs der Prüfung auf freie Schwefelsäure dampft man eine gewogene Menge Essig im Wasserbade bis zur dünnen Syrupsdicke ab, lässt erkalten und extrahirt den Rückstand mit einem 95 proc. Weingeist. Dieser weingeistige Auszug wird filtrirt, mit etwas Wasser vermischt und, nachdem der Weingeist daraus verdampft ist, mit Barytsalzlösung versetzt. Es darf höchstens eine kaum merkliche Trübung entstehen. Der Weingeist extrahirt wohl die freien Säuren aber nicht gegenwärtige schwefelsaure Salze. Ist der Essig sehr wenig oder nicht gefärbt, so kann man 30–40 Tropfen desselben nach Zusatz von einem Tropfen Syrupus Sacchari im Wasserbade eintrocknen. Wird der Trockenrückstand braunschwarz oder schwarz, so ist dies ein Zeichen von der Gegenwart freier Schwefelsäure.

Chlorwasserstoffsäure. Aus dem Grunde, aus welchem Essig schwefelsaure Salze enthält, kann er auch Chlormetalle der Alkalien und alkalischen Erden enthalten, er wird also mit Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag geben.

Beigemischte freie Chlorwasserstoffsäure findet man, wenn man von dem Essig einen Theil abdestillirt, und das Destillat mit Silberlösung prüft. Es darf auch nicht einmal eine Trübung entstehen. Ein flockiger Niederschlag, der in Aetzammon löslich ist, ist Chlorsilber.

Salpetersäure. Es giebt Brunnenwässer, welche salpetersaures Ammon und salpetersaure Kalkerde enthalten, mithin ist die Nachweisung freier Salpetersäure nur dadurch möglich, dass man etwas Essig nach Zusatz von Schabseln von einer Gänsefeder im Wasserbade bis zur Hälfte eindampft. Gegenwärtige freie Salpetersäure färbt die Schabseln gelb. Man kann auch den Essig mit etwas Indigolösung (Indigocarminlösung) schwach bläuen. Beim Erwärmen verschwindet die blaue Färbung, ist freie Salpetersäure zugegen. Ist der Essig gefärbt, so ist es besser, etwas (circa 500 Gran) über Schwefelsäure bis auf die Hälfte abzudunsten und dem Rückstande in einem Probirgläschen feine Kupferfeilspäne zuzusetzen. Röthliche aufsteigende Dämpfe verrathen freie Salpetersäure. Sind diese Dämpfe zu gering, so hält man in die Oeffnung des Probirgläschens ein mit Guajak tinktur getränktes Papier, welches davon grün gefärbt wird. Blieb die Reaktion auf freie Salpetersäure erfolglos, und man will die Gegenwart von salpetersauren Salzen nachweisen, so kann man den beiden letzt-erwähnten Proben nur etwas von Stickstoffoxyden freie Schwefelsäure hinzusetzen, welche die gebundene Salpetersäure frei macht.

Weinsäure. Man verdampft den Essig im Wasserbade bis auf $\frac{1}{4}$ seines Volums ein, filtrirt und setzt das Filtrat einer concentrirten Lösung von Chlorkalium hinzu. Freie Weinsäure wird einen krystallinischen Niederschlag von Kalibitartrat erzeugen.

Oxalsäure. Auch mit dieser Säure hat man schon Essig verschärft gefunden. Auf Zusatz von Chlorcalciumlösung entsteht in diesem Falle ein Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde.

Brenzliche Substanzen lassen sich nach der Neutralisation mit Kali durch Geruch und Geschmack erkennen.

Salze. Essig, besonders der durch trockene Destillation bereitete, kann eine zu grosse Menge von Salzen enthalten. Eintrocknen und Einäschern des Rückstandes ergiebt diese Verunreinigung, denn die Aschenbestandtheile eines guten Essigs dürfen nicht über 0,03 Proc. hinausgehen.

Scharfe Pflanzenstoffe, womit man Essig verschärft sind Essigauszüge von Piper longum, Zingiber, Piment, Rad. Pyrethri, Sem. Sinapis, Seidelbastrinde, Coccognidia (Seidelbastfrüchte). Zur Entdeckung dieser Stoffe bringt man den Essig im Wasserbade zur Syrupsdicke und bestreicht damit die Lippen. Auch kann man den Essig mit kohlensaurem

mit Essig

Kali neutralisiren und kosten, denn die künstliche Schärfe wird dadurch nicht beseitigt, sondern tritt sogar für den Geschmack empfindlicher hervor.

Metalle. Die Acetate von Blei Kupfer Zinn im Essig ergeben sich durch eine gleich oder etwas später eintretende dunkle Färbung des Essigs oder einen dunklen Niederschlag nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser. Bei Gegenwart von Bleisalz entsteht auf Zusatz von Jodkaliumlösung ein gelber Niederschlag von Jodblei, und Kupfer schlägt sich auf eine blanke Eisenklinge metallisch nieder.

Arsenige Säure. Im Holzeßsig und dem daraus gewonnenen reinen Essig hat man auch arsenige Säure, von der zu seiner Bereitung verwendeten Schwefelsäure oder von der Berührung mit Hähnen von arsenhaltigen Metallen herrührend, angetroffen. Man dampft im Wasserbade ein und prüft mittelst des *Marsh'schen* Apparats. Vergl. unter Acid. hydrochlorat.

Aldehyd. Ein mässiger Gehalt an diesem Stoffe macht den Essig nicht verwerflich. Bei Destillation des Essigs befindet sich das Aldehyd in dem zuerst übergehenden. Setzt man zu diesen Destillate im Ueberschuss Aetzkalklösung, so tritt bei Gegenwart von Aldehyd eine mehr oder weniger starke Bräunung ein.

Aufbewahrung. Ein guter Essig hält sich in verstopften Gefässen aus Holz, Steingut, Glas gut. In Glasgefässen hat man ihn vor dem Sonnenlichte zu bewahren, weil dasselbe die Bildung von Essigvibrionen begünstigt. Ein mit diesen Thierchen bevölkerter Essig wird filtrirt und bis zum Kochen erhitzt, um ihn wieder brauchbar zu machen.

Gebrauch und Anwendung. Die meiste Anwendung findet der Essig in Surationen und zur Darstellung medicinischer Essige. Er wirkt Getränken zugesetzt kühlend und durstlöschend und ist ein naheliegendes Gegengift bei Vergiftungen mit Alkalien. Aeusserlich braucht man ihn zu Umschlägen bei Quetschungen, Kongestionen, bei fauligen schlecht eiternden Geschwüren und Wunden, als Zusatz zu Gurgelmitteln bei Anschwellungen der Halsmandeln, als Zusatz zu Klystiren bei Verstopfung, Hirnkongestion, Wurmleiden, Darmblutung, zum Einschnupfen in die Nase bei Nasenblutung. Vorzüglich wirkt ein starker (10—12 proc.) Essig als Krätzmittel. Man lässt davon mittelst eines Schwammes zur Tödtung der Milben die Hautstellen des Tages 3mal einreiben. Ein Zusatz von wenig Ol. Citri, Ol. Lavandulae, Ol. Anisi etc. vermehrt die Wirkung. Zum Einmachen und Konserviren von Früchten ist ein Essig mit einem Gehalte von $5\frac{1}{2}$ Proc. anhydrischer Essigsäure erforderlich.

Acetum aromaticum.

Acētum aromaticum. (In Stelle des Acetum bezoardicum, Acetum prophylacticum) Gewürzeßig. Bierräuberessig.

Ph. Bor. Rosmarinblätter, Salbeiblätter, Pfeffermünze, von jedem vier (4) Theile, zerstossene Gewürznelken, geschnitt. Zittwerwurzel und Angelikawurzel, von jedem ein (1) Theil, werden zerschnitten und zerstoßen in ein Gefäß gethan, dann mit hundertvierundvierzig (144) Theilen Essig übergossen und nach Verschließung des Gefäßes unter öfterem Umschütteln vier Tage lang macerirt. Hierauf wird ausgepresst und filtrirt.

Er sei klar, von rothbrauner Farbe.

Ph. Hass. Wermuth, Rosmarinkraut, Salbei, Pfeffermünze, von jedem zwei Unz., Gewürznelken, Zittwerwurzel, von jedem eine halbe Unz. Zerschnitten und in ein Glas gethan giesse auf: acht Pfund rohen Essig, vier Unz. Rosmarinspiritus. Nachdem das Gefäß mit einer durchstochenen Blase geschlossen ist, sollen sie vier Tage lang bei gelinder Wärme digeriren. Den erkalteten Essig presse stark durch ein Seihetuch und filtrire durch Fliesspapier.

Die Flüssigkeit sei durchscheinend, roth-hellbraun, von gewürzhaft-saurem Geruche und ähnlichem Geschmacke.

Ph. Hann. giebt eine ähnliche Vorschrift wie Ph. Hass., nur werden Gewürznelken und Zittwerwurzel halbsoviel genommen, das Ganze macerirt und der Rosmarinspiritus nach der Kolatur zugesetzt.

Dieser Gewürzeßig wird als Praeservativ bei ansteckenden Krankheiten gebraucht. Man reibt sich damit Hände und Gesicht oder läßt ihn auf einen heissen Stein getropft in den Zimmern verdampfen.

Der Zusatz von Rosmarinspiritus, welchen die Ph. Bor. unterläßt, erhält das Präparat länger gut und klar, und ist daher von Vortheil. Die Aufbewahrung geschieht in gutverstopften Glasflaschen.

Acetum Colchici.

Acētum Colchici. Zeitlosenessig.

Ph. Hann. Frische Zeitlosenwurzel eine Unz. und Essig zwölf Unz. werden in einem verschlossenen Glase vier Tage lang unter häufigem Umrühren macerirt, dann gepresst und filtrirt. Der klaren Flüssigkeit mische hinzu rectificirten Weingeist eine Unze.

Eine klare, bräunlich gelbe, sauer und bitterschmeckende Flüssigkeit. Dosis $\frac{1}{2}$ — 2 Drachm.

Der Weingeistzusatz macht das Präparat, das vor Sonnenlicht zu schützen ist, haltbar, ohne denselben wird es bald kahmig. Die Darstellungszeit ist im September und Oktober. Anwendung. Siehe Zeitlosenwurzel.

Acetum Digitalis.

Acetum Digitalis purpureae. Rother Fingerhutessig.

Ph. Hass. Zerschnittene getrocknete Blätter des rothen Fingerhuts, eine Unz., übergiesse mit sieben und einer halben Unz. rohem Essig und einer halben Unz. rectificirtem Weingeist. Macerire durch sechs Tage, presse aus und filtrire den Essig.

Er sei klar von röthlicher Farbe.

Ph. Hann. giebt eine ähnliche Vorschrift, lässt aber acht Unz. Essig aufgiessen ohne den Weingeistzusatz. Eine klare saure bittere Flüssigkeit von rothbrauner Farbe. Dosis 10—30 Tropfen.

Die Gelehrten der *Ph. Hann.* zeigen mit der vorstehenden Vorschrift ihre Unerfahrenheit in der Praxis. Ihr Acetum Digitalis hält sich nur bei strengster Beobachtung der Vorsichtsmaasregeln für die Aufbewahrung. Alle Kräuteressige, besonders die narkotischen, erfordern einen kleinen Weingeistzusatz, weil sie mit einem Essige mit 4—5 Proc. Essigsäuregehalt in halbgefüllten oder nicht dicht verschlossenen Flaschen trübe und selbst kahmig werden. Dass mit dieser Veränderung auch eine Veränderung der Heilbestandtheile herbeigeführt wird, liegt wahrlich sehr nahe. Ein trübe gewordener oder kahmiger Essig narkotischer Kräuter kann daher durch Filtration nicht wieder gut gemacht werden. Man muss ihn wegwerfen. Uebrigens müssen die Essige aus narkotischen Kräutern, deren Heilstoffe so leicht der Zersetzung unterliegen, vor Sonnenlicht geschützt werden. Ein dahin gehender Probeversuch ergab, dass Acetum Colchici und Acetum Digitalis in sonst gut verpfropften halbgefüllten Fläschchen bewahrt, 14 Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt ersteres kein Colchicin mehr enthielt, letzteres keine Wirkung auf das uropoëtische System äusserte. Anwendung. Siehe Fol. Digitalis.

Acetum purum.

Acetum destillatum. Acidum aceticum dilutum *Ph. Hass.*

Acetum dilutum. Reiner Essig.

$\bar{A}, HO + 129,3HO.$

Ph. Hann., Hass. Ein Theil concentrirter Essig wird mit fünf Theilen destillirtem Wasser gemischt. Eine Unze soll eine halbe Drachme trocknes kohlensaures Kali neutralisiren.

Dieser durch Mischung dargestellte reine Essig ist in die *Ph. Bor.* nicht aufgenommen. Die synonyme Bezeichnung dieses Essigs mit *Acidum aceticum dilutum* hat die *Ph. Hass.* wahrscheinlich um die Namenverwirrniss zu vermehren aus der Oesterreich'schen Pharm. entnommen. Es ist wenigstens ein Synonym dieser Art für den dünnsten Essig neben *Acetum concentratum* mit Recht zu tadeln.

Der reine Essig ist eine klare farblose Flüssigkeit von 1,006—1,007 spec. Gew. und mit 4,166 Proc. anhydrischem Säuregehalt. 16 Theile sollen 1 Theil trocknes kohlen-saures Kali sättigen. Verunreinigungen können nur durch seine Bestandtheile hineinkommen und werden wie unter *Acidum aceticum* und *Aqua destillata* angegeben ist, aufgefunden.

Acetum pyrolignosum crudum.

Acetum pyrolignosum Ph. Hass. Acidum pyrolignosum crudum. Acidum pyroxylicum crudum. Acidum Ligni empyreumaticum.

Rohe Holzeßigsäure. Holzsäure. Holzeßig.

Ph. Hass. Ein Erzeugniss der trocknen Destillation aus verschiedenen Hölzern, besonders der härteren.

Ph. Bor.

Ph. Hann. Zwei Unzen sollen eine Drachme trocknes kohlen-saures Kali sättigen.

Acetum pyrolignosum rectificatum.

Acidum pyrolignosum rectificatum. Gereinigter oder rektificirter Holzeßig.

Ph. Bor., Hass. Roher Holzeßig werde in eine gläserne Retorte gegeben bei gelindem Feuer destillirt, bis dreiviertel übergegangen sind. Das Destillat von gelblicher Farbe werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. (Durch Chlorbaryum und Schwefelwasserstoffwasser darf es nicht getrübt werden, *Ph. Hass.*)

Ph. Hann. lässt die Destillation so lange fortsetzen, als noch eine farblose oder schwach gefärbte Flüssigkeit übergeht. Dosis 10—30 Tropfen.

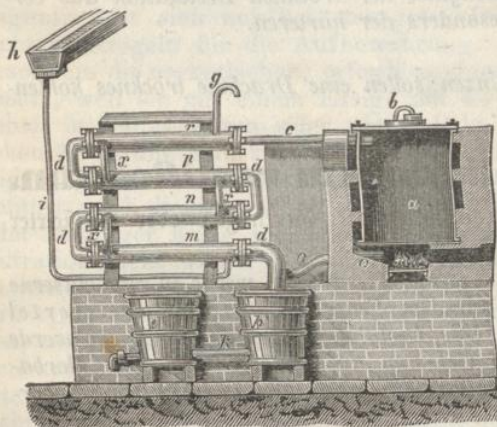
Das Cedrium der alten Aegypter, womit sie ihre Todten einbalsamirten, scheint ein dem rohen Holzeßig ähnliches Produkt gewesen zu sein.

Der rohe Holzeßig ist ein mit Brandölen und Brandharzen, so wie anderen Produkten der trockenen Destillation gemengte dünne Essigsäure. Die Darstellung eines reinen Essigs daraus ist schon Seite 5 u. 6 erwähnt und beschrieben.

Die Gewinnung des rohen Holzeßigs geschieht bei der Ver-

kohlung des Holzes in Destillirgefässen. Ausser Essigsäure treten hierbei natürlich noch eine grosse Menge anderer Produkte der trocknen Destillation auf. Wir wollen diese Produkte nach ihrem chemischen Verhalt ordnen. Saure Produkte sind: Essigsäure, Pyrogallussäure, Ameisensäure, Oxyphensäure, und andere flüchtige Säuren, Kreosot. Produkte basischer Natur sind: Ammon und einige alkaloidische Gebilde. Als indifferente Destillationsprodukte treten auf: Wasser, Holzgeist (oder Methylalkohol), essigsäures Methyloxyd, verschiedene Acetone, Cyanverbindungen, Kohlenwasserstoffe, As-samar, Kapnomor, Paraffin, Eupion, Toluol, Xylol, Brandharze, Brandöle etc. etc. Der rohe Holzessig ist somit ein Essig, der mehr oder weniger von jenen Produkten in Lösung hält, die seine braune Farbe und seinen Geruch und Geschmack bedingen.

Darstellung. Die in holzreichen Gegenden betriebene trockne Destillation des Holzes bezweckt die Darstellung von Kohle, Holzessig, Holzgeist, Theer, Kreosot. Als Destillationsgefäss benutzt man stehende eiserne Cylinder (*a*) von 7—8 Fuss Höhe und 3—4 Fuss im Durchmesser. Sie sind entweder in den Feuerungsraum eingemauert oder nur eingesetzt, um sie nach Belieben durch andere zu ersetzen. Durch den Deckel *b* wird ein solcher Cylinder mit Holz-



Apparat zur Darstellung der Holzessigsäure.

stücken beschickt und auch nach beendeter Destillation von den Kohlen entleert. Mit dem Cylinder ist ein Röhrensystem in Verbindung, das oberhalb in den Cylinder einmündet und in dem Vorlegegefäss *h* ausmündet. Die Destillationsprodukte steigen durch dieses Röhrensystem (*c d d d*), erfahren darin eine Verdichtung und sammeln sich in dem Vorlegegefäss *h*, während ein Zweigrohr *o* die gasigen Produkte, wie Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxydgas, in die Feuerung abführt, um daselbst als Feuerungsmaterial verwendet zu werden. Das Gefäss *h* steht durch das Rohr *k* mit einem anderen Gefäss *e* in Verbindung, so dass die schwereren wässrigen Produkte, die sich in *h* ansammeln nach *e* überfließen können, wo sie durch einen Hahn abgelassen werden. Die Abkühlung der durch das Rohr *c* steigenden Dämpfe geschieht auf eine den Liebig'schen Kühlern entsprechende Weise. Das Rohr *c d d d* ist an seinen wagerechten Stellen mit Kühlcylindern umgeben, welche durch die Rohrstücke *x x x* untereinander communiciren. Das Kühlwasser fliesst aus der Rinne *h* durch das Rohr *i* in den Kühlcylinder *m*, dann in die Kühlcylinder *n p r* und fliesst durch das Rohr *g* ab.

Die mit dem Theer in der Vorlage sich sammelnde wässrige saure Flüssigkeit ist der rohe Holzessig. Bei rasch gesteigerter Erhitzung des Holzes ist die Ausbeute an Holzessig grösser, bei langsamer allmählicher Erhitzung treten mehr gasige Produkte, wie Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe auf. Harte Hölzer, besonders das Holz der Laubhölzer liefern am meisten Essigsäure,

die harzreichen Nadelhölzer mehr Theer. Durchschnittlich giebt das Holz 80 Proc. Holzessig.

In neuerer Zeit kommt die trockne Destillation des Holzes meist zum Zweck der Darstellung von Leuchtgas in Anwendung und es wird der Holzessig dabei als Nebenprodukt gewonnen.

Eigenschaften des rohen Holzessigs. Dieser ist eine dunkelbraune klare Flüssigkeit von essigsauerm theer- und rauchähnlichem Geschmack und Geruch. Neben färbenden brenzlichen Substanzen und kleinen Mengen flüchtiger Oele enthält er 5—9 Proc. Essigsäure, 6—10 Proc. Holzgeist (Methylalcohol), gegen 0,5 Proc. Kreosot, sowie kleine Mengen essigsaueres Methyloxyd, essigsaueres Ammon, Ameisensäure, Oxyphensäure, Aldehyd etc. Spec. Gew. 1,02—1,03. Während der Aufbewahrung setzt er Theertheile ab, welche sich an Wandung und Boden des Aufbewahrungsgefäßes ansetzen. Durch Neutralisation des Holzessigs mit Kali oder Natron verschwindet zum Theil der eigenthümliche Geruch. Mit etwas Silbernitratlösung und Aetzammon vermischt und erwärmt scheidet er metallisches Silber aus.

Die *Ph. Hann.* allein verlangt den Holzessig mit einem Säuregehalt, der dem des gewöhnlichen Essigs gleich ist. 1 Th. trockenes kohlen-saures Kali soll von 16 Th. Holzessig gesättigt werden.

Der rohe Holzessig findet vorzugsweise in der Veterinairpraxis Anwendung. Für den inneren und auch äusseren Gebrauch bei Menschen wird der rektificirte Holzessig angewendet.

Die Rektification des Holzessigs besteht in einer nochmaligen Destillation, die man, um die metallenen Destillirvorrichtungen nicht zu verunreinigen, in gläsernen Gefässen ausführt. Will man die rohe essigsauere Kalkerde zur Bereitung des Acetons darstellen, so ist es natürlich gewinnreicher eine kupferne Destillirblase anzuwenden. Retorten oder sehr kurz-halsige Glaskolben werden mit Holzessig bis auf $\frac{2}{3}$ ihres Rauminhaltes gefüllt, in ein Sandbad gestellt und mit einem *Liebig'schen* Kühler verbunden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als noch eine ungefärbte oder nur sehr schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit übergeht. Nach *Vorschrift der Ph. Bor. und Hass.* sollen $\frac{3}{4}$ abdestillirt werden. Dies ist so ziemlich das richtige Maas, denn bei weiterer Destillation erhält das Destillat um so gewisser die Eigenschaft sich sehr bald wieder zu bräunen. Das Destillat darf nicht in einzelnen Portionen aufgefangen und aufbewahrt werden, es wird vielmehr vollständig gesammelt und durcheinander gemischt. Die Nothwendigkeit ergibt sich daraus, dass das zuerst Uebergehende den Methylalkohol, essigsaueres Methyloxyd, Aldehyd und andere Acetone, aber nur wenig Essigsäure enthält. Diese letztere geht in dem Maasse über als der Kochpunkt im Destillirgefäß höher steigt, so dass die zuletzt übergehenden Antheile vorzugsweise säurereich sind. Als Destillationsrück-

stand verbleibt eine schwarzbraune theerige Substanz. Die Reinigung des Destillationsapparates geschieht mit Lauge. Da der rektificirte Holzessig während der Aufbewahrung sich bräunt, so ist seine öftere Darstellung geboten. Aus diesem Grunde bleibt der dazu verwendete Kolben für diese Arbeit reservirt. Es sind verschiedene chemische Mittel vorgeschlagen, um die die Bräunung des Destillats bewirkenden Stoffe zu entfernen oder zu zerstören, doch immer ohne den rechten Erfolg. Da sie auch nicht ohne verändernde Einwirkung auf die Bestandtheile des Holzessigs sind, so müssen sie verworfen werden. Ein erlaubtes Verfahren besteht darin, eine weisse Glasflasche über die Hälfte mit dem zu rektificirenden Holzessig zu füllen und lose verpfropft 8—14 Tage an das Sonnenlicht zu stellen und hin und wieder zu schütteln.

Eigenschaften des rektificirten Holzessigs. Dieser ist eine klare nach der Bereitung meist ungefärbte, später gelblich werdende saure Flüssigkeit von brenzlichem Geruche. Sie enthält weniger Essigsäure als der rohe Holzessig, 3,5—6 Proc. Keine der kommentirten Pharmakopöen schreibt einen bestimmten Säuregehalt vor, obgleich der rektificirte Holzessig mitunter in Saturationen verordnet wird. Hier muss der Pharmaceut sich über die Nonchalance der Pharmakopöen hinwegsetzen und durch Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure, wenn der Gehalt zu gering befunden wird, einen Säuregehalt bewerkstelligen, dass wenigstens 15 oder 16 Th. des Essigs 1 Th. trocknes kohlen saures Kali sättigen.

Prüfung. Die Prüfung des rektificirten Holzessig wird hauptsächlich durch Geruch und Geschmack ausgeführt. Ein im Verlaufe der Aufbewahrung sehr braun gewordener Holzessig ist zu verwerfen. Das specifische Gew. variirt zwischen 1,008—1,010. Eine Beimischung von Schwefelsäure wird durch Chlorbaryumlösung aufgefunden.

Aufbewahrung. Der frisch rektificirte Holzessig ist sehr oft anfangs beinahe farblos, er enthält aber mehrere brenzliche Stoffe, die sich in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft oxydiren und bräunen. Das Tageslicht begünstigt diesen Process. Da das Präparat gemeinlich selten in Gebrauch kommt und daher die Erhaltung seiner vorschriftsmässigen Eigenschaften, um in der Dispensation zu jeder Zeit fertig zu sein, eine besondere Aufgabe wird, so ist Luft und Licht abzuschliessen. Mit dem frisch rektificirten Präparate werden kleinere oder grössere Flaschen vollständig gefüllt und im Wasserbade bis auf 60—70° C. erwärmt, dann die Flaschen mit Spitzkorken gut in der Art verpfropft, dass der Pfropfen noch Flüssigkeit aus dem Flaschenhalse verdrängt. Die mit Pergamentpapier tektirten Flaschen werden endlich den Kopf nach Unten gekehrt unter Abschluss des Lichtes aufbewahrt.

Anwendung. Der Gehalt des Holzessigs an Kreosot,

das die Eigenschaft hat, eiweissartige Körper zu koaguliren und gegen die freiwillige Zersetzung (Fäulniss) zu schützen; ferner der Gehalt an brenzlichen Substanzen, die durch das Bestreben Sauerstoff aufzunehmen hervortreten, also auf andere Substanzen desoxydirend wirken und sie, wenn sie organische sind, gleichsam gegen Oxydation (Verwesung, Fäulniss) bewahren, endlich der Gehalt an Holzgeist und Essigsäure machen es erklärlich, dass der Holzeßig ein vorzügliches Antisepticum (fäulnisswidriges Mittel) ist, und auf Wunden mit zerrissenen Rändern, schlaffen, stinkendeiternden Wunden, Krebsgeschwüren, bei Decubitus, in der Veterinärpraxis bei Klauenseuche, Mundfäule, innerlich bei Magenerweichung etc. Anwendung findet. Er wird ferner zur Schnellräucherung des Fleisches und zum Einbalsamiren benutzt.

Acetum Rubi Idaei.

Himbeeressig.

Ph. Bor. Die zerquetschten Himbeerfrüchte stellt man bei Seite, bis nach vollendeter Gährung (fervor?) die obenaufschwimmende Flüssigkeit klar erscheint. Dann presst man aus, stellt den Saft einige Tage hindurch bei Seite und filtrirt hierauf. Einem (1) Theile dieser Flüssigkeit werden dann drei (3) Theile Essig zugegossen.

Der auf diese Weise bereitete Himbeeressig soll von hell-rother Farbe und klar sein.

Er werde in nicht weiten, aber vollgefüllten und gut verstopften Flaschen aufbewahrt.

Ph. Hann. Ein Theil Syrupus Rubi Idaei werde mit zwei Theilen Acetum gemischt.

Ph. Hass. Gleiche Theile Himbeersyrup und roher Essig werden gemischt und filtrirt. Das Gemisch wird in verstopften gläsernen Flaschen aufbewahrt oder ex tempore bereitet. Es soll klar sein.

Der Himbeeressig ist hauptsächlich ein Handverkaufsobjekt in den Apotheken, ohne allen hervorragenden medicinischen Werth, und dennoch geben die 3 nachbarlichen Pharmakopöen unter sich abweichende Vorschriften. Ein kleines Beispiel für die grosse Hoffnung auf eine Pharmacopoea Germanica!

Nach der Vorschrift der *Ph. Bor. ed. VI.* wurden Himbeeren mit Essig macerirt. In den Essig gingen also auch die meisten Schleim- und Pektinstoffe aus den Früchten über, der damit einen fortwährenden Feind seiner Haltbarkeit in sich trug. Die obige Vorschrift lässt die zerstampften Himbeerfrüchte vorher zur Zerstörung jener Schleim- und Pektinstoffe eine Gährung durchlaufen, gewiss ein ganz richtiges Verfah-

ren. Der durch die Gährung entstehende Säuregehalt kommt dem des Essigs sehr nahe, so dass das Präparat als ein ziemlich haltbares zu betrachten ist. Dennoch schreibt die *Ph. Bor.* eine besondere Aufbewahrung vor, ein Kahmigwerden befürchtend. Es lag ja aber in ihrer Hand ein recht haltbares Präparat zu erzielen und das immerhin lästige Decimiren des Vorrathsgefässes zu verhindern. Das beste Mittel für diesen Fall ist ein Zuckerzusatz zu den gährenden Himbeeren. Zu 3 Liter (od. das Raummaass von 95—100 Unz. Wasser) frischer zerquetschter Himbeerfrüchte setzt man 150 Gramm. od. 5 Unz. weissen Zucker, setzt die Mischung in einem porcellanenen oder steinzeugnen Topfe lose mit Fliesspapier überdeckt an einen Ort von 20—25° C. Temperatur und rührt alle Tage mit einem hölzernen Stabe einmal um. Nach 4—5 Tagen hört die Gährung auf und es hat sich eine klare schön rothe Flüssigkeit oberhalb der Trester abgeschieden. Man presst diese Flüssigkeit ab und stellt sie wenigstens 2 Tage lang an einen Ort von der vorhin bemerkten Temperatur. Dann filtrirt man an einem kalten Orte. Die Filtration geht rascher, wenn man vorher den Saft mit dem Essig mischt und 5—6 Tage absetzen lässt. Bereitungszeit Juli.

Da es vorkommt, dass der Himbeeressig nicht allein als Zusatz zum Getränk, sondern auch äusserlich angewendet wird, so ist die Vorschrift der *Ph. Bor.* gewiss eine bessere. Die Vorschriften der beiden anderen Pharmakopöen bieten den Vortheil der Bereitung zu jeder Zeit.

Acetum Rutae.

Rautenessig.

Ph. Hann. Nimm *Herba Rutae (siccata) concisa* einen Theil, *Acetum* sechs Theile, *macerire* drei Tage, *presse* und *filtrire*. Eine braune, klare saure Flüssigkeit. *Dosis:* 2—4 Drachm.

Ziemlich obsoletes Medikament. Damit es sich gut für lange Zeiten halte, mache man einen kleinen Weingeistzusatz, auf 11 Th. Essig 1 Th. höchstrectif. Weingeist.

Acetum scilliticum.

Acetum scilliticum. Meerzwiebeleessig.

Ph. Bor. Ein (1) Theil kleingeschnittene (trockne) Meerzwiebel wird mit zehn (10) Theilen Essig unter öfterem Umrühren drei Tage lang *macerirt*, dann gelind ausgepresst und *filtrirt*.

Er soll klar und gelb sein.

Ph. Hass. Zwei Unzen getrocknete und zerschnittene Meer-

zwiebelwurzel und zwei Pfund roher Essig werden in einer zugepfropften Flasche unter bisweiligem Umschütteln bei gelinder Wärme acht Tage lang macerirt, der Essig wird abkolirt und ihm anderthalb Unz. höchstrectif. Weingeist zugesetzt. Nachdem die Flüssigkeit abgesetzt hat, wird sie durch Fließpapier filtrirt und in einer verpfropften gläsernen Flasche aufbewahrt. Sie soll klar, von fast gelblicher Farbe, essigsau-rem Geruche und von ähnlichem und bitterem Geschmacke sein.

Ph. Hann. *Radix Scillae concisa* zwei Unz., und *Acetum vierundzwanzig Unz.* werden vier Tage lang macerirt, dann gelinde gepresst und nach dem Absetzen filtrirt. Eine klare, gelbliche, sauer und bitter schmeckende Flüssigkeit. *Dosis: 20 Gran bis 1½ Drachm.*

Behufs der Darstellung des Meerzwiebeleessigs ist die trockne Meerzwiebel, welche gemeinlich 8—10 Proc. hygroskopisches Wasser enthält, klein zu schneiden, in gelinder Wärme nochmals zu trocknen und dann abzuwägen. In Vorschriften zu energisch wirkenden Präparaten sollte dergleichen Beiwerk niemals vergessen sein. Ist der Essig von der gehörigen Stärke und die Zwiebel gehörig trocken, so ist der daraus gewonnene Essig haltbar. Der Weingeistzusatz der *Ph. Hass.* bezweckt nicht nur die Konstabilität des Präparats, sondern auch ein Niederschlagen schleimiger Stoffe.

Anwendung und Gebrauch. Als Diureticum giebt man den Meerzwiebeleessig einige Male täglich zu 10—50 Tropfen, auch in Saturationen.

Acidum aceticum.

Acidum aceticum monhydraticum. Acetum glaciale. Alcohol Aceti. Essigsäure. Essigsäurehydrat. Eiseßig.

Ph. Bor. Nimm zehn (10) Theile essigsaueres Natron und sieben (7) Theile rohe Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew.

Das durch Erhitzen vom Krystallisationswasser gänzlich befreite essigsauere Natron werde in einen Kolben geschüttet und nachdem dieser erwärmt ist, allmählig die Schwefelsäure hinzugegossen. Dann geschehe bei gelinder Wärme die Destillation der Essigsäure. Dem Destillat werde soviel gepulvertes doppeltchromsaures Kali zugesetzt, dass es unter öfter wiederholtem Umschütteln gelb erscheint, dann werde es rectificirt. Das erste Uebergehende wird (so lange) verworfen, bis zehn Theile des Destillats einen Theil Citronenöl (Ol. Cort. Ciri) auflösen. — Die Essigsäure sei klar, farblos und enthalte weder Brenzliches noch schweflige Säure.

Ph. Hann. *Natrum aceticum venale* sechszehn Unz., erhitzt man in einem eisernen Kessel bei gelindem Feuer bis das an-

fänglich flüssig gewordene Salz wieder fest ist und steigert dann die Temperatur, bis das Salz abermals vollständig fließt. Nach dem Abkühlen zerreibt man das Salz, bringt es noch warm in eine Tubulatretorte und setzt vorsichtig nach und nach hinzu *Acidum sulphuricum conc. Anglicum* von 1,85 spec. Gew. elf und eine halbe Unze. (Ist eine solche Säure nicht vorrätig, so ist sie durch Vermischen der Engl. Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure darzustellen). — Man destillirt aus dem Sandbade, so lange noch Flüssigkeit übergeht. — Dem Destillat setzt man hinzu *Kali bichromicum*, eine Drachme, lässt einige Tage an einem mässig warmen Orte stehen und rektificirt über eine halbe Unze *Natrum aceticum siccum*. Man erhält ungefähr $6\frac{1}{2}$ Unz. — Die Essigsäure ist eine farblose, etwas rauchende Flüssigkeit von stechend saurem, aber nicht brenzlichem Geruche, von 1,063–1,066 spec. Gew., die bei $+4^{\circ}$ C. krystallisirt.

Ph. Hass. Nimm gepulvertes rohes schwefelsaures Kali dreizehn Unz. und rohe Schwefelsäure sieben und eine halbe Unz. Gemischt mögen sie bis zur Trockne abdampfen, dann bei stärkerem Feuer geschmolzen werden. Dieser Masse, wenn sie erkaltet und gepulvert ist, mische hinzu zwölf Unz. vollständig ausgetrocknetes essigsäures Natron, welches aus ungefähr zwanzig Unz. krystall. essigs. Natron darzustellen ist. — Die Destillation geschehe bei gelinder Wärme und guter Abkühlung des Recipienten, bis ungefähr sieben Unz. übergegangen sind. — Bewahre die Säure in einem gläsernen Gefässe mit Glasstopfen auf. — Sie sei klar farblos, unter Anwendung von Kälte in Krystalle übergehend. Spec. Gew. 1,058–1,060. Enthält 84–85 Proc. anhydrische Essigsäure.

Ein Russischer Chemiker *Lowitz* stellte 1793 zuerst die krystallisirte Essigsäure, den Eisessig, dar.

Die *Ph. Hass.* hat die Vorschrift der *Ph. Bor. ed. VI.* acceptirt, dagegen hat die vorliegende *Ph. Bor.* in Erwägung der Mangelhaftigkeit jener Vorschrift eine neue gegeben, an welcher sich in der That keine erheblichen Aussetzungen anbringen lassen. Weniger gut steht es mit der Vorschrift der *Ph. Hann.*

Zuerst wollen wir kurz die Vorschrift der *Ph. Hass.* vornehmen, um sie dann für immer ad Acta zu legen. Der Zweck ist die Darstellung des einfachen Essigsäurehydrats (A,HO). Dieses erzielt man aber nach jener Vorschrift nur mit vieler Mühe und mit Materialverlust. Zunächst liegt die Darstellung eines trocknen gepulverten zweifachschwefelsauren Kalis ($\text{KaO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$). 1 Aeq. einfach schwefelsaures Kali (KaO, SO^3) wird mit 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat (SO^3, HO) gemischt und zur Verdampfung anhängender Feuchtigkeit nach Vorschrift erhitzt.

KaO, SO^3 HO, SO^3 schwefels. Kali Schwefelsäurehydrat

87 : 49 = 13 Unz. : (=7,4) Unz.

Das zweite Aeq. Schwefelsäure des zweifach schwefelsauren Kalis hat die Bestimmung die Essigsäure aus dem wasserleeren essigsauren Natron ($NaO, \bar{A}$) auszutreiben.

$KaO, SO^3 + HO, SO^3$ und $NaO, \bar{A}$ geben KaO, SO^3 und NaO, SO^3 und $A, \bar{H}O$.

Das Essigsäurehydrat wird abdestillirt und im Rückstande bleiben einfach schwefelsaures Kali und trocknes schwefelsaures Natron. Theoretisch ist diese Rechnung richtig, in der Wirklichkeit aber bleibt ein Theil der Schwefelsäure in ihrer zähen Tendenz mit den Alkalien saure Salze zu bilden gegen das essigsaure Natron träge und nur $\frac{2}{3}$ der Essigsäure lassen sich aus dem starren Salzklumpen abdestilliren. Da zur Erlangung von 7 Unz. Destillat eine die Temperatur des Kochpunktes des Essigsäurehydrats übersteigende Hitze nöthig ist, so wird das Destillat am Ende doch noch brenzliche Produkte und schweflige Säure mit sich führen.

Das Erhitzen des zweifach schwefelsauren Kalis behufs seiner Austrocknung geschieht in einer guten Porcellanschale über freiem Kohlenfeuer, auch darf sie nur höchstens zu $\frac{2}{3}$ gefüllt sein, weil das geschmolzene Salz bei der heftigen Hitze sehr leicht blasig hoch steigt.

Der Beseitigung vom Brenzlichem und von schwefliger Säure aus dem Destillat gedenkt die Vorschrift gar nicht, und dennoch soll dieses davon rein sein. Die Vorschrift verlangt ferner, dass es frei von Aceton sei. Dieses könnte nur spurenweise hineinkommen, wenn die Erhitzung bis auf $300^\circ C$. gesteigert würde.

Die Verfasser der *Ph. Bor.* haben die Unbrauchbarkeit der vorerwähnten Vorschrift erkannt und eine bessere gegeben, der sich wenig hinzufügen lässt und in welcher uns nur der Kolben anstößig ist. Das einfache Essigsäurehydrat wird strikte nicht verlangt, obgleich seine Darstellung nach unserem heutigen Wissen ohne besondere Mühe geschehen kann.

Die Darstellung der Essigsäure nach Vorschrift der *Ph. Bor.* zerfällt:

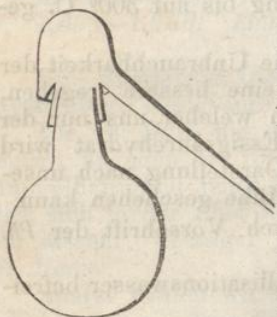
- 1) in Darstellung eines vom Krystallisationswasser befreiten essigsauren Natrons;
- 2) in die Destillation dieses letzteren nach Zumischung von Schwefelsäurehydrat (das nicht Arsenik-haltig sein darf).
- 3) in Reinigung und Rektifikation des Destillats.

Die Entwässerung des krystallisirten essigsauren Natrons, welches 6 Aeq. oder 39,7 Proc. Krystallwasser enthält, geschieht durch Erhitzen in einem eisernen oder kupfernen Kessel. Zuerst schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, das unter Umrühren und weiterem Erhitzen verdampft. Dar-

auf wird das Salz zu einer trocknen Masse, die endlich bei einer Temperatur von 240° C. schmilzt und zu vollständig wasserfreiem Salze wird. Beim Erkalten dehnt es sich aus und die flüssige Masse durchbricht die obere zuerst erstarrte Schicht. Beim Agitiren mit einem eisernen Spatel tritt die Erstarrung zu einer glänzenden asbestartigen Masse rasch ein. Durch Staubtheile ist es gemeinlich etwas grau gefärbt. Es wird zu einem groben Pulver gemacht. Die *Ph. Bor.* fordert diesen zweiten Schmelzungsakt nicht, weil sie die Gewinnung des einfachen Essigsäurehydrats nicht als Bedingung hinstellt. In der nicht geschmolzenen trocken gewordenen Salzmasse sind nämlich Stücke des Salzes vertheilt, die aus der Schmelzung im Krystallwasser herrühren und noch mehr oder weniger Wasser enthalten, aber in einer schlecht wärmeleitenden pulvrigen Masse gelagert leicht der vollständigen Entwässerung entgehen. Die letztere ist nur noch ohne Schmelzung in dem Falle zu erreichen, wenn man das krystallisirte Salz an der Luft vollständig zerfallen lässt und dann unter Erhitzen bis mehrere Grade über dem Wasserkochpunkt trocken macht. Im letzteren Falle erhält man es schön weiss. 10 Th. krystallisirtes Salz ($\text{NaO}, \bar{\text{A}} + 6\text{HO}$) geben 6 Th. trocknes Salz aus.

$$\begin{array}{ccc} \text{NaO}, \bar{\text{A}} + 6\text{HO} & \text{NaO}, \bar{\text{A}} & \\ 136 & : & 82 = 10 \text{ Th.} : x (= 6,025) \text{ Th.} \end{array}$$

Das trockne Salz soll in einen Kolben gegeben, und, nachdem der Kolben erwärmt ist, 7 Th. einer Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. allmählich aufgegossen werden. Dann wird destillirt.



Glaskolben mit Helm.

Den Kolben lassen wir nur dann als anwendbar gelten, wenn er einen kurzen Hals hat, und ihm ein gläserner Helm aufgesetzt wird. Selbst auch ein kurzhalsiger Kolben (*k*), dem mit Hülfe eines durchbohrten Stopfens ein winklig gebogenes gläsernes Abzugsrohr (*r*) aufgesetzt wird, ist ungeeignet. Die Essigsäuredämpfe erreichen bei 120° C., bei welchen der Kochpunkt der Essigsäure liegt, eine nur geringe Spannung, so dass sie nur spärlich bis in das Abzugsrohr hinaufsteigen, meist an dem senkrechten Theile (*s*) desselben sich verdichten und als Flüssigkeit in den Kolben zurücktropfen. Die Destillation wird dadurch verlangsamt und schliesslich muss die Temperatur um $10-15^{\circ}$

Den Kolben lassen wir nur dann als anwendbar gelten, wenn er einen kurzen Hals hat, und ihm ein gläserner Helm aufgesetzt wird. Selbst auch ein kurzhalsiger Kolben (*k*), dem mit Hülfe eines durchbohrten Stopfens ein winklig gebogenes gläsernes Abzugsrohr (*r*) aufgesetzt wird, ist ungeeignet. Die Essigsäuredämpfe erreichen bei 120° C., bei welchen der Kochpunkt der Essigsäure liegt, eine nur geringe Spannung, so dass sie nur spärlich bis in das Abzugsrohr hinaufsteigen, meist an dem senkrechten Theile (*s*) desselben sich verdichten und als Flüssigkeit in den Kolben zurücktropfen. Die Destillation wird dadurch verlangsamt und schliesslich muss die Temperatur um $10-15^{\circ}$



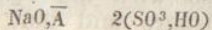
Kolben mit Kork und aufgesetztem Abzugsrohr.

erhöht werden, damit die Destillation überhaupt im Gange bleibt. Mit der Erhöhung der Destillationswärme tritt aber eine nicht gewünschte Wirkung zwischen Essigsäure und Schwefelsäure ein, und das Destillat enthält um so mehr schweflige Säure und Brenzliches.

Sollte ein Kolben dennoch als Destillationsgefäß genommen werden, so darf er nur halb gefüllt sein, weil nicht selten wegen der erhöhten Temperatur plötzlich ein blasiges Aufkochen eintritt, durch welches bei hohem Stande der Flüssigkeit diese in das gläserne Abzugsrohr hineingeschleudert wird.

Zur Destillation der Essigsäure ist nur eine Retorte und zwar eine Tubulatretorte geeignet. Nachdem das Salz hineingeschüttet, sie in ein Sandbad (auf eine $\frac{1}{4}$ zöllige Sandunterlage) gesetzt und mit einem Liebig'schen Kühler nebst Vorlage verbunden ist, wird sie angewärmt. Diese Vorsicht schreibt die *Ph. Bor.* auch für den Kolben, und zwar mit Recht vor. Wird die Schwefelsäure auf das Salz gegossen, so tritt eine ausserordentliche Temperaturerhöhung (bis 140° C.) auf. Ist die Retorte kalt, so erleidet sie in diesem Falle stellenweise einen Temperaturwechsel, der häufig ein Zerspringen oder Zerreissen des Glasgefäßes zur Folge hat. Das allmähliche Zugießen der Schwefelsäure geschieht durch einen in den Tubus der Retorte gesetzten Glastrichter mit engem Ausflussrohr. So wie die konc. Schwefelsäure mit dem Salze in Berührung kommt, findet in Folge der starken Temperaturerhöhung eine Essigsäuredampfbildung statt und während noch der Rest der Säure abfließt, ist die Destillation in vollem Gange. Nach Entfernung des Trichters schliesst man schnell den Tubus mit einem Glasstopfen und führt die Destillation unter mässiger Erwärmung so lange fort, bis das Abtropfen des Destillats zu spärlich wird oder bis 4 Th. übergegangen sind.

Zur Abscheidung der Essigsäure aus 1 Aeq. essigsaurem Natron schreibt die *Ph. Bor.* 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat vor, so dass zweifach schwefelsaures Natron im Rückstande bleibt.



$$82 : 98 = 6 \text{ Th.} : x (=7,17) \text{ Th.}$$

Dies ist auch ein richtiges und praktisches Verhältniss, bei welchem die Destillationsmasse in der Retorte flüssig wird und die Destillation leicht von Statten geht. Man gewinnt fast die ganze Essigsäure und dabei mitunter recht rein, ein Erfolg, der bei Anwendung von weniger oder gar wohl nur 1 Aeq. Schwefelsäure nicht erreicht wird. Es liegt dies in dem Bestreben der Schwefelsäure mit den Alkalien zweifachsaure Salze zu bilden.

Damit alle Feuchtigkeit aus der Destillationsmasse fern bleibe, darf nur ein richtiges einfaches Schwefelsäurehydrat ($\text{SO}^3 + \text{HO}$) zur Zersetzung des essigsauren Natrons in Anwendung kommen. Die käufliche Englische Schwefelsäure ent-

hält gemeinlich $\frac{1}{2}$ Aeq. mehr an Wasser als das einfache Hydrat. Dieses wird nach der Vorschrift der *Ph. Bor.* (siehe unter *Acidum sulphuricum crudum*) und nach der Vorschrift der *Ph. Hann.* durch Vermischen der Englischen Säure mit der rauhenden Nordhäuser dargestellt. Durchschnittlich werden auf 9 Th. Englischer Säure 5 Th. Nordhäuser nöthig sein.

Bei Anwendung einer Retorte kann es allerdings sehr leicht vorkommen, dass beim Aufgiessen der Schwefelsäure auf das trockne Salzpulver von diesem Theilchen in Folge der Heftigkeit, mit welcher sich die Essigsäure in Dampf verwandelt, in den Retortenhalß geschleudert werden, es dürfte dies aber sehr gleichgültig sein, weil in den allermeisten Fällen eine Rektifikation des Destillats nicht zu umgehen ist. Die Verfasser der *Ph. Bor.* mögen jenen erwähnten Umstand für wichtig gehalten und ihm auszuweichen dem Kolben den Vorzug gegeben haben.

Die Dämpfe des Essigsäurehydrats verdichten sich sehr leicht. Sie bedürfen keiner starken Abkühlung. Ein Kühlwasser von mittlerer Temperatur ($12-17^{\circ}$ C.) ist genügend. Ist das Wasser sehr kalt, so erstarrt die Säure an der Gefäßwandung oder in dem Kühlrohr, dasselbe verstopfend.

Das Destillat beträgt 4 Theile, was auch mit der stöchiometrischen Berechnung ziemlich übereinstimmt.

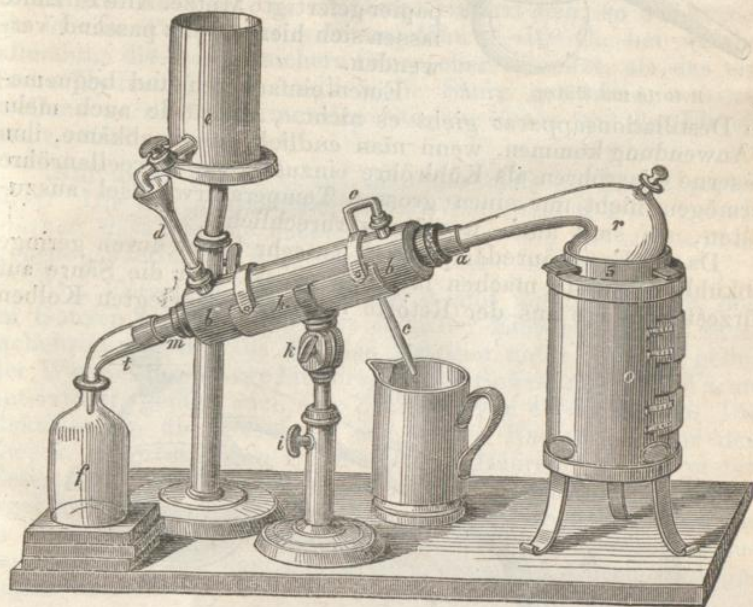
$$\begin{array}{cccc} \text{NaO.}\bar{\text{A}} & \bar{\text{A}}.\text{HO} & \text{NaO.}\bar{\text{A}} & \bar{\text{A}}.\text{HO} \\ 82 & : 60 & = 6 \text{ Th.} & : x (=4,39) \text{ Th.} \end{array}$$

Stellt man grössere Mengen der Säure dar, so ist es vortheilhaft das erste und letzte Viertel des Destillats für sich aufzufangen und wenn nöthig einer Rektifikation zu unterwerfen, da in den allermeisten Fällen das dazwischen liegende Destillat ein vorzüglich reines und meist richtiges Säurehydrat ist.

Das Destillat kann sowohl schweflige Säure wie brenzliche Stoffe, letztere aus den Elementarbestandtheilen der Essigsäure hervorgegangen, enthalten. Wird es mit Stoffen, welche Sauerstoff abgeben, geschüttelt, so wird die schweflige Säure in die schwer flüchtige Schwefelsäure und jene brenzlichen Stoffe in Essigsäure oder in weniger flüchtige Substanzen umgewandelt. Früher wendete man als Sauerstoffabgeber das Manganhyperoxyd oder das Bleihyperoxyd an, welche aber in dieser Eigenschaft durch die Chromsäure überboten werden. Die *Ph. Bor.* schreibt das zweifach chromsaure Kali vor, das der regenerirten Schwefelsäure gleichzeitig eine Base, mit der sie sich verbinden kann, darbietet. Dieses zweifach chromsaure Kali ist im Essigsäurehydrat sehr wenig löslich, es soll daher in Pulverform zugemischt werden, um die Auflöslichkeit zu unterstützen. Aus demselben Grunde findet auch ein wiederholtes Umschütteln statt. Uebrigens soll nur soviel zugesetzt werden, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Es wäre ganz richtig gewesen, hätte die Vorschrift eine gewisse Zeitlänge für die Ein-

wirkung des zweifach chromsauren Kalis auf die Flüssigkeit erwähnt. In der kalten Mischung ist diese Einwirkung eine sehr allmähliche.

Die Rektifikation geschieht ebenfalls aus der Retorte. Das erste Uebergehende soll verworfen werden. Es ist dies gemeinlich eine etwas wasserhaltige Essigsäure. Sobald aber 10 Tropfen des Destillats 1 Tropfen Citronenöl vollständig auflösen, so ist das Uebergehende von derjenigen Konzentration, die man gemeinlich von einem Essigsäurehydrat voraussetzt. Diese Probe lässt sich am bequemsten bei Anwendung eines *Liebig'schen* Kühlapparates ausführen. Die Zusammensetzung des Apparats ergibt die beistehende Abbildung.



Retorte in Verbindung mit einem *Liebig'schen* Kühler.

Die Retorte *r* ist in ein Sandbad *s* gesetzt und mündet mit ihrem Schnabel bei *a* in das porcellanene Kühlrohr *a m* des *Liebig'schen* (oder *Göttling'schen*) Kühlers. Dieses Kühlrohr ist von einem blechernen Hohlgefäß mit zwei Tubulaturen, eine für das Rohr *cc*, die andere für den Trichter *d*, umgeben. Auf das Ende des Kühlrohrs bei *m* ist ein Abflussrohr *t* aufgeschoben. Die Vorlage ist *f*. Das aus der Retorte hervorgehende Destillat wird in dem Kühlrohr *a m* abgekühlt. Das nöthige Kühlwasser kommt aus dem Gefäß *e*, fließt durch den Trichter *d* in das Blechgefäß *b b* und dann erwärmt durch das Rohr *cc* in ein untergestelltes Gefäß. Die einzige Stelle am Apparat, wo eine Lutirung nothwendig ist, befindet

sich bei *a*. Hier bei der Destillation der Essigsäure legt man nur fettlose feuchte Thierblase um die Fuge, oder man legt zwischen den Retortenschnabel und die Mündung des Kühlrohrs einen dünnen Korkring (die Peripherieschicht eines guten Korkes). Letzterer schliesst nicht nur die Fugen, er verhindert auch den Druck des Glases gegen das Porcellan. Weil ein



Retorte mit Mütze.

Theil der Essigsäuredämpfe sich schon an der Wölbung der Retorte verdichtet und in die Masse zurückfließt, so setzt man die Abkühlung durch die Luft zu verhindern über die Wölbung eine aus Pappe oder Zuckerpapier gefertigte Mütze. Alte Filzhüte lassen sich hierzu ganz passend verwenden.

Einen einfacheren und bequemeren Destillationsapparat giebt es nicht. Er würde auch mehr in Anwendung kommen, wenn man endlich davon abkäme, ihm gläserne Glasröhren als Kühlröhre einzusetzen. Porcellanröhre vermögen nicht nur einen grossen Temperaturwechsel auszuhalten, sie sind auch weniger zerbrechlich.

Da die Essigsäuredämpfe sich so sehr leicht durch geringe Abkühlung flüssig machen lassen, so lässt sich die Säure auf kürzestem Wege aus der Retorte in einen vorgelegten Kolben



Retorte mit vorgelegtem Kolben.

überdestilliren. Man hat nur darauf zu sehen, dass der Schnabel der Retorte (*r*) tief in den Kolben (*k*) hineinreicht. Liegt dann einigermaßen der Kolbenhals (bei *v*) dicht um den Retortenschnabel, so ist eine Schliessung dieser Fuge ganz unnöthig.

Kleine Mengen Essigsäure (6—10 Unz. od. 180—300 Grmm.) lassen sich über einer Weingeistlampe destilliren.

Der Arbeiter gehe möglichst vorsichtig bei der Darstellung zu Werke und hüte sich die heissen Dämpfe der Essigsäure einzuathmen, die für die Lungen sehr schädlich

sind, auch nehme er sich in Acht, damit ihm nicht von der Essigsäure auf zarte Körpertheile, wie auf die Lippen, in die Augen spritzt. Ueber die ätzende Wirkung der Essigsäure wird weiter unten Mehreres erwähnt werden.

Krystallisirte Essigsäure. Wir können heute der *Ph. Bor.* den Vorwurf machen, dass sie nicht die Darstellung einer bei 5–10° C. krystallisirenden Säure fordert, da die Darstellung derselben in der That keine besonderen Umstände macht. Man stellt die Säure in einer lose zugefropften Flasche an einen Ort von +1 bis 5° C. Temperatur. Das Essigsäurehydrat erstarrt zu einer Krystallmasse, von der die flüssig gebliebene wasserreichere Säure abgegossen werden kann. Sollte sie durch ihre ganze Masse erstarrt sein, so bringt man sie in eine Temperatur von ungefähr 8–10° C., bei welcher allmählig die wasserreichere Säure eher schmilzt, als das einfache Hydrat. Sollte endlich die Säure gar nicht erstarren wollen, so darf man nur den Stopfen lüften und die Flasche sanft rütteln.

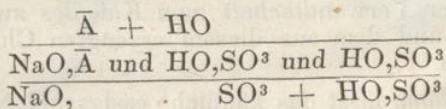
Auf diese Weise erhält man das einfache Essigsäurehydrat. Die abgegossene schwächere Säure macht man dadurch stärker, dass man sie nochmals rektificirt und das zuerst übergehende Viertel als wasserreichere Säure beseitigt.

Die Vorschrift der *Ph. Hann.* stimmt mit der der *Ph. Bor.* im Ganzen überein, sie lässt auch der Einwirkung des zweifachchromsauren Kalis auf das Destillat unter Mithilfe gelinder Wärme einige Tage hindurch Zeit. Sobald man mit Wärme unterstützt, genügt auch eine Zeitlänge von 4–5 Stunden. Die Rektifikation über trocknes essigsäures Natron hat nur den Zweck, einen etwaigen Chlorwasserstoffsäuregehalt des ersten Essigsäuredestillats zu binden, denn die aus gegenwärtiger schwefliger Säure hervorgegangene geringe Menge Schwefelsäure hat ja bereits ihrer Verwandtschaft zum Kali des zweifachchromsauren Kalis und dem aus diesem erzeugten Chromoxyd genügen können.

Die *Ph. Hann.* lässt das käufliche essigsäure Natron (Rothsalz) verwenden. Dieses enthält stets Chlornatrium, das Destillat enthält daher auch unter allen Umständen Chlorwasserstoffsäure. Durch Einwirkung des zweifach chromsauren Kalis in der Wärme wird Chlorwasserstoffsäure zersetzt und Chlor frei gemacht. Ein Theil des freien Chlors (Cl) verdrängt aber, besonders unter Einfluss von Wärme 1 Aeq. Wasserstoff (H), denselben substituierend, aus der elementaren Zusammensetzung der Essigsäure ($C^1H^3O^3 + HO$) und es wird Chloressigsäure ($C^1H^2ClO^3 + HO$) gebildet. Diese Säure unterscheidet sich in physischer Hinsicht nicht von der Essigsäure. Das aus der Essigsäure ausgetretene Aeq. Wasserstoff erzeugt mit einem anderen Theile des ihm begegnenden

freien Chlors Chlorwasserstoff (HCl), welcher in der Flüssigkeit als solcher verbleibt, wenn die Menge des gegenwärtigen zweifach chromsauren Kalis als Sauerstoffabgeber zu gering ist. In der Praxis reicht diese Theorie nicht ganz aus, denn trotz vorhandenen unzersetzten zweifach chromsauren Kalis findet sich im Destillat Chlorwasserstoffsäure (wahrscheinlich wegen der zu grossen Verdünnung). Wird diese Säure nun auch durch Rectifikation der Essigsäure über Natronacetat beseitigt, so enthält das Destillat stets kleine Mengen Chlor-essigsäure, die von Rechtswegen in die Essigsäure nicht hineingehören. Die Digestion einer chlorwasserstoffhaltigen Essigsäure mit zweifach chromsaurem Kali ist also ein Fehler an der Vorschrift der *Ph. Hann.* Da Chlornatrium und zweifach chromsaures Kali recht gut neben einander bestehen können, selbst in der Wärme, so ist es richtiger dem Destillate erst das trockne essigsaure Natron zuzusetzen, unter bisweiligem Umschütteln einen halben Tag an einem warmen Orte stehen zu lassen, dann aber erst eine so kleine Menge des zweifach chromsauren Kalis zuzufügen, bis die Essigsäure schwach gelblich gefärbt ist. Nach einigen Stunden Stehenlassen und öfterem Umschütteln wird die Säure dekantirt oder durch ein loses Asbestbüschchen gegossen und rectificirt.

Aetiologie der Darstellung der Essigsäure. Wird 1 Aeq. eines von seinem Krystallwasser befreiten essigsauren Natrons ($\text{NaO}, \bar{\text{A}}$) mit 2 Aeq. concentrirter Schwefelsäure oder dem Schwefelsäurehydrat (SO^3, HO) in gegenseitige Berührung gebracht, so verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Natron zu zweifach schwefelsaurem Natron ($\text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$) und die Essigsäure wird abgeschieden, sich bei ihrer Freiwerdung das Hydratwasser des einen Aeq. Schwefelsäurehydrats aneignend, und sie destillirt als Essigsäurehydrat ($\bar{\text{A}}, \text{HO}$) über.



Enthält das Destillat schweflige Säure (SO^2), welche bei starker Erhitzung durch Schmutztheile so wie durch die elementaren Kohlen- und Wasserstoffbestandtheile der Essigsäure aus einem Antheil der Schwefelsäure entsteht, so wird es mit zweifach chromsaurem Kali ($\text{KaO}, 2\text{CrO}^3$) geschüttelt. Die Chromsäure (CrO^3) giebt, zu Chromoxyd (Cr^2O^3) werdend, einen Theil ihres Sauerstoffs an die schweflige Säure ab, diese in Schwefelsäure (SO^3) verwandelnd, und die Schwefelsäure bildet mit dem Kali (KaO) des chromsauren Salzes und dem Chromoxyd schwefelsaure Salze.

Eigenschaften der Essigsäure. Diese ist bei mittlerer Temperatur eine klare farblose, an feuchter Luft etwas rau-

chende Flüssigkeit, die bei 8—10° C. zu einer krystallinischen strahlig blättrigen weichen Masse erstarrt. Sie ist völlig flüchtig und von sehr stechend saurem Geruche und ätzend saurem Geschmacke. Ihre Dämpfe brennen angezündet wie Weingeist. An der Luft zieht sie Wasser an. Mit Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen giebt sie klare Mischungen. Sie löst Kampher, Harze, Proteinsubstanzen, Farbstoff, Zucker etc. Ihr Kochpunkt liegt bei 120° C. Das specifische Gewicht ist 1,058—1,060. Das specifische Gew. ihrer Mischungen mit Wasser steigt nicht mit dem Säuregehalte, es nimmt mit dem Vermischen der Säure mit Wasser erst zu und dann auf Zusatz von mehr Wasser wieder ab. Wegen dieser Eigenthümlichkeit ist die Bestimmung des Säuregehaltes durch das spec. Gewicht unthunlich.

Gebrauch und Anwendung. Die Essigsäure wirkt einathmet durch die Nase als Reiz- und Erregungsmittel (Stimulans) bei Ohnmachten, Schwächezufällen, Migräne. Als Räuchermittel maskirt sie schlechte Gerüche. In diesen Fällen lässt sich auch eine schwächere Säure anwenden. Essigriechfläschchen sind Fläschchen, welche mit Essigsäure angefeuchtetes gepulvertes schwefelsaures Kali enthalten. Mit wohlriechenden flüchtigen Oelen gemischt liefert sie das *Acidum aceticum aromaticum*. Die Essigsäure wird auch als Vesicatorium benutzt, indem man ein Stück Löschpapier damit anfeuchtet und auf die Haut legt. In der Photographie wird eine völlig reine Säure viel gebraucht.

Aufbewahrung. Die Essigsäure zieht Feuchtigkeit an und ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Aus den Korben extrahirt sie den Gerbstoff. Aus diesen Gründen wird die Essigsäure in Glasflaschen mit gut schliessenden Glasstopfen an einem Orte von mittlerer Temperatur verwahrt.

Prüfung. Die kommentirten Pharmakopöen verlangen strikte das Essigsäurehydrat nicht. Der *Ph. Bor.* genügt der empirische Beweis, dass 10 Th. der Säure 1 Th. Citronenöl auflösen. Durch Zumischen von etwas Essigäther oder wasserfreiem Weingeist, Aceton, kann auch einer wasserhaltigen Säure die Eigenschaft gegeben werden, im gedachten Verhältniss Citronenöl, das auch nicht immer von gleicher Beschaffenheit im Handel angetroffen wird, aufzulösen. Die *Ph. Hann.* und *Hass.* stellen als Kriterium der richtigen Stärke ein specifisches Gewicht an, welches letztere aber auch eine Säure zeigt, die ungefähr halbsoviel Essigsäure enthält. Die Angabe der *Ph. Hass.*, dass die Säure in der Kälte (*frigore adhibito*) zu Krystallen erstarre, ist wahrlich weit gegriffen, denn ein gewöhnlicher Essig erstarrt auch in der Kälte. Die *Ph. Hann.* normirt den Erstarrungspunkt wenigstens auf +4° C. Die chemische Prüfung ist das beste Mittel den Essigsäuregehalt

zu bestimmen. 100 Th. der Säure müssen mit Wasser verdünnt 164 Th. (genau 164,16) trocknen kohlensauen Baryt lösen oder 88 Th. (genau 88,3) trocknes kohlensaures Natron neutralisiren.

Prüfung auf Reinheit. Schwefelsäure wird durch essigsäure Barytlösung, Chlorwasserstoffsäure durch verdünnte salpetersäure Silberoxydlösung entdeckt. Spuren Chlorwasserstoff kann die Säure der *Ph. Bor.* enthalten, da sie aus einem Chlornatrium-haltigen Natronacetat bereitet wird. Salpetersäure findet man, wenn man die fragliche Essigsäure nur sehr schwach mit verdünnter Indigolösung bläut und dann aufkocht. Entfärbt sich die Flüssigkeit oder wird sie gelblich, so liegt eine Verfälschung mit Salpetersäure vor. Metalloxyde, wie die von Kupfer, Blei, Zink, Eisen, können in Folge nachlässiger Darstellung gegenwärtig sein. Man neutralisirt die Säure soweit, dass sie noch schwach sauer reagirt, mit Aetzammon und setzt Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Kupfer und Blei verrathen sich durch eine dunkle Trübung, Zink durch eine weisse. Blieb die Probe erfolglos, so giebt man noch etwas Aetzammon im geringen Ueberschuss hinzu. Eine dunkle Trübung zeigt dann Eisen an. Entstand beim Hinzufügen von Schwefelwasserstoffwasser eine weisse Trübung, so rührt diese auch wohl von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff her, welche Reaktion schweflige Säure indicirt. Man vermischt eine Probe der Essigsäure mit 2—3 Volum Chlorwasser, wodurch die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt wird (Clund HO und SO^2 geben HCl und SO^3), und prüft mit Chlorbaryumlösung. Salze verschiedener Art werden angewendet, um das spec. Gewicht der Essigsäure zu vermehren. Beim Verdampfen einiger Tropfen der Säure auf einem Uhrgläschen bleiben diese Salze zurück. Brenzliche oder empyreumatische Substanzen, welchen sich auch das Aceton anreicht, findet man nach der Sättigung der mit etwas wenigem Wasser verdünnten Säure mit kohlensaurem Natron durch den Geruch und Geschmack. Enthält die Essigsäure viel Aceton, so schwimmt dasselbe in dünner Schicht auf der Saturation. Spuren Emphyreuma verrathen sich (bei Abwesenheit von schwefliger Säure) durch die Entfärbung einiger der Essigsäure zugesetzter Tropfen einer stark verdünnten übermangansäuren Kalilösung. Hatte man ein chlorfreies kohlensaures Natron zur Sättigung angewendet, und war die Essigsäure von Chlorwasserstoff frei (im andern Falle müsste sie durch Destillation über Natronacetat davon frei gemacht werden), so dampft man die Salzlösung bis zur Trockne ein und glüht im Platintiegel. Der Glührückstand mit verdünnter Salpetersäure aufgelöst, sauer gemacht und filtrirt darf durch einen Zusatz von salpetersaurer Silberoxydlösung keine Reaktion auf Chlor geben, widrigen Falls enthielt die Essigsäure Chloressigsäure.

Acidum aceticum aromaticum.

Acidum aceticum aromaticum. Aromatische Essigsäure.

Ph. Hann. *Oleum Caryophyllor. eine Drachme, Oleum Lavandulae, Oleum de Cedro, je zwei Scrupel, Oleum Bergamottae, Oleum Thymi, je einen Scrupel, Oleum Cinnamomi zehn Tropfen, Acidum aceticum eine Unze werden gemischt.*

Eine klare, anfangs wenig gefärbte Flüssigkeit, die mit der Zeit gelblich wird, von aromatischem, sehr saurem Geruch.

Die aromatische Essigsäure wird zum Riechen und Räuchern gebraucht. Die aufgeführten Oele sind in einer Säure, welche 83—85 anhydrierte Essigsäure enthält, vollständig löslich.

Acidum aceticum dilutum.

Acetum concentratum Ph. Hann., Hass., Ph. Bor. ed. VI. Acidum aceticum dilutum Ph. Bor. ed. VII. Verbünnte Essigsäure.
Concentrirter Essig.

Ph. Bor. *Zwölf Theile essigsaures Natron schütte in einen Kolben, und setze nach Hinzufügung von acht Theilen roher Schwefelsäure das Gemisch eine Nacht bei Seite. Tags darauf möge es destilliren, bis neun Theile übergegangen sind.*

Dem Destillat, wenn es entweder Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure enthält, werde etwas essigsaures Natron zugemischt, und wenn es schweflige Säure enthält, etwas zweifach chromsaures Kali hinzugegeben, und dann werde es rectificirt.

Das Destillat werde mit einer solchen Menge destillirtem Wasser verdünnt, dass ein (1) Th. hinreicht einen (1) Th. des Kali carbonicum solutum zu sättigen.

Es sei klar, farblos, frei vom Brenzlischen, von Schwefelsäure und schwefliger Säure und enthalte 29 Procent krystallisirte Essigsäure. Spec. Gew. = 1,038. Es werde in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Ph. Hann. *Sechzehn Unz. käufliches essigsaures Natron werden in einer Tubulatretorte mit neun Unz. konc. Engl. Schwefelsäure übergossen und nach Anlegung einer Vorlage aus dem Sandbade oder über freiem Feuer bis zur Trockne destillirt. Im Uebrigen wie Ph. Bor. Spec. Gew. 1,040. Ausbeute vierundzwanzig Unz. Dosis $\frac{1}{2}$ Scrupel bis $\frac{1}{2}$ Drachme.*

Ph. Hass. *Sechsenddreissig Unz. von Chlornatrium freies essigsaures Natron werden mit funfzehn Unz. Engl.*

Schwefelsäure, die vorher mit zehn Unz. Wasser verdünnt ist, gemischt in eine Tubulatretorte gebracht, welche in ein Sandbad gestellt ist. Dann lege man eine hinreichend geräumige Vorlage an. Nachdem die Kleisterluta gehörig trocken sind, mögen bei stärkerem aber gut geregeltem Feuer vierzig Unz. in die Vorlage überdestilliren, welche, wenn es nöthig ist, immer gut abgekühlt werden muss. Spec. Gew. 1,035—1,040. Eine Unz. reiche hin drei Drachmen reines trocknes kohlensaures Kali zu sättigen. Es enthalte 25 Proc. anhydrische Essigsäure.

Die Darstellung des concentrirten Essigs oder der verdünnten Essigsäure gleicht im Ganzen der des Essigsäurehydrats (vergl. *Acidum aceticum*), nur ist es hier nicht Bedingniss, ein wasserfreies Salz und ein richtiges einfaches Schwefelsäurehydrat anzuwenden, weil das Destillat wasserhaltiger sein kann und sogar noch mit Wasser verdünnt werden muss.

Die *Ph. Bor.* schreibt zur Zersetzung von 12 Th. krystall. essigsaurem Natron nur 8 Thl. Englische Schwefelsäure vor. Dies Verhältniss ist nicht das, welches dieselbe *Ph.* für Darstellung der Essigsäure vorschreibt. Dort lässt sie auf 1 Aeq. des Natronacetats ($\text{NaO}, \bar{\text{A}} + 6\text{HO}$) 2 volle Aeq. Schwefelsäurehydrat einwirken und hier bei Darstellung der verdünnten Essigsäure auf 1 Aeq. Salz nur wenig über $1\frac{2}{3}$ Aeq. Schwefelsäure. Die Formel der Englischen Schwefelsäure ist durchschnittlich $\text{SO}^3, \text{HO} + 0,4\text{HO}$, die Aeq. Zahl = 52,6.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{NaO}, \bar{\text{A}} + 6\text{HO} & 2(\text{SO}^3, \text{HO} + 0,4\text{HO}) & \text{Natronacetat} & \text{Engl. Schwefels.} \\ 136 & : & 2 \times 52,6 & = & 12 & : & x (= 9,28) \end{array}$$

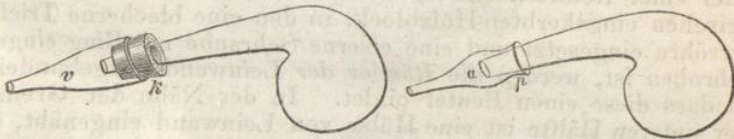
Statt 9,28 Th. Schwefelsäure sind nur 8 Th. vorgeschrieben. Diese Abweichung ist keine Inkonsequenz. Bei der Darstellung des Essigsäurehydrats musste auf die Verflüssigung der Destillationsmasse Bedacht genommen werden, um nicht nur alle Säure zu gewinnen, sondern auch um die Verflüchtigung derselben in dem Destillationsgefäss möglichst leicht zu machen. Hier bei der Destillation der wässrigen Säure ist das Krystallwasser des essigsauren Natrons die Substanz, welche mit Hilfe der Schwefelsäure die Verflüssigung des Salzes unterstützt. In der Praxis gewinnt man in der That bis auf ein unbedeutendes Minimum alle Essigsäure und bei Anwendung reiner Materialien auch eine reine Säure, die ohne Rektifikation anwendbar ist. In der Praxis ist also das von der *Ph. Bor.* vorgeschriebene Verhältniss von Natronacetat und Schwefelsäure ein ganz richtiges.

Ph. Bor. schreibt wie bei der Bereitung des Essigsäurehydrats einen Kolben als Destillationsgefäss vor. Was in dieser Beziehung oben Seite 22 gesagt ist, findet auch hier seine Anwendung. Entweder ein kurzhaulsiger Kolben mit Helm oder

besser eine Tubulatretorte. Will man eine nicht tubulirte Retorte verwenden, so rollt oder klebt man aus starkem reinem Zuckerpapier ein Rohr, das sich in den Retortenschnabel bequem hineinschieben lässt und das mit dem einen Ende bis in den Retortenbauch hineinreicht, mit dem anderen Ende etwas aus dem Retortenschnabel hervorsteht. Durch dieses Papierrohr beschickt man die Retorte, welche auf einem Strohkranz ruht, mit dem Natronacetat, jedoch mit der Vorsicht, dass man erst kleine Krystalle und dann die grösseren des Salzes sanft hinabgleiten lässt. Diese Vorsicht ist dadurch motivirt, dass grosse schwere Krystalle mit der Kraft ihres Falles die dünne Glaswandung der Retorte zertrümmern würden. Ist die nicht tubulirte Retorte auf diese Weise beschickt, so zieht man das Papierrohr heraus, setzt dafür eine nicht zu enge Glasröhre in die Retorte, auf die Glasröhre einen gläsernen



Trichter und giesst durch den Trichter behutsam die Schwefelsäure. Man vergleiche die beistehende Abbildung. Ehe man das Glasrohr wieder herauszieht, lässt man es abtropfen und zieht es so vorsichtig hoch, dass es nirgends die Wandung des Retortenschnabels berührt. Die Retorte wird nun entweder mit dem *Liebig'schen* Kühler oder direkt mit einem Kolben, dem Recipienten, in Verbindung gesetzt. Ist der Retortenschnabel zu weit, um ihn in das Kühlrohr des *Liebig'schen* Kühlers hineinschieben zu können, so versieht man ihn mit einem sogenannten Vorstoss oder einer Allonge, deren verengtes Rohr in das Kühlrohr lose eingesetzt und im vorliegenden Falle mit entfetteter feucht-



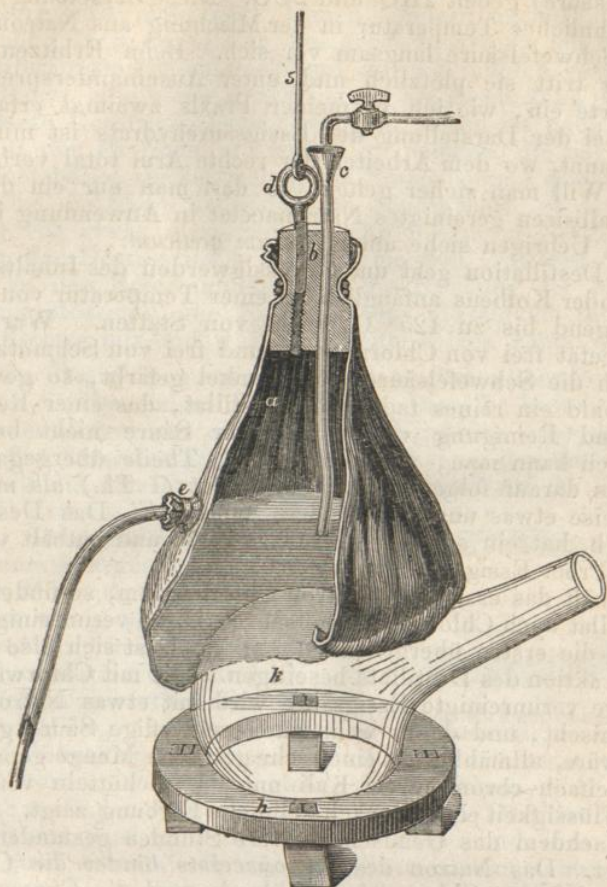
Retorten mit Vorstoss.

gemachter Blase befestigt und lutirt wird. In beistehender Figur befinden sich zwei verschiedene Vorstösse angegeben. Der Vorstoss *a* hat eine etwas erweiterte Mundöffnung. Damit nun nicht Glas gegen Glas drückt, anderer Seits der stärker erwärmte Retortenschnabel sich ausdehnend den kälteren anliegenden und der Ausdehnung nicht im gleichen Maasse folgenden Vorstoss auseinanderpresst, so wird zwischen Vorstoss und Retortenschnabel ein Reif von Fliesspapier geschoben und es kann der Hohlraum, den die Mundöffnung um den Retortenschnabel bildet, mit einem Kitt aus kleinfasrigem As-

best, weissem Bolus und Wasser ausgefüllt werden. Werden stark ätzende Flüssigkeiten, wie Salpetersäure, destillirt, so ist jener Papierring natürlich nicht am Platze. In diesem Falle werden einige lange Fasern Asbest gleichlaufend mit dem Retortenschnabel eingeschoben, dann mit einem Kitt aus Asbest, Bolus und Wasser die Ausfüllung gemacht. Damit dieser Kitt fest bleibt, legt man noch einen Kleisterverband von Zeug herum. Der Vorstoss *v* erlaubt durch seine Form den Verband mittelst eines Korkes zu machen. Natürlich ist die Verbindung dieser Art nur bei Destillationen nicht ätzender Flüssigkeiten anwendbar, wozu wir auch hier die schwächere Essigsäure rechnen können.

Legt man an die Retorte einen Kolben als Vorlage an, dann ist es gut, wenn der Retortenschnabel recht tief in den Kolben hineinreicht. Wird letzterer mit einem Netz oder Leinentuch umlegt und durch aufliessendes Wasser gut abgekühlt, so ist ein Verschliessen der Fuge gar nicht nöthig. Da die Verdeckung des Kolbens mit Netz oder Leinwand dem Arbeiter die Beobachtung des Fortganges der Destillation hindert, so ist die Anwendung eines Kühltasses weit bequemer. Ein solcher ist von langer Dauer. Er besteht aus einer sehr dicht gewebten und möglichst heiss gebrühten starken Leinwand, die, um sie für Wasser wenig durchdringlich zu machen, auf der einen (inneren) Seite mit einem aus weissem Bolus, Leimlösung und Leinöl gemachten derben Brei berieben ist. Ist die Leinwand übrigens sehr dicht gewebt, so kann letzteres sogar unterbleiben, denn hat sie sich mit Wasser vollgesogen, so lässt sie nur wenige Tropfen durch, welche sich in dem Fasse, worin der Kolben auf einem Strohkranze oder einer Retortenbank (*h*) steht, sammeln. Um einen cylindrischen eingekerbten Holzblock, in den eine blecherne Trichterröhre eingesetzt und eine eiserne Schraube mit Ring eingeschoben ist, werden die Ränder der Leinwand festgebunden, so dass diese einen Beutel bildet. In der Nähe der Grenze der unteren Hälfte ist eine Hülse von Leinwand eingenäht, in welcher sich ein Glasrohrstückchen als Halter eines Gummischlauches und mit diesem verbunden befindet. Der Strick *s* bildet einen Theil eines einfachen Flaschenzuges, wie man ihn an Hängelampen hat, so dass der Kühltass nach Belieben hochgezogen oder niedergelassen werden kann. Durch die Trichterröhre *c* lässt man das Kühlwasser einfließen, das erwärmte fliesst dann aus *e* ab. Nach dem Gebrauch öffnet man den Beutel, indem man ihn von dem Holzblocke löst und lässt ihn trocknen. Die Stellen der Leinwand, wo Näthe sind werden mit Oelfarbe dicht gemacht. Dieser Kühltass ist hier bei der Destillation der wässrigen Essigsäure recht gut angewendet.

Die *Ph. Bor.* ordnet an, dass das Gemisch des Natronace-



Kühlsack.

tats mit der Schwefelsäure eine Nacht hindurch sich überlassen bleibe. Der Zweck dieser Anordnung ist unbedingt ein guter, denn die Aufeinanderwirkung der Stoffe findet allmählich statt und die Destillation geht nachher um so bequemer vor sich. Anderer Seits weicht man mit dieser Vorsicht Explosionen aus, die nach der Mischung des rohen essigsauren Natrons mit Schwefelsäurehydrat und der sofort eingeleiteten Destillation erfolgen können, wenn nämlich, wie es mitunter vorkommt, das Natronacetat auch Ameisensaures Natron enthält. Die freigemachte Ameisensäure wird nämlich durch konc. Schwefelsäure in Wasser und Kohlenoxydgas gespalten. $\text{C}^2\text{HO}^3, \text{HO}$

3*

(Ameisensäure) geben 2HO und 2CO . Diese Zersetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur in der Mischung aus Natronacetat und Schwefelsäure langsam vor sich. Beim Erhitzen der Mischung tritt sie plötzlich und unter Auseinandersprengen der Retorte ein, wie ich in meiner Praxis zweimal erfahren habe. Bei der Darstellung des Essigsäurehydrats ist mir ein Fall bekannt, wo dem Arbeiter der rechte Arm total verbrüht wurde. Will man sicher gehen, so darf man nur ein durch Umkrystallisiren gereinigtes Natronacetat in Anwendung bringen. Im Uebrigen siehe unter *Natrum aceticum*.

Die Destillation geht unter Flüssigwerden des Inhalts der Retorte oder Kolbens anfänglich bei einer Temperatur von 105° und steigend bis zu 125° C. leicht von Statten. War das Natronacetat frei von Chlornatrium und frei von Schmutztheilen, auch die Schwefelsäure nicht dunkel gefärbt, so gewinnt man alsbald ein reines tadellooses Destillat, das einer Rektifikation und Reinigung von schweflicher Säure nicht bedarf. Vorzüglich kann man, nachdem $8-8\frac{1}{2}$ Theile übergegangen sind, das darauf folgende letzte Destillat (1 Th.) als möglicher Weise etwas unrein besonders auffangen. Das Destillat von 8 Th. hat ein spec. Gew. $1,062-1,064$ und enthält ungefähr 55 Proc. Essigsäurehydrat.

Enthält das essigsaure Natron Chlornatrium, so findet sich im Destillat auch Chlorwasserstoffsäure. Diese verunreinigt wenigstens die ersten übergehenden $\frac{2}{3}$; sie lässt sich also nicht durch Fraktion des Destillats beseitigen. Die mit Chlorwasserstoffsäure verunreinigte Essigsäure wird mit etwas Natronacetat vermischt, und dann, wenn auch schweflige Säure gegenwärtig wäre, allmählig mit einer sehr geringen Menge gepulvertem zweifach chromsaurem Kali unter Umschütteln versetzt, bis die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Färbung zeigt. Dann wird, nachdem das Gemisch mehrere Stunden gestanden hat, rektificirt. Das Natron des Natronacetats bindet die Chlorwasserstoffsäure, Chlornatrium bildend, und die Chromsäure des zweifach chromsauren Kalis giebt Sauerstoff an die schweflige Säure und verwandelt diese in Schwefelsäure. Vergl. S. 28.

Die Vorschrift der *Ph. Hann.*, welche von der so eben besprochenen nur darin abweicht, dass sie zur Zersetzung des essigsauren Natrons $1\frac{1}{2}$ Aeq. Schwefelsäure anwenden lässt und ein Stehenlassen des Gemisches nicht anordnet, macht nur wenige Bemerkungen und Anweisungen für den Laboranten nöthig. Die Vorschrift empfiehlt die Destillation aus dem Sandbade oder über freiem Feuer. Das letztere ist in soweit nicht zu verachten, als damit stets eine Feuermaterialersparniss verbunden ist, doch das Risiko, welches möglicher Weise in dem Verlust der Retorte, selbst im Verlust des Destillationsmaterials bestehen kann, ist zu wenig verlockend, um den Versuch zu machen. Probeversuche über der Weingeistflamme

stehen hierzu in keinem Verhältniss, denn die verdünnte Essigsäure wird nicht nach Unzen sondern nach Pfunden dargestellt. Man denke sich eine grössere Retorte mit 8—15 Pfd. Destillationsmasse beschickt auf einem Windofen gestellt. Ein Sandkorn, eine kleine Hervorragung am Eisen kann die schwer belastete Retorte in Gefahr bringen. Dazu ist noch die Vorschrift der *Ph. Hann.* in Betracht zu nehmen, die nur $1\frac{1}{2}$ Aeq. Schwefelsäure zur Zersetzung des Natronacetats anwendet. Ist zufällig die Säure schwächer an Säuregehalt, so ist die Bildung von etwas wasserfreiem schwefelsaurem Natron im Anfange der Destillation sehr leicht möglich. Dieses Salz setzt sich an den Retortenboden und die Kochung der Masse geschieht stossend, die Stösse in der Flüssigkeit theilen sich der Retorte mit und was dann weiter folgen kann, weiss man.

Zur Destillation aus grossen Glasgefässen über freiem Feuer gehört eine besondere Vorrichtung. Dieselbe besteht in einem eisernen Ringe, der sich auf den Windofen oder das Feuerloch fest aufsetzen lässt. Der Ring hat an der unteren Kante 3 rundliche Ausschnitte (ooo) zum Auflegen auf die 3 eisernen Topfhalter des Windofens, oder

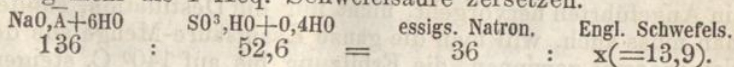
wenn diese fehlen, 3 Ansätze (aa) zum Auflegen auf den Ofenrand.

Der obere Rand des Ringes ist wenig aber gleichmässig ausgeschweift. Auf diesen Rand wird die Retorte oder der Kolben gesetzt und zwischen Ring und Glasgefäss hier und da einige Asbestfasern eingeschoben. Ferner nehme man nur solche Retorten, welche bei gleichmässig dickem, aber nicht zu dickem Boden sich bereits in mehreren Destillationsoperationen aus dem Sandbade bewährt haben und man destillire aus ihnen niemals rein wässrige Flüssigkeiten, schwach weingeistige Flüssigkeiten mit gelösten Salzen, Mischungen aus Wasser und flüchtigen Oelen, welche meist in Glasgefässen stossend kochen, auch nicht solche Flüssigkeiten, die pulvrige Substanzen absetzen. Bequem und sicher ist die Destillation aus dem Sandbade, nur Sorge man dafür, dass die Sandschicht unter dem Retortenboden nicht zu dick sei. Eine Dicke von $\frac{1}{4}$ Zoll ist mehr denn hinreichend.



Eiserner Ring als Retortenunterlage bei der Destillation über freiem Feuer.

Die Vorschrift der *Ph. Hass.* giebt uns den Beweis, wie für die Verfasser der Pharmakopöen in den deutschen Diminutivstaaten alle Kritik und anderseitige Erfahrung nutzlos ist. Die Vorschrift lässt 1 Aeq. des kryst. essigsauren Natrons mit wenig mehr als 1 Aeq. Schwefelsäure zersetzen.



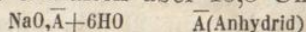
Im *Hager'schen* Kommentar zu den neuesten Pharmakopöen Nord-Deutschlands Bd. I, Seite 231 ist gesagt:

„Da die käufliche Englische Schwefelsäure nicht immer die gehörige Stärke hat, so würden also ungefähr 14½ Unz. davon genügen, die schwache Essigsäure zu verdrängen. Dies ist auch in der Praxis der Fall, selbst ist ein Ueberschuss von Natronacetat unschädlich, da die Essigsäure bei weit niedriger Temperatur überdestillirt, als das essigsaure Natron durch Hitze zersetzt wird. Die Destillation müsste aber dann aus einer metallenen Blase vorgenommen werden, weil das sich bildende einfach schwefelsaure Natron in der kochenden Flüssigkeit nur zum Theil löslich ist. Das Ungelöste scheidet sich als eine stückige Masse ab und erzeugt während der Destillation, wenn diese aus Glasgefäßen vorgenommen wird, ein ungemein heftiges den ganzen Zusammenhang des Apparats ernstlich bedrohendes Stossen, wobei die Flüssigkeit hochaufspritzt und den Retortenhals verunreinigt. Da es in diesem Falle kaum möglich wird, die Essigsäure zu $\frac{3}{4}$ ihrer Menge in einer Retorte abzudestilliren, und weil das als Rückstand verbleibende Glaubersalz keinen erheblichen Werth hat, auch die Zertrümmerung der Retorte in Aussicht steht, so dürfte der Mehraufwand von Schwefelsäure, die einen geringen Kostenpreis hat, nur lohnend sein. Ist selbst die Schwefelsäure zu schwach und hat sie z. B. ein spec. Gew. von 1,830, so bilden sich sogar bei Anwendung von 24 Unz. einige Glaubersalzstücke, welche nur wegen ihrer geringen Masse die Destillation gerade nicht erschweren.“

Die Vorschrift der *Ph. Hass.* verdankt ihr Entstehen der Furcht vor Zersetzung der Essigsäure durch freie Schwefelsäure. Diese Furcht ist aber eine ganz überflüssige und weder in der Praxis noch in der Theorie begründet. Freie Schwefelsäure und die Schwefelsäure, die noch so vielem Alkali gegenübersteht, damit das zweifachsaure Salz zu bilden, sind in ihrer Wirkung auf organische Gebilde bis zu dem Wärmegrade, unter welchem die Essigsäure überdestillirt, ganz verschieden. Wird über völlig reines krystallisirtes zweifach schwefelsaures Natron, das keine Schmutztheile enthält, Essigsäure überdestillirt, so ist das Destillat rein, weder brenzlich noch schwefelige Säure enthaltend, und der Retortenrückstand nur wenig gelblich. Ganz andere Resultate erhält man natürlich bei Rekifikation der Essigsäure über reine konc. Schwefelsäure, bei welcher das Destillat mit schwefliger Säure und Empyreuma geschwängert auftritt.

Das von der *Ph. Hass.* vorgeschriebene Verhältniss von Natronacetat und Schwefelsäure erschwert, wie aus dem vorhin Angeführten hervorgeht, nicht nur die Destillation, sondern man muss auch, will man die ganze Essigsäure-Menge aus dem Natronacetat gewinnen, die Erhitzung bis auf 140° C. steigern,

durch welche Temperatur die destruktive Wirkung der über 1 Aeq. hinausgehenden Schwefelsäure auf den Essigsäurerest eher begünstigt ist. Dass die Vorschrift die Austreibung des letzten Restes an Essigsäure will, beweist die Destillation *sub igne fortiori* und dann ein Destillat von 40 Unz. In der Praxis beträgt es jedoch kaum 39 Unz. Wie sehr die Vorschrift in ökonomischer Hinsicht unbrauchbar ist, ergibt sich aus dem Folgenden. Die als Destillat gewonnenen 40 Unzen sollen 25 Proc. Essigsäure enthalten. Im ganzen Destillat sind also 10 Unz. anhydrische Essigsäure. 36 Unz. des essigsauren Natrons enthalten aber 13,5 Unz. anhydrische Säure



$$136 : 51 = 36 \text{ Unz.: } x (=13,5) \text{ Unz.}$$

Wo sind nun die übrigen 3,5 Unz. anhydrischer Säure geblieben? Entweder im Destillationsrückstande (wie es auch wirklich der Fall ist) oder im Destillat und man vergass anzuführen, dass letztere noch so weit mit Wasser zu verdünnen, bis die geforderte Saturasionsfähigkeit erreicht ist.

Endlich eckelt die vorgeschriebene Verkleisterung der Fugen des Destillationsapparates mit Stärkekleister an. Sie ist in den Fällen, in welchen sie nicht unumgänglich nothwendig ist, nur ein Erbtheil alter längstvergessener Praxis. Hier ist diese Verkleisterung ganz überflüssig, wenn, wie schon weiter oben erwähnt wurde, der Retortenschnabel möglichst tief in den Kolben hineinreicht und die Abkühlung des Kolbens gut ausgeführt wird. Sollten übrigens von den 38—39 überdestillirenden Unzen eine, käme es hoch, auch 2 Drachmen in Folge der Nichtlutirung verloren gehen, so ist dies kein Objekt gegen einen Verlust der Retorte, die durch die eingeschlossene, bei der Erhitzung stark expandirte atmosphärische Luft der Gefahr des Zersprengtwerdens ausgesetzt wird, oder gegen die Verunreinigung des Destillats mit Kleister.

In einigen Gegenden Deutschlands kann man eine sogenannte rohe Essigsäure, welche aus den Holzeessigfabriken stammt, billig beziehen. Sie enthält durchschnittlich 45 Proc. anhydrische Essigsäure. Aus dieser käuflichen Säure lässt sich eine reine verdünnte Säure darstellen, wenn man erst je nach dem Maasse der Verunreinigung mit Chlorwasserstoffsäure $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{50}$ essigsaures Natron darin auflöst, hierauf mit $\frac{1}{300}$ zweifach chromsaurem Kali einige Tage schüttelt und macerirt, und endlich rektificirt. Diese Säure kommt nur $\frac{2}{3}$ so hoch im Preise zu stehen, wie die aus dem essigsauren Natron dargestellte.

Das eine oder das andere Destillat ist mit destillirtem Wasser zu verdünnen, um eine verdünnte Säure von einem gewissen Essigsäuregehalt darzustellen. Das Präparat der *Ph. Bor.* soll 29 Proc. Essigsäurehydrat oder 24,65 Proc. anhydrische Säure enthalten, das Präparat der anderen Pharmakopöen 25 Proc. anhydrische Säure. Die *Ph. Bor. ed. VI.* hatte auch

einen Gehalt von 25 Proc. vorgeschrieben, aber um die Sättigungsfähigkeit nach ganzen Zahlen der officinellen kohlen-sauren Kalilösung anzupassen, ist sie auf 24,65 Proc. herab-gestiegen. Die Stellung auf den vorgeschriebenen Säuregehalt geschieht in folgender Weise. Man bestimmt den Säuregehalt der zu verdünnenden Flüssigkeit und das absolute Gewicht derselben. Gesetzt der Säuregehalt beträgt 55 Proc. Essig-säurehydrat, das absolute Gewicht 48 Th. (Unz.) Um zu er-fahren, wie viel Wasser noch zuzusetzen ist, um eine Säure mit 29 Essigsäurehydrat darzustellen, geschieht folgender Ansatz:

$$29 : 55 = 48 : x (=91).$$

Die 48 Th. Flüssigkeit müssen also bis auf 91 Th. oder mit 43 Th. Wasser verdünnt werden.

Bestimmung des Säuregehalts. Wer nicht für vo-lumetrische Prüfungen ausgerüstet ist, mache sich einen Vor-rath von der einen oder der anderen der folgenden Flüssig-keiten, um zu jeder Zeit eine Prüfung auf Säuregehalt vor-nehmen zu können.

19 Drachm., 36 Gran krystallisirtes zweifach kohlen-saures Kali, das vorher zwischen Fliesspapier bei mittlerer Tempera-tur (15–20° C.) abgetrocknet ist, werden in 180 Drachm., 24 Gran destill. Wasser unter Umschütteln gelöst und in einer gut verkorkten Flasche aufbewahrt. Je 20 Gran der Lösung sättigen in 100 Gran der verdünnten Essigsäure 1 Gran anhydrische Essigsäure, oder 17 Gran der Lösung 1 Gran Essigsäurehydrat.

20 Drachm. 47 Gran durch Glühen entwässertes kohlen-saures Natron werden in 379 Drachm. 13 Gran destill. Wasser gelöst. Je 20 Gran der Lösung sättigen in 100 Gran der ver-dünnten Essigsäure 1 Gran anhydrische Essigsäure, od. 17 Gran der Lösung sättigen 1 Gran Essigsäurehydrat.

Zum vorstehenden Behufe ist reines, an der Luft vollstän-dig zerfallenes kohlen-saures Natron zu glühen, in trockner Luft erkalten zu lassen und alsbald abzuwägen.

Man wägt ungefähr 12 Drachm. einer jener Probeflüssig-keiten in ein Kölbchen, und merkt sich genau das Gesamt-gewicht von Flüssigkeit und Kölbchen. Von der Probeflüs-sigkeit setzt man nun 100 Granen der zu prüfenden Essigsäure, die sich in einem Kölbchen befinden und mit 2–3 Tropfen Lackmustinktur roth gefärbt sind, allmählich hinzu, dabei die essigsäure Flüssigkeit über einer kleinen Weingeistflamme hin und wieder erwärmend, bis die rothe Farbe in eine violette übergeht. Je 1 Skrupel der hierzu verbrauchten Probeflüssig-keit entspricht 1 Proc. wasserleerer Essigsäure.

Vorgang bei Darstellung der verdünnten Essigsäure. Der-selbe unterscheidet sich nicht von dem bei Darstellung der Essigsäure (vergl. Seite 28). $\text{NaO}, \bar{\text{A}} + 6\text{HO}$ u. $2(\text{SO}^3, \text{HO})$ geben $\bar{\text{A}}, \text{HO} + 6\text{HO}$ und $\text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$. Nach den Vorschrif-ten der kommentirten Ph. werden jedoch nicht ganz 2 Aeq.

Schwefelsäure verwendet, es enthält daher der Destillationsrückstand auch einfach schwefelsaures Natron.

Eigenschaften. Die verdünnte Essigsäure oder der concentrirte Essig ist eine farblose, stark sauer riechende, völlig flüchtige Flüssigkeit von 1,038—1,040 spec. Gew. und einem Gehalt von 24,6 Proc. (*Ph. Bor.*) oder 25 Proc. (*Ph. Hann., Hass.*) anhydrischer Essigsäure. Nach der Neutralisation mit Aetzammon wird sie durch zugesetzte Eisenchloridlösung roth gefärbt.

Gebrauch. Die verdünnte Essigsäure hat nur eine pharmaceutische Anwendung. Sie wird entweder zur Darstellung von reinem Essig (*Acetum purum*) oder von essigsauren Salzen verwendet. Im Handverkauf giebt man sie unter dem Namen Essigsäure, wenn sie als reizendes Riechmittel dienen soll.

Aufbewahrung. Die verdünnte Essigsäure ist ein haltbares Präparat, welches nur eine Glasflasche mit gutem Stopfen beansprucht.

Prüfung auf Reinheit. Fixe Salze, Zucker und ähnliche Stoffe bleiben beim Verdampfen der verdünnten Essigsäure in einem porcellanen Schälchen zurück. Schwefelsäure wird auf Zusatz von salpetersaurer Barytlösung, Chlorwasserstoff auf Zusatz von salpetersaurer Silberoxydlösung durch entstehende weisse Trübung oder einen weissen Niederschlag erkannt. Entsteht auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine weisse Trübung, so zeigt diese schweflige Säure, eine dunkelgefärbte Trübung Metalle, wie Kupfer, Blei, Zinn, an. Wird die Essigsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so ergiebt Geruch und Geschmack brenzliche Verunreinigungen zu erkennen. Giebt die neutralisirte Flüssigkeit mit Schwefelammon einen weissen oder dunklen Niederschlag oder solche Trübung, so deutet diese Reaktion auf Metalle, wie Zink, Eisen. Eine eisenhaltige Essigsäure ist nicht farblos. Empyreuma verräth sich nicht allein durch Geruch, sondern auch durch die Entfärbung, welche eintritt, wenn die mit kohlensaurem Natron neutralisirte Säure mit einigen Tropfen einer übermangansauren Kalilösung versetzt wird. Bleibt die durch diesen Zusatz entstehende Färbung, so ist auch sicher die Abwesenheit brenzlicher Produkte erwiesen. Andere Verunreinigungen, die vorkommen können, sind unter *Acidum aceticum* Seite 30 angegeben und nach den daselbst angegebenen Verfahrungsweisen aufzufinden.

Acidum arsenicosum.

AsO_3 . *Acidum arsenicosum. Arsenicum album.*

Arsenige Säure. Weißer Arsenit.

Ph. Bor. Zum medicinischen Gebrauch soll die arsenige Säure im nicht gepulverten Zustande vorrätig gehalten und angewendet werden.

Ph. Hass. Ein Präparat metallurgischer Werkstätten, dargestellt durch Sublimation arsenikalischer Mineralien, z. B. des Kobalts und Zinns, das einer zweiten Sublimation unterworfen ist.

Ph. Hann. Dosis $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$ Gran.

Aristoteles erwähnt das Schwefelarsen unter dem Namen Sandaracha und Dioskorides bediente sich schon des Namens Arsenikon. Im Jahre 1694 stellte Schröder das metallische Arsen aus weissem Arsenik dar.

Die arsenige Säure ist eine Oxydationsstufe des Arsens (As), eines in der Natur ziemlich verbreiteten Stoffes. Gediessen kommt letzteres (im Erzgebirge) in schwarzgrau angelauenen, nierenförmigen oder kugelförmigen Massen mit schaligem Bruche unter dem Namen Scherbenkobalt oder Näpfchenkobalt vor. Vererzt mit Metallen und Schwefelmetallen findet man es als Speiskobalt (CoAs), Glanzkobalt ($\text{CoAs}, \text{CoS}^2$), Arsenikkies ($\text{FeAs}, \text{FeS}^2$), Kupfernickel (Ni^2As), Rauschgelb oder Operment (AsS^3), Realgar oder Sandarach (AsS^2).

Das im Handel vorkommende metallische Arsen, Fliegenstein, Cobaltum genannt, ist entweder der natürlich vorkommende Scherbenkobalt oder es ist das aus diesem durch trockne Destillation gewonnene Praeparat in bröcklichen, aus metallisch glänzenden Krystallflittern bestehenden Stücken. Reines Arsen ist eine bleigraue metallisch glänzende Substanz von blättrig-krystallinischem Gefüge, und von 5,7 spec. Gew. Es verflüchtigt sich bei 180° , ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf hat einen eigenthümlichen Knoblauchgeruch, der durch Arsensuboxyd (AsO), das sich bei der Berührung des Dampfes mit dem Sauerstoff der Luft bildet, erzeugt werden soll.

Der weisse Arsenik ist, wie oben erwähnt, eine Verbindung des Arsens mit Sauerstoff, welche sich bildet, wenn Arsen oder arsenhaltige Erze an der Luft erhitzt oder geröstet worden. In der Natur findet man ihn als Arsenikblüthe. Der meiste Arsenik wird als Nebenprodukt beim Rösten der Kobalt- und Zinnerze gewonnen. Diese Erze müssen ohnehin davon befreit werden, um brauchbares Kobalt- und Zinnmetall zu liefern. Daher wird in den sogenannten Blaufarbenwerken neben Schmalte (einem Kobaltglase) auch arsenige Säure fabrizirt. In den sogenannten Arsenikhütten wird letztere besonders aus dem Arsenikkies dargestellt. Man verrichtet das Rösten der Arsenerze unter Umrühren in einem Reverberirofen (Windzugofen) nachdem sie vorher gepocht und gesiebt worden sind. Vom Ofen aus läuft ein gewöhnlich hölzerner Kanal oder Schornstein, Giftkanal oder Giftfang genannt, erst horizontal heraus und dann erstreckt er sich gekrümmt auf eine Länge von 60 bis 150 Ellen in die Höhe. Einige Oeffnungen dieses Giftkanals sind mit Kammern, den Giftkammern, verbunden, in welche der Dampf sich hineinzieht und daselbst als Arsenikmehl, Giftmehl, Hüttenmehl verdichtet. Dieses wird von Zeit zu Zeit herausgenommen. Zu Reichenstein in Schlesien hat man keine Giftkanäle, sondern gemauerte Gewölbe. Beim Sammeln des der Gesundheit sehr nachtheiligen Giftmehls maskiren die Arbeiter das Gesicht und besonders schützen sie Mund und Nase mit Tüchern oder feuchten Schwämmen. Trotz dieser Vorsicht unterliegen die Arbeiter dennoch einem frühen Siechthum.

Das Giftmehl ist ein Gemenge aus Arsen, arseniger Säure, Schwefelarsen, Schmutztheilen etc. Behufs seiner Reinigung wird es noch einmal sublimirt und zugleich in die glasige (amorphe) arsenige Säure verwandelt. Man bringt das Giftmehl in eiserne Kessel, welche von unten geheizt werden. Auf diese Kessel werden cylindrische Aufsätze, Trommeln, und auf diese eiserne Helme, welche durch

Abzugsröhren in besondere Condensatoren münden, aufgesetzt. Die Sublimation geschieht anfänglich bei gelindem, später stärkerm Feuer. Der in den Helmen und Trommeln sublimirte Arsenik bildet ein durchsichtiges farbloses oder schwachgelbliches Glas von 3,7 spec. Gew. Dies ist amorphe arsenige Säure. Bei längerem Aufbewahren wird diese Säure, selbst in verschlossenen Gefässen, allmählig von Aussen nach Innen undurchsichtig, porcellanartig, weiss, indem sie in den krystallinischen Zustand übergeht. Sie hat dann einen glänzenden muscheligen Bruch. Spec. Gew. 3,6. Unter Wasser und Weingeist bleibt die gläserige Säure sehr lange unverändert.

Eigenschaften. Die arsenige Säure, der weisse Arsenik (AsO_3), kommt in dem Handel vor: in Form dichter schwerer, geruchloser, weisser mehr oder weniger durchscheinender, oder auch weisser porcellanähnlicher undurchsichtiger Stücke mit muschligem Bruche. Diese ist gemeinhin reine arsenige Säure, welche allein für den medicinischen Gebrauch in Anwendung kommen darf. Der als ein weisses krystallinisches Pulver im Handel vorkommende Arsenik ist selten rein, meist mit Gyps oder Schwerspath versetzt. Die käufliche gepulverte arsenige Säure kann daher nur für die Technik und zum Vergiften des Ungeziefers gebraucht und gehalten werden. Der Geschmack ist nicht sauer, noch scharf, eher süsslich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die arsenige Säure nicht flüchtig, dieselbe verwandelt sich aber bei 200° in einen weissen geruchlosen Dampf. Bei Kondensation des Dampfes in einer Glasröhre, oder wenn die Säure aus einer wässrigen ammoniakalischen Lösung sich abscheidet, krystallisirt sie in Gestalt durchsichtiger sehr glänzender Oktaëder, die dem regulären System angehören. Da sie auch beim Rösten aus den Arsenerzen entstehend zuweilen in biegsamen perlmutterglänzenden Prismen sublimirt, so ist sie dimorph.

Auf glühende Kohlen geworfen verbreitet das durch Reduktion entstandene und sich verflüchtigende Arsenmetall einen knoblochartigen Geruch. Das verdampfende Metall nimmt wieder Sauerstoff aus der Luft auf und wird zu arseniger Säure.

Die Auflöslichkeit der arsenigen Säure ist sehr verschieden. Die amorphe oder gläserige Säure soll schwerer löslich in Wasser sein als die krystallinische oder porcellanartige. Man findet hierüber widersprechende Angaben. Jene Säure soll bei $+8^\circ \text{C}$. 55 Th., letztere 33 Th. Wasser zur Lösung erfordern. Die Lösung geht sehr langsam vor sich, wird aber durch Erwärmen befördert. In Weingeist, Aether, Chloroform ist die Säure unlöslich.

Aufbewahrung. Die arsenige Säure gehört zu den direkten Giften und soll deshalb in einem verschlossenen Schranke, abgesondert von den anderen Vorräthen, aufbewahrt werden. Der Schrank, mit der Signatur „Arsenicalia“ soll behufs der Dispensation einen porcellanen Mörser, Löffel, eine Wagschale, sämmtliche Geräthschaften mit „Arsenik“ bezeichnet, enthalten.

Die Ph. Bor. sagt: *Ad usum medicum in frustis, non pulve-*

ratum praesto sit et adhibeatur. Es ist dies jedoch nicht so genau zu nehmen und die Befugniss selbst verständlich aus den *in frustis* zu machen *in frustulis*, so wie wissenschaftlich kein Grund zu finden, durch die Praxis aber geboten ist, die arsenige Säure auch in Pulverform vorrätzig zu halten. Richtiger wäre die Anordnung gewesen: „die im Handel vorkommende gepulverte arsenige Säure darf zum medicinischen Gebrauche nicht angewendet werden.“

Das Pulvern der stückigen arsenigen Säure geschieht im reinen eisernen Mörser unter freiem Himmel. Zur Verhütung des Stäubens wird die Substanz im Mörser mit etwas alkoholisirtem Weingeist besprengt. Der Arbeiter verbindet sich Mund und Nase mit einem feuchten Tuche. Die Reinigung des Mörsers und des Siebes erfordert grosse Sorgfalt. Nach ihrer Reinigung ist es immer noch zweckmässig das Pulvern und Sieben eines Stoffes für die Veterinärpraxis, wie Bolus, Antimonium crudum, nachfolgen zu lassen. Kleine Mengen der arsenigen Säure werden im porcellanen Mörser zu Pulver zerrieben.

Dispensation. Das Recept, nach welchem eine arsenikhaltige Arznei verabreicht wird, ist als Giftschein zu behandeln. Der Patient kann nur die Kopie des Receptes beanspruchen. Das Abwägen, Zerreiben, Lösen etc. des Arsens geschieht in den eigends dazu bestimmten und mit „Arsenicum“ signirten Geräthschaften. Reiner weisser Arsenik darf nur zu technischen Zwecken dispensirt werden. Behufs der Vergiftung der kleinen Nagethiere wird er mit Ultramarin oder Kohlenpulver vermischt gegen Giftschein abgegeben.

Anwendung. Technische Anwendung findet der weisse Arsenik zur Darstellung arseniksaurer Salze, Arsenikfarben, in der Färberei, in der Glasfabrikation, etc. Er ist Bestandtheil verschiedener Medicinformen. In Gaben von $\frac{1}{25}$ — $\frac{1}{10}$ Gran od. 2—6 Milligramm findet der weisse Arsenik therapeutische Anwendung bei chronischen hartnäckigen Hautkrankheiten, Wechselfiebern, Neurosen (Nervenkrankheiten), gegen Dispepsie und veraltete Dyskrasien (Krebs, Gicht). Aeusserlich wird er in Salben, Augenwässern, Umschlägen, angewendet. Die Pferdehändler geben den Pferden Arsenik, um sie beleibter zu machen und ein glatteres glänzendes Fell zu erzeugen (Dosis täglich 3—5 Gran). In wässriger Auflösung wird es gegen Ungeziefer der grossen Hausthiere, als Fliegenwasser und zur Bereitung des Fliegenpapiers gebraucht.

Gegenmittel sind Eisenoxydhydrat (*Antidotum Fuchsii*, *Ferrum hydricum in Aqua*), Magnesiahydrat (*Lac Magnesiae*), Kalkwasser.

Prüfung auf Reinheit. Löst man 1 Th. arsenige Säure und 5—10 Th. kohlen-saures Natron in 80—100 Th. destill. Wasser unter Kochen auf, so resultirt eine klare Lösung. Bei Gegenwart von Gyps oder Schwerspath bleibt die Lösung trübe

unter Bildung eines Bodensatzes, der in Chlorwasserstoffsäure unlöslich Schwerspath, darin aber löslich kohlensaure Kalkerde, aus Gyps abgeschieden, anzeigt. Man kann auch eine erbsengrosse Menge der arsenigen Säure in einem Probircylinder verdampfen, wobei die fixen Beimischungen zurückbleiben, man hüte sich dann aber von den Dämpfen einzuathmen.

Acidum benzoicum crystallisatum.

$C^{14}H^5O^3 + HO = \overline{Bz}, HO.$ Acidum benzoicum crystallisatum.
Krystallisirte Benzoësäure.

Ph. Bor. Ein (1) Theil gebrannter Kalk wird gelöscht und mit Wasser zu einem gleichmässigen Breie gemacht mit vier (4) Theilen höchstfeingepulverter Benzoë innig gemischt, die Mischung an einem warmen Orte einige Tage bei Seite gestellt, auch öfters umgerührt. Nachdem das etwa verdampfte Wasser ersetzt ist und noch fünfzig Theile Wasser hinzugegeben sind, wird so lange gekocht, bis der dritte Theil des Wassers verdampft ist. Alsdann wird die Mischung (doch wohl die heisse?) durch einen Spitzbeutel gegossen (in manicam infundatur), und der Rückstand (quae restant) nach Zusatz von vierundzwanzig Theilen Wasser gehörig durchgekocht und wieder (doch wohl heiss?) filtrirt (filtrentur). Diese letztere Operation mit dem Rückstande geschieht noch einmal (bis et percoquantur et filtrentur). Die gesammelten filtrirten (wohl nur kolirten?) Flüssigkeiten werden bis auf vierzig Theile eingedampft, dann filtrirt und nun nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis sich keine Benzoësäure mehr abscheidet. Das Präcipitat von Benzoësäure wird in einen Spitzbeutel gebracht, mit etwas Wasser abgewaschen, ausgepresst, nun in zwanzig Theilen kochendem Wasser gelöst, mit etwas kalkfreier Knochenkohle versetzt, umgerührt, und die noch kochendheisse Lösung filtrirt. Wenn nach dem Erkaltenlassen der Lösung die in Krystallen abgeschiedene Säure von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt ist, so kann man aus letzterer übrigens noch Benzoësäure gewinnen, wenn man sie mit kohlensaurem Natron sättigt, durch Eindampfen concentrirt und daraus durch Chlorwasserstoffsäure die Benzoësäure abscheidet. Diese wird nach der vorhin angegebenen Weise gereinigt (rectificandum).

Die Benzoësäure findet sich als Hydrat fertig gebildet vorzugsweise im Benzoëharz, ferner im Drachenblut, im frischen und namentlich im gefaulten Harn. Die Hippursäure wird durch Kochen in starken Säuren oder Alkalien in Benzoësäure übergeführt.

Eine Vorschrift zur Darstellung der Benzoësäure aus dem Benzoëharz auf nassem Wege verdanken wir Scheele (1775).

Diese Vorschrift hat die *Ph. Bor.* wenig verändert wieder aufgenommen. Die Theorie der Darstellung ist, dem gepulverten Benzoëharz eine Base, hier also Kalkerde, zuzusetzen, welche sich mit der gegenwärtigen Benzoëssäure, die im Benzoëharze theils frei, theils auch in gewisser Gebundenheit an Harzkörper vorhanden ist, zu einem in Wasser löslichen benzoësauren Salze, der benzoësauren Kalkerde, verbindet. Weil das Harz die Säure einhüllt, so ist eine Digestion oder ein Kochen der Mischung mit Wasser nöthig, damit die Base mit allen Theilen der Benzoëssäuremenge in Berührung kommt. Die kolirten und gereinigten Lösungen der benzoësauren Kalkerde, durch Eindampfen eingengt, werden nochmals filtrirt. Sie enthalten nämlich Harztheile, die sich beim Kochen und Abdampfen zu braunen Tropfen vereinigen und meist auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Durch die Filtration werden diese abgesondert. Dem Filtrat, der Lösung von benzoësaurer Kalkerde (CaO, Bz), wird nun Chlorwasserstoffsäure (HCl) im geringen Ueberschuss zugesetzt. Diese Säure verbindet sich mit der Kalkerde (CaO) oder vielmehr ihr Chlor tritt mit dem Calcium, der metallischen Grundlage der Kalkerde, zu Chlorecalcium (CaCl), einem im Wasser sehr löslichen Salze, zusammen, während ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Kalkerde Wasser (HO) bildet. Die Benzoëssäure (Bz, HO) wird dabei frei und scheidet, weil sie im Wasser wenig löslich ist, in kleinen schuppenförmigen Krystallen aus. CaO, Bz und HCl geben CaCl und Bz, HO . Die gefällte Benzoëssäure enthält noch harzige färbende Theile, die theils beim Auflösen im kochenden Wasser sich abscheiden, theils von der zugemischten thierischen Kohle aufgenommen und festgehalten werden.

Die Waschwässer und die Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten die Benzoëssäure in Krystallen ausgeschieden war, enthält noch etwas von der Säure gelöst. Durch Abdampfen diese Flüssigkeiten einzuengen und dann zur Krystallisation bei Seite zu stellen geht hier nicht gut an, weil die Benzoëssäure mit dem Wasser zugleich verdampft. Desshalb sollen solche dünne Lösungen mit kohlensaurem Natron gesättigt, also benzoësaures Natron (NaO, Bz) darin erzeugt werden, dessen Lösung man ohne Verlust durch Abdampfen concentrirt, um dann daraus die Benzoëssäure durch Chlorwasserstoffsäure abzuscheiden. NaO, Bz und HCl , geben Bz, HO und NaCl .

Der Fassung der Vorschrift der *Ph. Bor.* sind einige Vorfälle zu machen. Von den Abkochungen des Benzoëharzes und des Kalkes mit Wasser ist gesagt *in manicam infundatur*, kurz darauf *et filtrentur* und davon abhängig *liquores filtrati*. Filtriren und das Koliren durch den Spitzbeutel scheinen von gleicher Bedeutung zu sein. Später bei Reinigung der Säure

wiederholen sich dieselben Worte, obgleich im allerletzten Falle eine Filtration durch Fliesspapier recht wohl angenommen werden kann und muss. Solche Unsicherheiten im Ausdruck sollten aus einer Pharmakopöe stets fern bleiben.

Das vorgeschriebene Darstellungsverfahren ist zwar ganz gut, dennoch wird es wegen seiner Umständlichkeit jeden Apotheker fern halten, die Benzoësäure selbst zu bereiten. Dieses viele Kochen, das Eindampfen, das Koliren und Filtriren kochheisser Flüssigkeiten, was zwar in dem Wortlaut der Vorschrift nicht immer hervorgehoben ist, aber wegen der schweren Löslichkeit der benzoësauren Kalkerde in Wasser nöthig wird, ist nichts weniger denn eine angenehme Arbeit. Da ferner der Harzrückstand nach diesem Verfahren werthlos wird, so ist auch in ökonomischer Hinsicht die Vorschrift keine gute. Bereits gab die V. Ausgabe der *Ph. Bor.* eine Vorschrift, nach welcher die Benzoësäure mit Hülfe von kohlensaurem Natron aus dem Benzoëharze ausgezogen wurde. Diese Vorschrift liess jedoch zu viel kohlensaures Natron zusetzen und das benzoësaure Natron mit Schwefelsäure zersetzen. Diese Fehler konnten ohne Schwierigkeit verbessert werden, und man hätte damit eine leichtere Darstellungsweise gewonnen. Während die benzoësaure Kalkerde 22 Theile Wasser von mittlerer Temperatur zur Auflösung bedarf, erfordert das benzoësaure Natron nicht volle 2 Theile Wasser. Dies ist ein wesentlicher Punkt, welcher der Extraktion mit kohlensaurem Natron das Wort redet. Ein anhaltendes Kochen des Harzes mit der kohlen-sauren Natronlösung ist nicht nothwendig. Ist das Harz frisch gepulvert oder durch ein Sieb geschlagen, so genügt eine zweitägige Digestion und am Ende derselben ein Aufkochen, um die Extraktion zu vollenden und, was die Hauptsache ist, das Harz zu einem Kuchen zusammenbacken zu lassen. Von dem Harzkuchen giesst man eine klare Salzlösung ab. Der erkaltete Harzkuchen lässt sich leicht mit einem hölzernen Spatel zerdrücken, und man kann ihn durch eine zweite und kürzere Digestion mit Wasser völlig erschöpfen. Auf diese Weise erhält man concentrirte Lösungen, aus denen durch Chlorwasserstoffsäure die Benzoësäure abgeschieden wird. Nun könnte man den Einwurf machen, dass jene Lösungen mehr Harz und andere Stoffe der Benzoë gelöst enthalten, die mit der Benzoësäure zugleich abgeschieden werden. Dieser Einwurf ist jedoch ohne Werth, weil die gedachten Beimischungen beim Auflösen der Säure und Aufkochen der Lösung ebensoweit beseitigt werden, wie dies bei Anwendung von Kalkerde stattfindet. Das rückständige Benzoëharz ist getrocknet endlich zu Räucherpräparaten noch anwendbar.

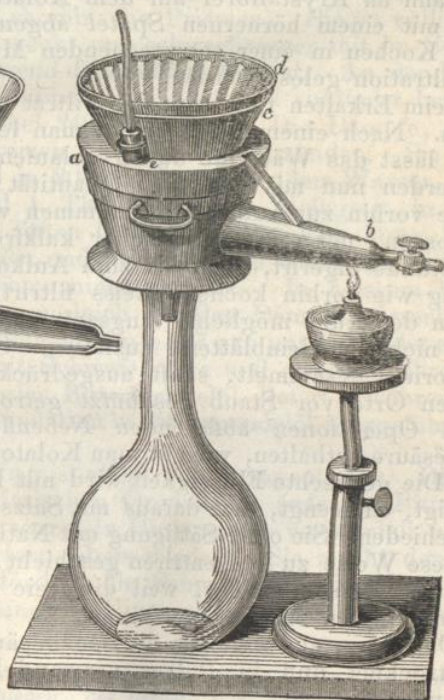
Ehe man zur Darstellung der Benzoësäure schreitet, soll man sich überzeugen, ob auch das Benzoëharz genug Benzoësäure enthält und ob diese Säure auch Benzoësäure und nicht

etwa Zimmtsäure ist. Es kommen nämlich Harzsorten als Benzoë auf den Handelsmarkt, die neben der Benzoësäure auch die der letzteren sehr ähnliche Zimmtsäure enthalten. Man schüttelt 4 Grmm. des Harzpulvers mit einer Mischung aus 12 Grmm. Wasser und 1 Grmm. Aetzammonflüssigkeit, erwärmt gelinde und filtrirt. Das kalte Filtrat versetzt man mit Salzsäure im geringen Ueberschuss, bringt das Präcipitat auf ein Filter, wäscht es mit etwas kaltem Wasser nach, presst und trocknet es nach dem Pressen zwischen Fliesspapier. Das Gewicht des trocknen Präcipitats muss ungefähr nahe den 7ten Theil des in Probe genommenen Harzes betragen. Behufs der Prüfung auf Zimmtsäure verfährt man, wie weiter unten angegeben ist.

Als beste Benzoë zur Darstellung der Säure ist die in massis zu betrachten, die Amygdaloïdsorte giebt selten eine genügende Ausbeute.

25 Th. feingepulverte und frisch durch ein Sieb geschlagene Benzoë werden in einem irdenen Topf, der im Sandbade oder im Digestorium steht und der 50 Th. warmes Wasser (von 50—60° C.) enthält, gegeben und durch Agitiren mit einem hölzernen Spatel mit dem Wasser gut gemischt. Hierauf setzt man gereinigtes krystallisirtes kohlen-saures Natron 5 Th. in 3—4 Portionen getheilt und in Pausen von einer Stunde hinzu. Findet man, dass nach einer halbtägigen Digestion eine kleine Probe beim Vermischen mit Säure nicht aufbraust, so setzt man noch $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Th. kohlen-saures Natron hinzu, bis nach seiner Auflösung und nach einigem Umrühren eine Probe der Flüssigkeit mit Salzsäure aufbraust. Dieser letztere Zusatz von Natronsalz ist nur bei Benzoësorten nöthig, welche sehr reich an Säure sind. Nach zweitägiger Digestion setzt man noch 40 Th. Wasser zu, rührt um und erhitzt, bis die Mischung einigemal aufkocht und das Harz zu einer Masse zusammenfließt. Von dieser wird die dunkelbraune Flüssigkeit durch ein Kolatorium abgegossen. Man lässt den Topf mit dem Harzkuchen erkalten, zerstampft den letzteren, übergießt ihn mit 50 Th. warmem Wasser, kocht noch einmal auf und kolirt. Beide Kolaturen werden gemischt, bis auf ungefähr 25 Theile durch Abdampfen eingeengt, und nach dem Erkalten in einem halb anzufüllenden Topf nur allmählig und unter Umrühren mit so viel roher Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt oder einige abfiltrirte Tropfen auf Zusatz der Salzsäure keine Ausscheidung von Benzoësäure angeben. 5—6 Theile der Salzsäure werden ausreichen. Nach einigem Stehen bringt man die breiige Masse auf ein Kolatorium oder in einen Spitzbeutel aus Leinwand, lässt ablaufen, spült mit 8—10 Th. recht kaltem Wasser nach und presst aus. (Abgelaufene Flüssigkeiten und Waschwasser werden aufgehoben, da sie noch etwas Benzoësäure enthalten.) Der Press-

kuchen, aus unreiner Benzoësäure bestehend, wird zerstückelt an einem lauwarmen Orte getrocknet, gewogen, dann in einem Glaskolben, der in einem Sandbade steht, mit der 22fachen Menge gewöhnlichem Wasser übergossen und einige Male aufgekocht. Dabei scheiden sich braune Harztheile ab, die in der Wärme flüssig sich theils an der Oberfläche oder am Grunde der Lösung ansammeln. Diese Lösung wird nun kochend heiss durch ein Papierfilter gegossen. Auf dem Papier bleiben die harzigen Theile zurück. Erfährt die Lösung im Filter eine Abkühlung, so findet auch eine Ausscheidung von Benzoësäure statt, so dass sich der ganze Filterraum mit einer weichen krystallinischen Masse anfüllt. Um dies zu verhüten, stellt man den Trichter in einen sogenannten Trichterwärmer. Derselbe ist ein weissblechenes ringförmiges, 15—16 Centimeter hohes Hohlgefäss *a b*, mit einer Oeffnung *e* zum Eingiessen von heissem Wasser, womit das Gefäss halb oder bis zu $\frac{3}{4}$ gefüllt wird, und einer schnabelförmigen Verlängerung *b*,



Trichterwärmer im Durchschnitt. Trichterwärmer mit eingesetztem Trichter, welche sich durch eine Weingeistflamme erhitzen lässt. Um das Gefäss läuft ein eiserner Ring mit 2 Handhaben. Die Oeffnung *e* wird mit einem Kork, dem eine offene gläserne Röhre

eingesetzt ist, geschlossen. Die innere Wand *g* des Hohlgefässes läuft nach unten ungefähr in einem Winkel von 60° konisch zu und dient als Hülse für den einzusetzenden gläsernen Trichter. Um auch grössere Trichter einzusetzen, werden passende konische Blechringe (*c c*) benutzt, die die Wärme des Hohlgefässes nach dem oberen Theil des Trichters leiten. Den Trichter deckt man mit einem Deckel oder einer Glasscheibe zu. Es ist *h* eine durchbohrte Holzscheibe, welche als Unterlage des Trichterwärmers dient, wenn derselbe auf die Mündung einer Glasflasche gesetzt wird. Wendet man diese Holzscheibe nicht an, so springt sehr häufig der Flaschenrand ab. Sie dient hier also als schlechter Wärmeleiter. Für den Fall, dass man den Trichterwärmer mit Wasserdämpfen aus dem Dampfapparat heizen will, befindet sich am Ende von *b* ein Hahn.

Wer nun nicht mit solchen Vorrichtungen versehen ist, wird besser thun ein leinenes lockeres Kolatorium auf einen Tenakel zu spannen und mit Fliesspapier zu belegen. Was sich dann an Krystallbrei auf dem Kolatorium ansetzt, kann leicht mit einem hörnernen Spatel abgenommen und wieder durch Kochen in einer entsprechenden Menge Wasser behufs der Filtration gelöst werden.

Beim Erkalten füllt sich das Filtrat mit Benzoësäure-Krystallen. Nach einem Tage bringt man letztere in ein Kolatorium, lässt das Wässrige davon ablaufen und presst sie aus. Sie werden nun mit derselben Quantität destillirtem Wasser, welche vorhin zur Auflösung genommen war, in einem Kolben übergossen, mit etwas thierischer kalkfreier Kohle gemischt, eine Stunde digerirt, dann bis zum Aufkochen erhitzt und die Lösung wie vorhin kochend heiss filtrirt. Die Kolatur lässt man in der Ruhe möglichst langsam erkalten, damit die Krystalle nicht zu kleinblättrig ausfallen. Sie werden auf einem Kolatorium gesammelt, sanft ausgedrückt und an einem lauwarmen Orte vor Staub geschützt getrocknet. Mit den bei diesen Operationen abfallenden Nebenflüssigkeiten, welche Benzoësäure enthalten, wäscht man Kolatorien und Filter warm aus. Die gemischte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingengt, und daraus mit Salzsäure die Benzoësäure abgeschieden. Sie ohne Sättigung mit Natron abzudampfen und auf diese Weise zu concentriren geschieht, wie oben schon bemerkt ist, desshalb nicht, weil die freie Benzoësäure mit den Wasserdämpfen zugleich verdampft.

Das Harz, aus welchem die Benzoësäure extrahirt ist, wird ausgetrocknet und in Pulver verwandelt zu Räucherkerzen verwendet.

Die Reinigung oder vielmehr das Entfärben der Benzoësäure bewirkt man am besten durch Aufkochen der wässrigen Lösung unter Zusatz von Salpetersäure (2 Benzoësäure, 20 Wasser, 4–5 Salpetersäure) durch Krystallisiren lassen und Ab-

waschen der Krystalle, auch wohl durch Zusatz von etwas Chlorkalk und Salzsäure, es muss aber dann im letzteren Falle die Säure sehr stark mit Wasser gewaschen werden, was wieder eine Menge verdünnter Flüssigkeiten giebt, die ein Verarbeiten auf Benzoësäure nöthig machen. Bei Behandlung mit Salpetersäure färbt sich die Lösung gelbroth, die (in Prismen) auskrystallisirte Säure zeigt sich aber nach dem Waschen mit kaltem Wasser schön weiss. Das Entfärben mit thierischer Kohle ist am zweckmässigsten. Diese Kohle wird durch Auskochen und Auswaschen des gebrannten Elfenbeins mit stark verdünnter Salzsäure und Wasser und durch Austrocknen der Kohlensubstanz dargestellt.

Die Ausbeute beträgt 10—12 Proc. des in Arbeit genommenen Benzoëharzes.

Eigenschaften. Die aus ihren wässrigen Lösungen krystallisirte Benzoësäure ist das Hydrat der Benzoësäure ($C^{14}H^5O^3 + HO$). Sie bildet fast farblose perlgänzende weiche leichte kleine Schuppen, Blättchen oder (sehr selten) Nadeln (Grundform gerade rhombische Prismen). Sie ist völlig flüchtig, geruchlos, schmeckt nur schwach sauer mit im Schlunde nachlassendem kratzend brennenden Gefühl. An der Luft ist sie unveränderlich, schmilzt bei 120° und sublimirt bei 140 — 150° *) und beginnt bei 240° zu kochen. Die Dämpfe, welche stark zum Husten reizen, lassen sich anzünden. Sie ist in 200 Th. kaltem und in 20—22 Th. kochendem Wasser, in 2— $2\frac{1}{2}$ Th. kaltem und 1 Th. kochendem Weingeist, in 25 Th. Aether und auch in fetten Oelen löslich. Von konc. Schwefelsäure wird sie gelöst und durch Wasser wieder gefällt, durch verdünnte Salpetersäure nicht zerstört. In heissem Wasser gelöst verdampft sie zugleich mit den Dämpfen derselben.

Von der ihr ähnlichen Zimmtsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie mit Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali erhitzt kein Bittermandelöl liefert, während die Zimmtsäure durch Oxydation in Bittermandelöl übergeführt werden kann.

Die Anwendung ist allein eine therapeutische. Die Benzoësäure wird im thierischen Organismus (wie das Bittermandelöl und die Zimmtsäure) in Hippursäure verwandelt und als solche durch den Harn abgeschieden. Sie macht den Harn stark sauer und befördert die Schweissabsonderung. Wenn durch die Umwandlung in Hippursäure und die Bildung an-

*) Ich hatte aus einem breiigen alkalischen Benzoëauszuge die Benzoësäure mit Schwefelsäure abgeschieden, das Gemisch über Aetzkalk trocken gemacht und in einer porcellanen Schale in ein Ofenröhr gestellt, das nie mehr als 90° C. Wärme zeigte. Als ich einen Tag später die Thür des Ofenröhrs öffnete, fand ich fast die ganze freie Benzoësäure der Schale in Form eines grossen Krystallfederbates an der Thür des Röhrs sitzend. Die Sublimation kann also auch bei 90° C. vor sich gehen.

ders löslicher Salze die nächstliegenden Bedingnisse ihrer heilkräftigen Wirkung liegen, so sind allerdings diejenigen, welche nur der sublimirten und mit Arom geschwängerten Benzoëssäure den Vorzug geben, widerlegt. Dies mag auch den Verfassern der *Ph. Bor.* ein Grund gewesen sein, die reine Säure wieder officinell zu machen.

Prüfung. Die reine Säure ist farblos. Hängen ihr einige geringe harzige Theilchen an, so hat sie einen graulichen oder graugelblichen Ton. Am Ende der Vorschrift der *Ph. Bor.* ist nicht gesagt, dass eine solche Säure zu verwerfen sei, auch wird nach der gegebenen Vorschrift die Säure stets keine gänzliche Farblosigkeit zeigen, man müsste denn eine zweimalige Digestion mit animalischer Kohle vornehmen.

Die Säure kann verunreinigt sein mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salzen dieser Säuren. Die Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure ergiebt sich, wenn die mit Salpetersäure versetzte Lösung der Benzoëssäure mit Silbernitratlösung eine weisse Trübung erzeugt, ähnlich die Schwefelsäure durch salpetersaure Barytlösung. Die Salze bleiben bei der langsam geleiteten Verflüchtigung einer Probe der Säure auf dem Platinblech zurück. Letzteres findet auch statt bei groben Verfälschungen mit Asbest, Gyps, Kreide. Entsteht bei dieser Probe ein brauner sich aufblähender, erst bei stärkerer Erhitzung verkohlender und verbrennbarer Rückstand, so deutet dieser auf Zucker oder Hippursäure. Hierbei entwickelt sich im ersteren Falle ein unverkennbarer Karamelgeruch, im letzteren ein Heugeruch, der ammoniakalisch, zuletzt blausäureähnlich wird. Der im Wasser leicht lösliche Zucker ist ohne Schwierigkeit in Substanz blozulegen. Hippursäure ist ein Benzoëssäuregespenst, das viele durch den Geruch konstatirten, wenn sie nur in das Standgefäss der Benzoëssäure hineinrochen. Reine Hippursäure ist aber ohne Geruch und nur eine unreine offenbart beim Erwärmen einen solchen nach Pferdeschweiss. Die Hippursäure bleibt zum Theil ungelöst, wenn man 1 Th. der fraglichen Benzoëssäure in 220 Th. destill. Wasser unter Umschütteln (ohne Wärmeanwendung) löst. Man bringe ferner 2 Gramm. der Benzoëssäure in ein kleines Kölbchen mit 5 Gramm. Aetzkali und einigen Tropfen Wasser, erhitze allmählig und leite die daraus sich entwickelnden Gasarten in eine verdünnte Quecksilberchloridlösung. Bei Vorhandensein der Hippursäure findet eine Entwicklung von Ammon statt, welches in jener Lösung eine weisse Trübung erzeugt. Auch kann man über der Mündung des Kölbchens ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Papier halten, das von den Ammondämpfen geschwärzt wird. Harnsäure will man auch in der käuflichen Benzoëssäure gefunden haben. Da dieselbe aber 14000 Th. Wasser zur Lösung bedarf, so dürfte sie sehr leicht zu konstatiren sein. Be-

hufs ihrer Nachweisung macht man ferner die sogenannte Murexidprobe. Man übergiesst 1 Gramm. der fraglichen Säure in einem Porcellanschälchen mit 3 Gramm. reiner Salpetersäure, dampft (in einem luftigen Raume) allmählig zur Trockne ein und überstülpt das Schälchen mit einem Glase, das innen mit Aetzammonflüssigkeit benetzt ist. Der Verdampfungsrückstand nimmt mit Ammon in Berührung eine gesättigt rothe Färbung an, die auch durch Aetzkalklösung in Purpurblau übergeht, wenn Harnsäure gegenwärtig war. Zimmtsäure wird erkannt, wenn man eine Probe der Benzoëssäure in einem Probirgläschen mit einer Lösung des übermangansauren Kalis versetzt und schüttelt, auch wohl etwas erwärmt oder wenn man der Probe einige Krystalle zweifach chromsaures Kali und concentrirte Schwefelsäure zusetzt und etwas erhitzt. Bei Gegenwart der Zimmtsäure tritt in beiden Fällen in Folge der Bildung von Bittermandelöl ein Bittermandelölgeruch auf.

Die Darstellung der Benzoëssäure aus Hippursäure, welche sich im Harn der Pflanzenfresser befindet, geschieht in der Art, dass man Pferde- oder Rinderharn (ist er sauer, so wird er durch kohlen-saures Natron bis zu einer nur schwachsauren Reaktion gebracht) bis auf ein halbes Volum abdampft, einen Tag zum Erkalten hinstellt, filtrirt, mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt und an einem kühlen Orte einen Tag bei Seite stellt. Die ab-geschiedenen Krystalle werden auf ein Filter gesammelt, abgewaschen, und noch feucht mit einem 3fachen Volum roher Salzsäure in einem Glaskolben einen Tag digerirt und dann eine Viertelstunde gekocht. Dadurch zerfällt die Hippursäure in Benzoëssäure und Glycocoll (Leimzucker)

Hippursäure

Glycocoll

Benzoëssäure

$$\text{C}^{18}\text{H}^{15}\text{NO}^3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \text{ zerfällt in } \text{C}^7\text{H}^5\text{NO}^4 \text{ und } \text{C}^{11}\text{H}^9\text{O}^3 + \text{H}_2\text{O}.$$

Man lässt erkalten und sondert nach einem Tage die Benzoëssäure durch Koliren, Ausdrücken und Auswaschen mit kaltem Wasser ab. Die gewaschene Säure wird mit einem gleichen Volum Wasser und $\frac{1}{10}$ Volum Salpetersäure einige Male aufgekocht, wieder erkalten gelassen, auf ein Kolatorium gebracht und ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren in Wasser erhält man sie rein. Nöthigen Falls benutzt man die thierische Kohle als Entfärbungsmittel. Enthielt der Harn Harnsäure, was durch die Murexidprobe erforscht wird, so sättigt man den Hippursäure-Krystallbrei zu ungefähr $\frac{1}{4}$ mit Natronlauge, verdünnt mit der nöthigen Menge heissem Wasser bis zur Auflösung und lässt erkalten. Saures harnsaures Natron scheidet als Krystallmehl aus, und wird durch Filtration gesondert, die hippursaures Natron haltige Lösung mit Salzsäure zersetzt.

Acidum benzoicum sublimatum.

Acidum benzoicum sublimatum. Flores Benzoes.

Sublimirte Benzoëssäure. Benzoëblumen.

Ph. Bor. Die Bereitung geschieht aus dem Benzoëharze durch Sublimation und zwar wird hierzu ein eiserner Tiegel angewendet, auf dessen Rand man einen Apparat von der Einrichtung aufgesetzt hat, dass die Benzoëssäure darin gut abgekühlt wird, nicht in den Tiegel zurückfallen und der Fortgang der Sublimation beobachtet werden kann.

Das Sublimat bildet weisse, später gelblich werdende, etwas durchscheinende, seidenglänzende Krystalle von angenehmem benzoëartigem Geruche.

Ph. Hass. Zwölf Unzen grob gepulverter Benzoë werden auf dem Boden eines runden flachen, 8—9 Zoll breiten und 2 Zoll hohen, eisernen Tiegels gleichmässig ausgebreitet. In Stelle des eisernen Tiegels kann auch eine flache irdene Schale mit aufrechtem Rande angewendet werden. Ueber Tiegel oder Schale wird ein lockeres Fliesspapier ausgebreitet und die Ränder desselben mit Stärkekleister an den Tiegel angeklebt. Auf den Tiegel wird nun ein spitzwinkliger Kegel oder Cylinder aus dichtem Papier und von wenig grösserem Durchmesser als der Tiegel oder die Schale aufgesetzt. Der in dieser Art zugerichtete Apparat wird auf eine eiserne Platte, die mit einer Schicht Sand bestreut ist, gestellt und dann die Sublimation durch anfangs gelindes Feuer in Gang gebracht. Das Feuer wird vorsichtig vermehrt, doch keines Falls die Erhitzung so weit getrieben, dass das Harz zersetzt wird. Bisweilen wird der auf den Tiegel gesetzte Kegel abgenommen und sein Inhalt von Krystallen, die an der Papierfläche sitzen, mit Hilfe eines Federbarts gesammelt. Nachdem die Sublimation geschehen ist, soll die Operation, die meist 4—6 Stunden dauert, beendigt werden. (Gewiss eine sehr überflüssige Bemerkung!)

Ph. Hann. giebt eine ähnliche Vorschrift, nach welcher eine Quantität von 16 Unz. grobes Benzoëpulver auf den Boden eines 2 Zoll hohen Grapen gestreut, der Grapen mit lockerem Till überspannt wird etc.

Die sublimirte Benzoësäure ist schon seit 1608 bekannt, zu welcher Zeit sie *Blaise de Vigenère* zuerst darstellte.

Diese drei Vorschriften in ihrer Fassung und ihren Details zu erörtern und zu kritisiren fehlt hier wirklich der Raum. Die Vorschrift der *Ph. Bor.* ist um so kürzer als die der *Ph. Hass.* mehr denn weitschweifig ausgefallen ist. Der Grapen der *Ph. Hann.* ist ganz etwas Neues, denn unter einem Grapen versteht man einen eisernen Topf (eigentlich mit 3 Beinen) und in einem Topf von 2 Zoll Höhe 16 Unz. Benzoëpulver unterzubringen, ist ein noch nicht gemachtes Kunststück. Weil *Mohr* in seinem Kommentar bei der Benzoësäuresublimation einen Grapen erwähnt, so glaubten die Verfasser der *Ph. Hann.* keinen Fehler zu begehen, denselben Ausdruck hier auch anzuwenden. Leute, die eine Pharmakopöe in deutscher Sprache schreiben, sollten auch mit den Begriffen deutscher Worte bekannt sein. Grapen, Topf, Tiegel, Schale sind ganz bestimmte und die Form bezeichnende Benennungen.

Die Benzoësäure ist theils frei, theils in gewisser chemischer Gebundenheit im Benzoëharze vorhanden. Durch Erhitzen des Harzes verflüchtigt sich hauptsächlich die freie Benzoësäure, die gebundene aber erst nur bei einer Temperatur, bei welcher auch die brenzliche Zersetzung des Benzoëharzes

beginnt. Daher kommt es, dass man durch Sublimation nur $\frac{1}{3}$ der im Harze wirklich befindlichen Säure gewinnt.

Die sublimirte Säure unterscheidet sich von der auf nassem Wege bereiteten durch einen äusserst geringen Gehalt eines angenehm riechenden flüchtigen Oels, welcher nach der Ansicht Einiger allein den therapeutischen Werth der Benzoësäure bedingt. Dass diese Annahme so manchen Zweifel zulässt, ergibt sich aus der auf Seite 51 unter „Anwendung“ befindlichen Bemerkung.

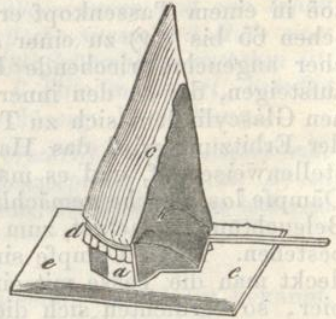
Aus ökonomischen Rücksichten ist zu empfehlen, nach Darstellung der sublimirten Benzoësäure die rückständige Harzmasse zu pulvern und daraus den Rest der Benzoësäure auf nassem Wege zu extrahiren.

Die Principien der Darstellungsweise der sublimirten Säure findet man leicht, wenn man eine Quantität zerstoßener Benzoë in einem Tassenkopf erwärmt. Das Harz schmilzt (zwischen 65 bis 75°) zu einer sehr zäh-flüssigen Masse, aus welcher angenehm riechende Benzoësäure-haltige Wasserdämpfe aufsteigen, die an den inneren Wänden eines darüber gehaltenen Glascylinders sich zu Tropfen verdichten. Mit zunehmender Erhitzung wird das Harz etwas dünnflüssiger, bläht sich stellenweise auf, und es machen sich daraus sichtbare schwere Dämpfe los, welche gemächlich aufwärts steigen und in gewisser Beleuchtung betrachtet, zum Theil aus kleinen Krystallfederchen bestehen. Diese Dämpfe sind Benzoësäure und Wasser. Bedeckt man die Tasse mit einer Scheibe von weissem Fliesspapier, so verdichten sich die Benzoësäuredämpfe theils an der unteren Seite derselben zu dünnen Krystallnadeln, theils dringen sie durch und verdichten sich an anderen darüber gehaltenen kalten Gegenständen. Wird die Erhitzung gesteigert (bis zu 130°), so schmelzen zuerst die an der inneren Tassenwandung sitzenden Säurekrystalle und fließen zurück in die Harzmasse. Dann schmelzen auch die an dem darüber gedeckten Papier sitzenden, werden flüssig und tropfen in die Harzmasse zurück, wo sie sich nur allmählig wieder, aber in heisere Dämpfe verwandeln, welche, da Papier und Tassenwandung heisser geworden sind, sich nicht mehr an diesen verdichten, sondern durch die Papierdecke hindurchsteigen, wo man sie in darüber gehaltenen Gefässen auffangen und verdichten kann. Wird die Hitze so weit (bis zu 200°) vermehrt, dass eine wenn auch nur geringe Verkohlung des Harzes stattfindet, so wird die Säure, welche sublimirt, gelb oder bräunlich und riecht brenzlich. Aus dem hier Angeführten ersieht man also: 1) dass das Gefäss, worin die Benzoë schmilzt, nicht zu hoch, und 2) dass die Scheibe, wodurch die Säuredämpfe gehen sollen, nicht dicht sein darf; 3) dass das Gefäss, in welchem man die Säuredämpfe auffängt und verdichtet, aus einer

Masse bestehe, welche das aus dem Harze besonders im Anfange verdampfende Wasser aufsaugen und wieder nach Ausen abdunsten kann, wozu sich am besten Papier eignet; 4) dass das Schmelzgefäss nicht zu stark, sondern mässig und andauernd heiss zu erhalten ist, wenn man eine lohnende Ausbeute von vorzüglicher Beschaffenheit erhalten will.

Um nun sublimirte Benzoëssäure darzustellen, nimmt man einen, gegen 8 bis 10 Zoll oder 21—26 Centimeter Durchmesser haltenden, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll oder 2,5—4 Centimeter hohen Tiegel *a*. Tiegel aus Eisenblech eignen sich wenig, weil sie eine zu starke Erhitzung trotz der grössten Vorsicht leicht zulassen. Besser sind Tiegel von Gusseisen, innen emailirt. Am besten sind porcellanene Suppenteller, Tassen oder Schüsseln. Auf dem Boden eines solchen Gefässes werden 8 bis 12 Unz. gröblich gepulverte Benzoë gleichmässig ausgebreitet.

Ueber den oberen Rand wird eine Scheibe ungeleimten lockeren dünnen Papiers angebracht, dessen Rand man an den äusseren Gefässrand mit Stärkekleister anklebt. Diese Papierscheibe bezweckt hauptsächlich ein Abhalten der Hitze in dem Tiegel von dem oberen Theile des Apparats, auch hält sie die bei grösserer Hitze entstehenden Destillationsprodukte aus dem Harze auf, dieselben aufsaugend. Dass sie das Herabfallen des Sublimats in die



Harzmasse verhindern soll, ist ganz ungereimt, denn was während der Sublimation auf die Papierscheibe niederfällt, schmilzt und zieht in das Papier hinein, und was nach dem Erkalten des Apparats niederfällt, findet im Tiegel eine glänzende glatte Harzfläche, die nicht verunreinigt. Hiernach ist die Tüllscheibe der *Ph. Hann.* nicht zweckentsprechend. Ist das Papier nicht locker genug, so durchsticht man es mehrere Male mit einer Nadel. Nun stürzt man den Papierkegel *c*, eine 20 bis 30 Zoll (50—70 Centimeter) hohe mit Stärkemehlkleister oder Gummischleim dicht gemachte Düte von einem festen starken Konzeptpapier, über den Tiegel und befestigt seinen unteren Rand durch Umbinden mit Bindfaden *d*. Benutzt man einen Teller oder Gefäss mit scharf abstehendem Rande, so ist dieses Festbinden nicht nöthig, weil durch Erwärmen das Papier sich zusammenzieht und daher den Gefässrand um so dichter und fester umschliesst. Dieser so zugerichtete Apparat wird auf die ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll dicke Eisenplatte *e*, welche mit einer $\frac{1}{4}$ Zoll dicken Lage trockenen Sandes bedeckt ist, gestellt, der Sand auch noch $\frac{3}{4}$ Zoll hoch gegen den Tiegel angehäuft, und nun die Eisenplatte über einen

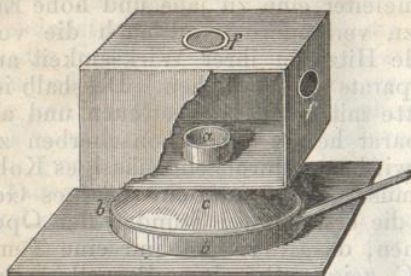
mit Kohlen geheizten Windofen gelegt. Die Sandschicht dient dazu, als ein geringer Wärmeleiter eine zu jähe und hohe Erhitzung des Benzoëharzes zu verhindern, und auch die von der Eisenplatte ausströmende Hitze in ihrer Wirksamkeit auf den papiernen Theil des Apparats zu schwächen. Desshalb ist es gut, die ganze Eisenplatte mit Sand zu bestreuen und allenfalls diesen um den Apparat herum mit Thonscherben zu bedecken. Die Eisenplatte wird nun durch ein mässiges Kohlenfeuer erhitzt, und dies muss, wenn man ein eisernes Gefäss darauf zu stehen hat, die ersten zwei Stunden der Operation so vorsichtig geschehen, dass der Sand nur eine Temperatur von ungefähr 140° C. zeigt. Bei einem Porcellanteller oder irdenen Tiegel kann die Temperatur des Sandes bis auf 150 bis 160° gehalten werden. Im ersteren Falle ist die Operation in 6 Stunden beendet und die Temperatur des Sandes kann gegen das Ende 170° erreichen, ohne eine Verkohlung des Harzes befürchten zu lassen. Bei Anwendung eines porcellanen oder irdenen Gefässes dauert die Operation 1 bis 2 Stunden länger und die Temperatur des Sandes kann gegen das Ende ohne Nachtheil bis zu 190° gesteigert werden. Ueberhaupt lässt sich die Sublimation aus einem porcellanen Gefässe mit weit mehr Gemächlichkeit und Sicherheit ausführen, als dies aus einem eisernen Geschirre je geschehen kann. Die Vorsicht gebietet einem Gefässe letzterer Art wenigstens eine $\frac{1}{4}$ zöllige Sandschicht unterzulegen. Während der Operation hat man jede Erschütterung des Apparats zu verhüten, um das Herabfallen der sublimirten Säure im Papierkegel zu vermeiden, denn diese schmilzt auf der Papierscheibe. Um für diesen Fall gesicherter zu sein, bringt man im unteren Theile des Papierkegels 2 wagerechte Gazescheiben an, welche $1\frac{1}{2}$ Zoll von einander abstehen und von denen die unterste $2\frac{1}{2}$ Zoll weit von der Papierdecke des Tiegels entfernt ist. Mit etwas Kleister lassen sie sich leicht befestigen. Nur erst nach dem völligen Erkalten wird der Apparat von seinem bisherigen Standorte genommen, unterwärts von dem ihm anhängenden Sande sorgsam befreit und nun umgekehrt, die Befestigungsschnur des Papierkegels gelöst, dieser behutsam abgenommen und mittelst einer Federfahne das Sublimat gesammelt.

Zu bemerken ist noch das von Einigen vorgeschlagene Zumischen von Sand oder gestossenem Glase zum Harze, um dieses poröser zu erhalten. Es ist dies sehr überflüssig, da das Harz in der Hitze schmilzt, der Zweck also nicht erreicht wird.

Im Obigen ist das Verfahren angegeben, um kleine Mengen sublimirte Benzoësäure darzustellen. Für grössere Mengen und eine öfters wiederholte Darstellung ist ein besonderer Apparat erforderlich und einige Vorsichtsmaassregeln, die zu erwähnen ich nicht unterlassen will.

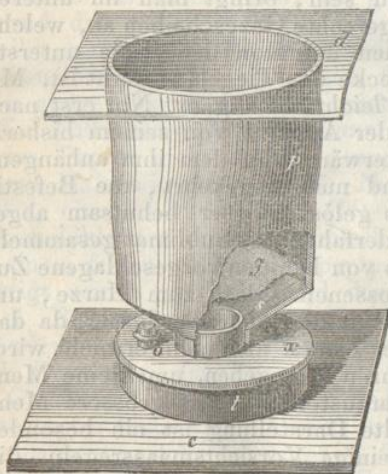
Ein von *Mohr* empfohlener Apparat besteht aus einem

eisernen Tiegel *b* (den er Sublimirgraben nennt), auf welchem ein Trichter *ca* aus Weissblech steht, dessen weite Oeffnung den Tiegel genau schliesst. Der engere nach Oben gerichtete offene Ansatz *a* des Trichters ist ungefähr 1 Zoll (2,5 Centim.) hoch und hat eine Weite von $2\frac{1}{2}$ —3 Zoll (eines Infundirbüchsenloches). Auf diesen Ansatz



Benzoësäure-Sublimirapparat nach Mohr. ist eine mit einem entsprechend grossen Loche versehene Schachtel aus Pappe oder ein hölzerner Kasten, innen mit Glanzpapier ausgeklebt, gestellt. Zum Ueberfluss haben andere diesem Apparat noch einige Fenster (*f*) eingesetzt, um den Vorgang der Sublimation von Aussen zu beobachten. An diesem Apparat ist die Höhe des Trichters das Unpraktische, welche 4mal mehr beträgt als die des Tiegels. Es findet im ersten Theile der Sublimation ein bedeutendes Ansetzen von Säurekrystallen an dem oberen Theil des Trichters statt, die im späteren Verlauf der Operation schmelzen und in die Harzmasse zurückfliessen. Das hat eine Verzögerung der Arbeit zur Folge.

Folgender Apparat eignet sich vorzüglich. Er besteht aus einem Sublimirnapf, einem gusseisernen innen emallirten niederen Kasserol von circa 6 Centim. ($2\frac{1}{4}$ Zoll) Höhe und circa 30 Centim. ($11\frac{1}{2}$ Zoll) Durchmesser. Kann man nicht ein gusseisernes Gefäss erlangen, so lässt man ein ähnliches aus starkem Eisenblech konstruiren. Auf den Napf passt genau der aus Eisenblech oder Weissblech gefertigte Deckel



Benzoësäuresublimirapparat.

x mit einer grossen und kleinen Tubusöffnung. Die grössere in der Mitte befindliche Oeffnung hat einen Durchmesser von fast 10 Centim. Die kleinere *o* von 0,75 Centim. Durchmesser ist mit einem Kork geschlossen. Auf die grosse Tubusöffnung ist ein 42—44 Centim. hoher, nach unten schwach konisch zulaufender Cylinder *p* von Pappe mit glattem weissem Papier ausgeklebt aufgesetzt. Er ist

so konstruirt, dass er mit einer unterhalb angebrachten Verengerung *s* dicht den Tubus umschliesst, wie dies die vorstehende Abbildung zeigt. Am untersten Ende und in der Mitte des Cylinders befinden sich zwei Gazescheiben (*g*) eingelegt. Diese sind durch Ankleben ihrer Ränder über Pappringe ausgespannt. Die obere Oeffnung des Cylinders ist mit einer lose aufgelegten Glasscheibe geschlossen. Die Tubusöffnung *o* hat den Zweck das Ende der Sublimationsoperation zu erkennen. Hat man den lose eingesetzten Stopfen sanft und vorsichtig abgenommen, so stülpt man ein kleines lauwarmes Glastöpfchen darüber. Wird noch Benzoëssäure sublimirt, so beschlägt das Töpfchen innerhalb mit kleinen Krystallen derselben.

Den Sublimirtiegel beschickt man bis zur Hälfte mit grobgepulverter ausgetrockneter Benzoë. Das Austrocknen ist ein ganz wesentlicher Punkt, der beim Gebrauch dieser dichten Sublimirapparate nicht umgangen werden darf. Ist die Benzoë feucht, so findet mit der anfangs verdampfenden Feuchtigkeit ein Feuchtwerden der kälteren Theile des Recipienten statt. Im Laufe der Sublimation verdichten sich die Benzoëdämpfe an dieser Feuchtigkeit, schmelzen damit und dringen in die Pappe. Das Austrocknen ist ohne besondere Umstände nach *Johannes Lehmann's* Angabe auszuführen. In einem geschlossenen Kasten wird die grobgepulverte Benzoë 3—4 Tage hindurch über einer Lage kleiner Aetzkalkstücke bewahrt. Der Erfolg ist so ausserordentlich, dass beim Erhitzen der auf diese Weise ausgetrockneten Benzoë nur unbedeutende Spuren Wasser entweichen. Die aus dem Trockenkasten genommene Benzoë muss sogleich in den vorher an einem lauen Orte getrockneten Sublimirapparat gebracht werden, im anderen Falle zieht sie sehr bald Feuchtigkeit wieder an.

Die Fuge zwischen Deckel und Sublimirtiegel wird mit etwas Mehlteig dicht gemacht.

Eigenschaften. Die officinelle sublimirte Benzoëssäure ist Benzoëssäurehydrat (Bz, HO). Sie bildet ein lockeres Haufwerk, bestehend aus mehr oder weniger langen zarten weichen biegsamen atlasglänzenden Krystallen, von schwachem sehr angenehmen vanillenartigen Geruche, der von einem den Krystallen mechanisch anhangenden flüchtigen Oele der Benzoë herrührt. Die Krystalle sind in Folge dieses Oeles nicht immer völlig farblos, zuweilen schwach gelblich gefärbt und werden unter Einfluss der Luft und des Tageslichtes gelbbraunlich, dadurch aber nicht verwerflich. Nur *Ph. Hass.* verlangt weisse Krystalle. Um ihr hierin sicher zu dienen, bleibt nichts übrig, als eine auf nassem Wege abgeschiedene Benzoëssäure (und zwar aus der ersten Krystallisation) getrocknet und mit etwas Benzoëharz vermischt bei gelinder Wärme zu sublimiren. Ich wüsste kein anderes Mittel aus einem Dilemma

herauszukommen, in welches den Apotheker die Unerfahrenheit der Verfasser einer Pharmakopöe versetzt.

Die chemischen Eigenschaften theilt die sublimirte Säure mit der auf nassem Wege abgeschiedenen. Vergl. S. 51.

Aufbewahrung und Anwendung. Die Aufbewahrung in gut verstopften Glasgefäßen an einem schattigen Orte ist bedingt durch Gehalt des Präparats an flüchtigem Oel und die Neigung des letzteren am Sonnenlicht sich etwas zu bräunen und sich von den Säurekrystallen zu sondern. Eine Säure aus ein und derselben Darstellungsoperation im Dunklen und am Tageslichte aufbewahrt verhielt sich sehr verschieden. Die am Tageslichte bewahrte war dunkler an Farbe geworden und die innere Wandung des Gefäßes mit braunen Oeltröpfchen besetzt. Die Anwendung ist dieselbe, wie die des *Acidum benzoicum crystallisatum*.

Die Prüfung auf Reinheit geschieht hier wie bei *Acid. benz. crystallisatum* und ist noch folgende Probe eine unerlässliche. Eine kleine Portion in einem kurzen Probirgläschen erwärmt, soll einen angenehmen vanillenartigen Geruch, nicht aber einen brenzlichen ausduften. Dieser Geruch ist auch an der nicht erwärmten Säure bemerkbar, beim Erwärmen tritt er aber erkennbarer hervor. Eine mit etwas Benzoecharz sublimirte Säure zeigt in dem Standgefäße eingeschlossen denselben Geruch und um so eher, wenn nur wenige der aus dem Harze sublimirten Säurekrystalle dazu gemischt sind, oder wenn in dem Gefäße vordem letzteres Präparat aufbewahrt war.

Acidum boricum.

$\text{BO}^3 + 3\text{HO}$. Acidum boricum s. boracicum. Sal sedativum Hombërgi. Borsäure. Borarsäure.

Ph. Hann. Vier Th. gepulverter Borax werden in zehn Th. kochend heissem Wasser gelöst, filtrirt und mit drei Th. reiner Chlorwasserstoffsäure versetzt. Nach 24stündigem Stehen trennt man die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge, welche letztere durch Abdampfen und Beiseitesetzen noch schuppige Krystalle absondert. Die mit Wasser abgewaschenen Krystalle werden zwischen Fliesspapier getrocknet. Ausbeute $1\frac{1}{2}$ Theil. Dosis 5—15 Gran.

Hombërg erhielt 1702 Borsäure, als er ein Gemisch aus Borax, Eisenvitriol und Wasser destillirte, doch Geoffroy d. Jüng. schied die Borsäure zuerst aus dem Borax mittelst Schwefelsäure ab.

Die Borsäure ist ein Bestandtheil mehrerer Fossilien, wie des Boracits ($3\text{MgO}, 4\text{BO}^3$), des Datoliths ($3\text{CaO}, 4\text{SiO}^3 + 3[\text{CaO}, \text{BO}^3] + 3\text{HO}$), des Danburits, Botryoliths etc. Die in der Nähe von Siena bei Sasso gegrabene Borsäure heisst Sas-

solin. In der Maremma im Toscanischen entströmen aus Erdspalten dicke weisse kochendheisse Dämpfe (*suffioni*) mit Borsäure geschwängert.

Der grösste Theil der im Handel vorkommenden Borsäure wird aus den vorerwähnten Sufflonis gewonnen. Ueber diesen Dampfquellen sind steinerne Bassins gebaut, so dass die 100—140° heissen Dämpfe in die Böden der Bassins direkt eintreten und von dem darin befindlichen Wasser verdichtet werden. Das mit Borsäure gesättigte Wasser befreit man durch Absetzenlassen von dem Schlamme, welchen die Sufflonis mit sich führen und dampft dann die Lösungen in bleernen terrassenförmig aufgestellten Pfannen, die durch die Hitze der Sufflonis geheizt werden, ein, lässt die Säure herauskrystallisiren etc. Diese rohe Borsäure enthält gegen 20 Proc. fremdartige Stoffe. Sie wird meist auf Borax verarbeitet. In der Republik Ecuador (Südamerika) wird die Borsäure aus einem Fossil, das aus borsäurem Natron und borsaurer Kalkerde besteht, abgeschieden und in den Handel gebracht, oder das Fossil selbst auf Borax verarbeitet.

Zur Darstellung der reinen Borsäure, die jetzt ein obsoletes Medikament ist, giebt die *Ph. Hann.* eine ganz vorzügliche Vorschrift. Die Verwendung des gepulverten Borax hat keinen besonderen Zweck. In einen blanken eisernen Kessel bringt man 10 Th. destill. Wasser, giebt 4 Th. Borax in Krystallen hinzu und filtrirt die kochend heisse Lösung durch Fliesspapier, das man über ein leinenes Kolatorium gebreitet hat, wäscht dieses mit etwas kochendem Wasser nach und fällt alsbald die Borsäure durch Zusatz von 3 Th. der officinellen Chlorwasserstoffsäure. Nach dem völligen Erkalten wird die Flüssigkeit von der Borsäure abkolirt, in einem porcellanen oder irdenen Gefässe auf die Hälfte eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die sämtlichen Borsäurekrystalle löst man nun nach dem Abwaschen noch feucht in 5 Th. kochendem Wasser und stellt zur Krystallisation bei Seite. Die in einem leinenen Kolatorium gesammelten Krystalle werden ausgedrückt und über Fliesspapier ausgebreitet an einem nur lauwarmen Orte getrocknet.

Theorie der Darstellung. Borax ist ein Salz das aus 1 Aeq. Natron (Natriumoxyd) und 2 Aeq. Borsäure nebst 10 Aeq. Krystallwasser besteht. Die Formel ist $\text{NaO}, 2\text{BO}^3 + 10\text{HO}$. Dieses Salz wird in seiner Lösung durch 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure (HCl) zersetzt. Es werden dadurch 2 Aeq. Borsäure ($\text{BO}^3 + 3\text{HO}$) freigemacht und abgeschieden, und 1 Aeq. Chlornatrium gebildet in dem sich das Natrium des Natrons mit dem Chlor zu Chlornatrium vereinigt, der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure aber mit dem Sauerstoff des Natrons zu Wasser zusammen tritt.

$\text{NaO}, 2\text{BO}^3$ und HCl geben 2BO^3 und NaCl und HO . Die herauskrystallisirende Borsäure enthält 1 Aeq. Hydratwasser oder basisches Wasser und 2 Aeq. Krystallwasser, ihre Formel kann daher auch $\text{HO}, \text{BO}^3 + 2\text{HO}$ oder $\text{BO}^3, \text{HO} + 2\text{HO}$ geschrieben werden.

Eigenschaften. Die officinelle Borsäure bildet schuppenförmige weisse seidenglänzende etwas durchsichtige trockne

Krystalle ohne Geruch, mit kaum merklich saurem Geschmacke. Sie bräunt Kurkumapapier wie die Laugen und färbt die Lackmuslösung dunkelroth wie die Kohlensäure, während andere Säuren bekanntlich Lackmus hellroth verändern. In 20 bis 24 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich, gebraucht sie bei 75° fast 6 Th. Wasser, bei 100° nur 3 Th., um gelöst zu werden. Sie ist in 6 Th. Weingeist löslich, welche Lösung mit grüner Flamme brennt. Diese Erscheinung ist eine charakteristische Eigenschaft der Borsäure. Eine Eigenthümlichkeit dieser Säure ist ferner, dass sie im wasserfreien Zustande feuerbeständig ist, und dass sie dagegen im wasserhaltigen sich mit den Dämpfen des Auflösungsmittels verflüchtigt. An der Luft verliert sie etwas Wasser, sie verwittert. Durch Erhitzen bis zu 100° verliert sie gerade die Hälfte ihres Krystallwassers, bis zum Schmelzen erhitzt wird sie wasserleer und bildet ein farbloses Glas, welches durch Anziehen von Wasser aus der atmosphärischen Luft undurchsichtig wird.

Prüfung. Verunreinigungen der Borsäure können von den Fällungsmitteln herrühren, welche durch Auswaschen nicht hinreichend entfernt sind. Schwefelsäure wird durch Chlorbaryum, Chlorwasserstoff durch salpetersaures Silberoxyd entdeckt. Andere Verunreinigungen, wie fixe Salze, bleiben auch wohl beim Auflösen der Säure in absolutem Weingeist zurück. Die der Borsäure anhaftende Schwefelsäure ist durch Waschen mit Wasser oder Umkrystallisiren nicht zu beseitigen, wohl aber durch Glühen.

Anwendung. Homberg wendete die Borsäure bei Delirien in fieberhaften Krankheiten, Krämpfen und anderen Nervenleiden als beruhigendes Mittel (Sedativum) an. In der Technik findet sie bei der Darstellung des Flintglases, beim Giessen des Eisens, zu Emailleflüssen, zum Färben des Goldes, auch zum Tränken der Dochte behufs Erzeugung einer grünen Flamme Anwendung.

Acidum citricum.

Acidum citricum. Citronensäure.

Ph. Hass. Ein Präparat chemischer Fabriken, gewonnen aus citronensaurer Kalkerde und Schwefelsäure.

Ph. Hann.

Die Citronensäure ist ein häufiger Bestandtheil säuerlicher Früchte. Sie findet sich in dem Saft der Citronen und der übrigen Aurantienfrüchte, in den Johannisbeeren, Preiselbeeren, Heidelbeeren, Himbeeren, Tamarinden, Runkelrüben etc. theils frei, theils an Basen gebunden in Gesellschaft mit anderen Pflanzensäuren.

Die Citronensäure wird fabrikmässig aus dem Saft der Citronen, besonders

der schlechteren Sorten dargestellt. Der ausgepresste Citronensaft wird mit Eiweiss geklärt, um die schleimigen Stoffe desselben zu beseitigen und zuerst mit kohlensaurer Kalkerde, zuletzt mit Kalkmilch gesättigt. Beim Kochen der Flüssigkeit scheidet sich die citronensaure Kalkerde fast vollständig ab. Diese Salzverbindung besitzt nämlich die Eigenthümlichkeit, in heissem Wasser schwerer löslich zu sein, als in kaltem. Die citronensaure Kalkerde wird aus der kochenden Flüssigkeit abgesondert und mit verdünnter Schwefelsäure in einem solchen Verhältnisse zersetzt, dass unter Freiwerden der Citronensäure sich schwefelsaure Kalkerde bildet, und etwas Schwefelsäure noch im geringen Ueberschuss ist. Die Citronensäure bleibt in Lösung, die schwefelsaure Kalkerde scheidet sich als ein sehr schwerlösliches Salz ab und wird durch Filtration getrennt. Die Citronensäurelösung bis zur Syrupsdicke abgedampft lässt beim Erkalten die Citronensäure in grossen, etwas gelbgefärbten Krystallen anschliessen. Die Krystallisation wird durch den kleinen Schwefelsäureüberschuss begünstigt, bei Gegenwart von citronensaurer Kalkerde dagegen sehr erschwert. Durch Umkrystallisiren wird die Säure gereinigt.

Den Saft von angefaulten Citronen lässt man, ehe er auf Citronensäure verarbeitet wird, die weinige Gährung durchlaufen.

Eigenschaften. Die officinelle Citronensäure bildet farblose rhombische Krystalle von angenehm stark saurem Geschmack, die an der Luft ziemlich beständig sind, und mit der Länge der Zeit nur oberflächlich, in der Wärme aber schneller verwittern. Sie sind in 3 Th. kaltem und $\frac{1}{2}$ Th. heissem Wasser, so wie auch in Weingeist und Aether löslich. Die wässrige Lösung schimmelt beim Aufbewahren und geht in Essigsäure über.

Die Citronensäure krystallisirt nach Umständen mit verschiedenen Mengen Krystallwasser. Aus der bei 100° C. gesättigten Lösung krystallisirt enthält sie 1 Aeq. Krystallwasser ($=C^{12}H^{50}O^{11},3HO+HO$ oder $\overline{C}i,3HO+HO$). Unter freiwilliger Verdunstung ihrer Lösung krystallisirt nimmt sie noch ein Aeq. Krystallwasser auf. Jene erstere Säure ist die officinelle. Verdampft man ihre Lösung soweit, dass diese sich mit einer starken Krystallkruste bedeckt, so besteht diese aus krystallwasserfreien Krystallen, die also Citronensäurehydrat ($\overline{C}i+3HO$) sind. Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure, d. h. sie verbindet sich mit 3 Aeq. Basis, sei diese eine fixe oder basisches Wasser. Bei der Zersetzung durch Hitze hinterlässt sie Aconitsäure (Equisetsäure), die bei weiterer Erhitzung Itaconsäure und Citraconsäure ausgiebt.

Anwendung. Die Citronensäure ist ein kühlendes und antiscorbutisches Mittel. Hauptsächlich findet sie Anwendung zur Bereitung von Limonaden, Brausetränken, Surationen, zur Darstellung citronensaurer Salze, in der Technik zum Fleckenausschaffen, in der Färberei und Kattundruckerei.

Prüfung. Die Citronensäure des Handels ist nicht selten unrein, sehr häufig auch mit anderen organischen Säuren verfälscht. In Betreff dieses letzteren Umstandes darf man nicht einzelne Krystalle der Säure untersuchen, sondern man nimmt eine Anzahl kleiner und einige grössere Krystalle, zerkleinert sie im porcellanenen Mörser und mischt. Es ist diese Vorsicht um so nöthiger, als man schwerlich die Citronensäure mit den fremden organischen Säuren zusammen krystallisiren lässt, sondern die Krystalle der letzteren den Citronensäurekrystallen untermischt. Aus sorgloser und fahrlässiger Bereitung kann die Citronensäure verunreinigt sein mit Schwe-

felsäure, Kalkerde, Blei, Kupfer. Verfälscht findet man sie mit Weinsäure, Oxalsäure, Gyps, Salzkristallen verschiedener Art.

Man macht 2 Auflösungen der Citronensäureprobe. Eine ungefähr in 10 Th. destill. Wasser und die andere in 6 Th. höchstrectif. Weingeist. Beide Lösungen müssen klar ausfallen. In der wässrigen Lösung zeigt Chlorbaryumlösung durch eine weisse Trübung Schwefelsäure, oxalsäure Ammonlösung Kalkerde, Chlorcalciumlösung Oxalsäure, Schwefelwasserstoffwasser durch eine dunkle Färbung oder Fällung Blei oder Kupfer, Kaliumeisencyanurlösung durch eine rothbraune Färbung oder Fällung Kupfer. Beim Vermischen der wässrigen Lösung mit soviel Kalkwasser, dass dieses im Ueberschuss verbleibt und die Mischung also noch alkalisch reagirt, entsteht bei Gegenwart der Weinsäure (und Abwesenheit der Oxalsäure) eine Trübung von entstandener weinsäurer Kalkerde. Ist die Verfälschung mit Weinsäure im grösseren Maasse ausgeführt, so mischt man 2 Th. der wässrigen mit 1 Th. der weingeistigen Citronensäurelösung und versetzt die Mischung mit etwas essigsaurer Kalilösung. Bei Gegenwart der Weinsäure scheidet sich ein farbloser Niederschlag von Kalibitartrat ab. Vermischt man 80 Tropfen der wässrigen Säurelösung mit 4—5 Tropfen einer concentrirten Lösung des zweifach chromsauren Kalis und kocht mehrere Minuten, so geht bei Gegenwart von Weinsäure die goldgelbe Flüssigkeit ins Violettblaue über, welche Färbung durch einige Tropfen gelösten Aetzkalis in Hellgrün umgeändert wird. Uebergiesst man ein Gemenge von Krystallen der Citronensäure und Weinsäure auf einer flachen Glasschale mit einer Schicht verdünnter Aetzkallilösung, so werden die Weinsäurekrystalle undurchsichtig und weiss und zerfallen zu kleinen Weinsteinkrystallen, während die Citronensäurekrystalle unverändert und klar bleiben. Die Krystalle fremder Salze werden theils beim Lösen der Citronensäure in Wasser und Weingeist zurückbleiben, theils beim Einäschern auf Platinblech einen Aschenrückstand lassen.

Acidum hydrochloratum.

Acidum hydrochloratum purum *Ph. Hann., Hass.* Acidum hydrochloratum purum concentratum *Ph. Hann.* Acidum hydrochloricum purum. Acidum muriaticum purum. Spiritus Salis acidus. Reine Chlornwasserstoffsäure. Hydrochloresäure.
Reine Salzsäure.

Ph. Bor. Fünf Theile Chlornatrium werden in einen Kolben geschüttet und dieser mit einem zweimal durchbohrten Stopfen, der entweder aus Kork oder aus Kautschuk besteht, und mit dem oberen Theile eines Kautschuksäckchens geschlos-

sen. In die eine Bohröffnung des Stopfens wird eine Sicherheitsröhre, in die andere ein zweimal gekrümmtes starkes und nicht zu enges Glasrohr luftdicht (ita adaptetur, ut aer intrare non possit) eingesetzt. Der eine Schenkel dieses Glasrohrs soll soweit in ein Glasgefäß hineinragen, dass er in das Wasser, womit das Glasgefäß beschickt ist, nur wenig eintaucht. Dieses Glasgefäß, welches zehn Theile Wasser fassen kann, soll sieben und einen halben Theil destillirtes Wasser enthalten. Durch jene Sicherheitsröhre werden neun Theile rohe Schwefelsäure, die mit einem Theil Wasser zuvor verdünnt sind, eingegossen. Man lässt eine Nacht hindurch die Schwefelsäure auf das Chlornatrium einwirken, den darauf folgenden Tag wird aber der Kolben erhitzt und damit so lange fortgefahren, bis die Masse im Kolben flüssig ist und noch Chlorwasserstoff entwickelt wird. Das als Vorlage dienende Glasgefäß muss gut abgekühlt werden. Die gewonnene Säure wird bis zu einem spec. Gew. von 1,124, oder bis auf einen Gehalt von 25 Proc. wasserleerer Säure verdünnt.

Ph. Hass. Dreissig Theile bei gelinder Wärme decrepitirtes Chlornatrium werden in einen genügend geräumigen Glaskolben gegeben und mit fünfzig Theilen Englischer Schwefelsäure, welche vorher mit neun Theilen Wasser verdünnt sind, übergossen. Nachdem der Kolben in ein Sandbad gestellt ist, setzt man in den Hals einer Gummiblase den kürzeren Schenkel einer zweimal gekrümmten Glasröhre und befestigt diese mit Bindfaden. Jene Gummiblase wird vorher in warmem Wasser weichgemacht und nachdem man aus ihrem Boden ein Stück in Grösse eines Thalers ausgeschnitten hat, noch im warmen und weichen Zustande auf der Oeffnung des Kolbens befestigt. Der längere Schenkel jener Glasröhre reicht bis auf den Boden einer als Mittelflasche dienenden, dreihalsigen Flasche, deren Rauminhalt dem Volum von 20 Th. Wasser entspricht. Diese Flasche ist mit einer geraden, fast ihren Boden berührenden, offenen Glasröhre versehen, und ihr dritter Hals ist durch eine dritte hinreichend gekrümmte Röhre mit einer Vorlage, welche 40 Th. Wasser fassen kann, in der Art verbunden, dass die Oeffnung der Röhre wenig in das Wasser der Vorlage eintaucht. Die Mittelflasche soll mit vier Theilen Wasser, die Vorlage aber mit dreissig Theilen destillirtem Wasser beschickt werden. Nach Lutirung der Fugen geschieht bei allmählig vermehrtem Feuer und bei guter Abkühlung der Vorlage die Austreibung des Gases. Die in der Vorlage gesammelte Säure wird bis auf ein spec. Gew. von 1,120 mit destillirtem Wasser verdünnt.

Ph. Hann. Die Darstellung wird aus zwölf Theilen Chlornatrium und zwanzig Theilen arsenfreier Englischer Schwefelsäure, verdünnt mit fünf Theilen Wasser bewirkt. Der Gasentwicklungsapparat besteht aus einem Kol-

ben mit Sicherheitsröhre und Gasleitungsrohr, einem zweihalsigen als Waschflasche dienenden Mittelgefäß (Vorlage), die etwas Wasser enthält, und mit einer (zweiten) Vorlage verbunden ist, die acht Theile destillirtes Wasser enthält. Zur Verkittung der Korkfugen dient Lutum aus Leinmehl. Die Erhitzung geschieht im Sandbade oder über freiem Feuer. Die Säure der Vorlage wird bis auf ein spec. Gew. von 1,12 mit destill. Wasser verdünnt. Ausbeute 28 Theile. Dosis 15–30 Tropfen.

Basilius Valentin scheint der erste gewesen zu sein, der die Chlorwasserstoffsäure aus einem Gemisch von Kochsalz mit Eisenvitriol darstellte. Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts konnte man die wässrige Säure unter dem Namen: saurer Salzgeist, Salzsäure, *Spiritus Salis acidus*. Priestley erkannte zuerst im Jahre 1774 die wasserfreie Chlorwasserstoffsäure als eine Gasart.

Freie Chlorwasserstoffsäure wird in vulkanischen Dämpfen angetroffen. Das Wasser des Essigflusses, Rio Vinagre, der am Vulkan Purace in den Anden Südamerikas entspringt, enthält neben freier Schwefelsäure auch Chlorwasserstoffsäure. Auch der Sungi-Paït (ein Bach) in Ost-Java enthält freie Salzsäure.

Die Chlorwasserstoffsäure kann unmittelbar aus ihren Bestandtheilen, nämlich aus gleichen Volumtheilen Chlorgas und Wasserstoffgas, entweder unter Einwirkung des elektrischen Funkens oder der Sonnenstrahlen oder einer hohen Temperatur oder durch Berührung mit Platinschwamm, hergestellt werden. Die chemische Vereinigung beider Gasarten geschieht aber unter Feuererscheinung und mit so heftiger Explosion, dass das die Gase einschliessende Gefäß mit Heftigkeit zertrümmert wird. Nur dem schattigen Tageslichte ausgesetzt vereinigen sich beide Gase allmählig und ohne Explosion zu Chlorwasserstoff. Je ein Volum der Gase verbinden sich zu 2 Volum Chlorwasserstoff. Eine Verdichtung findet also nicht statt. Chlorwasserstoff bildet sich ferner in den meisten Fällen, in welchen freies Chlor auf wasserstoffhaltige Verbindungen einwirkt.

Chlorwasserstoff ist ein farbloses nicht brennbares Gas, das mit feuchter Luft in Berührung kommend sich mit dem Wasser derselben verdichtet und sichtbare Dämpfe bildet. Es wirkt auf die Athmungswerkzeuge stechend und erstickend, jedoch nicht in dem Maasse wie Chlorgas. (Gegenmittel des eingeathmeten Chlorwasserstoffgases ist Riechen an Aetzammonflüssigkeit, an anilinhaltigem Wasser, Aether). Das Chlorwasserstoffgas ist $1\frac{1}{4}$ mal schwerer als die atmosphärische Luft. Durch starken Druck lässt es sich zu einer farblosen tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Vom Wasser wird es begierig und schnell verschluckt oder absorbirt und zwar

kann Wasser von 0° fast 500 Volum Chlorwasserstoffgas aufnehmen. Indem dieses Gas hierbei seinen latenten Wärmestoff frei lässt, geschieht die Absorption unter Erhitzung. Je wärmer das Wasser ist, um so schwächer ist auch das Absorptionsvermögen. Daher raucht ein bei niedriger Temperatur mit Chlorwasserstoff gesättigtes Wasser, wenn es in eine wärmere Temperatur kommt, indem das sich vom Wasser trennende Gas von der Feuchtigkeit der Luft angezogen wird und sich damit zu Nebeln verdichtet. Wasser, das Chlorwasserstoff absorbiert enthält, bildet die gemeinhin Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure genannte Flüssigkeit. Sie wird mit Hilfe von Schwefelsäure und Wasser aus Chlornatrium dargestellt.

Theorie der Chlorwasserstoffsäure-Darstellung aus Chlornatrium mittelst Schwefelsäure und Wasser. Die Schwefelsäure (SO^3, HO) ist eine sehr starke Säure und hat als solche ein heftiges Bestreben sich mit Sauerstoffbasen zu Salzen zu verbinden. Ein basischer Körper ist ihr im Natrium des Chlornatrium (NaCl) geboten. Die Schwefelsäure kann sich jedoch nicht mit dem Natrium verbinden, ehe dieses nicht in ein Oxyd übergeführt, also zu Natriumoxyd (NaO) oxydirt ist. Die Oxydation geschieht auf Kosten des Hydratwassers (HO) der Schwefelsäure, welches seinen Sauerstoff (O) an das Natrium (Na) abtritt und dieses in Natriumoxyd (NaO) verwandelt. Das Natriumoxyd bildet mit der Schwefelsäure nun schwefelsaures Natron (NaO, SO^3). Der Wasserstoff des Hydratwassers tritt dagegen im Augenblick seiner Abscheidung (*in statu nascente*) an das Chlor des Chlornatriums und bildet damit Chlorwasserstoff (HCl), welcher als Gas hervortritt und von Wasser absorbiert die flüssige Chlorwasserstoffsäure ($\text{HCl} + x\text{HO}$) bildet. NaCl und SO^3, HO geben NaO, SO^3 und HCl . Werden gleiche Aequivalente Schwefelsäurehydrat und Chlornatrium gemischt und erhitzt, so entzieht das erstere dem letzteren nur die Hälfte des Natriums, damit zweifach schwefelsaures Natriumoxyd ($\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{SO}^3$) bildend. Das zweite Aequivalent der Schwefelsäure dieses sauren Salzes wirkt ungefähr bei einer Hitze von 200° C. auf das unzersetzt gebliebene Chlornatrium ein und vollendet dessen Zersetzung endlich bei 380° C., so dass einfach schwefelsaures Natron nach Abscheidung des Chlorwasserstoffs das Endresultat ist. $2(\text{NaCl})$ und $2(\text{SO}^3, \text{HO})$ geben zuerst $\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{SO}^3$ und NaCl und HCl . Bei stärkerer Erhitzung: $\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{SO}^3$ und NaCl geben $2(\text{NaO}, \text{SO}^3)$ und HCl .

Die Grösse des Bestrebens der Schwefelsäure, mit dem Natron ein saures Salz zu bilden, erkennt man beim Vermischen von Glaubersalz (schwefelsaurem Natron) mit Salzsäure. In der Kälte scheidet sich ein Salz aus, welches Chlornatrium

ist, während die darüberstehende Flüssigkeit zweifach schwefelsaures Natron enthält.

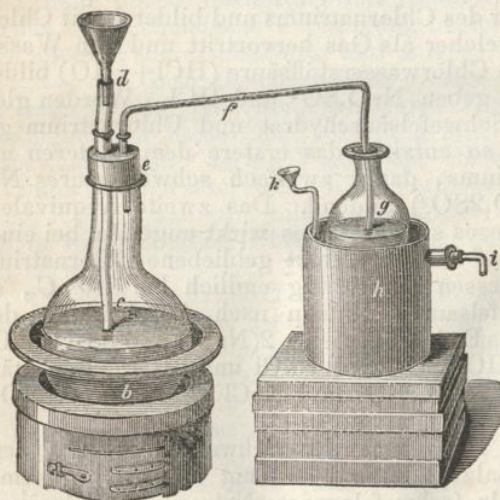
Wird die Schwefelsäure übrigens mit soviel Wasser verdünnt, dass der Chlorwasserstoff als sehr wässrige Säure überdestilliren kann, so ist auch bei 110° C. die Zersetzung des Chlornatriums vollendet.

Lässt man 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat auf 1 Aeq. Chlornatrium einwirken, so ist die Zersetzung des letzteren auch schon unter dem Kochpunkte des Wassers eine vollständige.

NaCl und $2(\text{SO}^3, \text{HO})$ geben $\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{SO}^3$ und HCl .

Nach Vorausschickung dieser theoretischen Bemerkungen wollen wir die Vorschriften der obigen Pharmakopöen erklären.

Die Vorschrift der *Ph. Bor.* ist den anderen Vorschriften gegenüber die beste. Sie trägt der Theorie und der Praxis vollständige Rechnung, sie bietet auch alle die Bequemlichkeiten eine reine Säure darzustellen. Ein gläserner Kolben *c* wird in ein Sandbad *b* gesetzt, mit dem Chlornatrium, worunter hier ein gutes Kochsalz und nicht ein chemisch reines Chlornatrium zu verstehen ist, beschickt, und der Kolben mit einem zweimal durchbohrten Korkstopfen geschlossen. In der einen Durchbohrung des Korkes steckt dicht die Gasleitungsröhre *f*, in die andere ist die Trichterröhre *d* eingeschoben, so dass ihr unteres Ende in das Chlornatrium hineinreicht. Hat man nicht eine genügend lange Trichterröhre, so ersetzt man sie durch eine Glasröhre, der man einen Glastrichter aufsetzt, wie in



beistehender Figur angegeben ist. Die zweimal winkelig gebogene Gasleitungsröhre *f* taucht mit dem Ende ihres äusseren Schenkels höchstens eine halbe Fingerbreite in das destillierte Wasser der Vorlage *g*. Das aus dem Kolben *c* hervortretende Chlorwasserstoffgas wird nämlich mit Begierde von dem vorgelegten Wasser absorbiert und es sinkt die dadurch entste-

Apparat der *Ph. Bor.* zur Darstellung der Chlorwasserstoffsäure. hende wasserhaltige Chlorwasserstoffsäure wegen ihrer grösseren specifischen

Schwere sofort zu Boden. Die Gasleitungsröhre tiefer eintauchen zu lassen hat daher keinen Zweck. In diesem Falle hätte das Gas eine grössere Wassersäule zu überwinden, wodurch ein grösserer Druck im Apparat entsteht, und es würde dem Chlorwasserstoffgase um so eher Veranlassung gegeben sein, sich am Verschluss des Kolbens nicht erwünschte Auswege zu suchen. Die Vorlage *g* steht in einem Kühlgefäss, in das man zuweilen durch den angelötheten Trichter *k* kaltes Wasser eingiesst. Das erwärmte Wasser fliesst durch das Rohr *i* ab. Warum die Vorschrift ein gutes Abkühlen betont, ist unbekannt, denn es genügt schon eine Abkühlung zwischen 10–20° C. Unter *vas bene refrigerandum* versteht der Praktiker eine Abkühlung durch eine weit niedrigere Temperatur. Die Ordnung des Apparats ist eine sehr einfache, doch beansprucht der Kolbenverschluss eine besondere Aufmerksamkeit, damit das Chlorwasserstoffgas nicht falsche Wege finde und sich in den Arbeitsraum verbreite. Die Vorschrift widmet daher auch dem Kolbenverschluss ihre besondere Aufmerksamkeit. Er soll entweder mit Korkstopfen oder Kautschukstopfen geschehen und der Verschluss damit noch besonders durch ein darüber zu befestigendes Kautschuksäckchen gesichert werden. Die *Ph. Hass.* lässt einen sogenannten Gummibeutel dazu verwenden, was auch angeht, weil sie den Verschluss nur mit der Gasleitungsröhre versieht. An dem Apparat der *Ph. Bor.* sind aber die Fugen um zwei Röhren zu dichten, was sich durch einen Gummibeutel allein ohne gleichzeitige Anwendung eines Stopfens schwer ausführen lässt. Jetzt hat man sehr bequem besondere aus vulkanisirtem Kautschuk bereitete Aufsätze mit 1, 2, 3 und mehr Röhrenansätzen. Ein solcher Aufsatz ist an dem vorstehend abgebildeten Apparat in Anwendung gebracht. Grosse Kautschukstopfen sind theuer, daher man im vorliegenden Falle zu Korkstopfen greift. Tränkt man einen gut ausgetrockneten Stopfen dieser Art mit heissem Paraffin, so hält er mehrere Operationen aus. Bedeckt man ferner den übrigens guten Korkverschluss mit einem derben Kleister aus Leinmehl und Roggenmehl und bindet, damit der Kork fest sitzt, über die getrocknete Lutirung Blase, so kann man auch ohne jene Kautschukbequemlichkeiten die Gasentwicklung vornehmen. Ist die Darstellung der reinen Chlorwasserstoffsäure eine sich häufig wiederholende Arbeit, so ist es am vortheilhaftesten, Kolben aus feuerfestem Thon mit Stopfen aus amorphem Talkstein oder Spanischer Kreide zu gebrauchen. Diese Stopfen lassen sich sehr dicht und passend einschleifen und auf der Drechslerdrehbank mit den entsprechenden Durchbohrungen versehen. Gekocht in Paraffin sind diese Stopfen dann unverwüsthlich und bei alkalischen und sauren Substanzen zu verwenden.

Die Vorschrift der *Ph. Bor.* lässt auf das Chlornatrium in

dem Kolben 2 Aequivalente Schwefelsäure giessen. Die Englische Schwefelsäure enthält immer etwas mehr Wasser als das einfache Hydrat und durchschnittlich gehört ihr die Formel $\text{SO}_3, \text{HO} + 0,4\text{HO}$ und das Aeq. Gew. 52,6. Die Berechnung hiernach lautet:

$$\begin{array}{rcccl} \text{NaCl} & 2(\text{SO}_3, \text{HO} + 0,4\text{HO}) & \text{Chlornatrium} & \text{Engl. Schwefelsäure} & \\ 58,5 & : & 2 \times 52,6 = & 5 & : & x (= 9 \text{ Th}). \end{array}$$

Dieses von der *Ph. Bor.* vorgeschriebene Verhältniss ist ein ganz vorzügliches, weil sich, wie oben schon bemerkt wurde, die Gasentwicklung leicht und ohne starke Erhitzung zu Ende führen lässt. Die Schwefelsäure wird mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt und durch die Trichterröhre auf das Chlornatrium gegossen. Beim Zusammentreffen beider Substanzen beginnt die Chlorwasserstoffgasentwicklung, während die Temperatur der Mischung auf 25–30° C. steigt. Bei einer sehr gelinden Feuerung nimmt diese Temperatur zu und hält sich bei steter ruhiger Gasentwicklung lange Zeit zwischen 60 und 90° C. Dann wird die Gasentwicklung langsamer und so wie 105° C. erreicht sind, beginnt die Wassersäule in dem in die Vorlage hineinreichenden Ende der Gasleitungsröhre zu steigen. Ein Beweis, dass die Gasentwicklung an ihrem Ende ist. Jene Wassersäule steigt übrigens nicht in den Kolben hinein, weil die Trichterröhre desselben der atmosphärischen Luft einen näheren Weg in den dampfleeeren Kolben gestattet. Daher nennt die Vorschrift diese Trichterröhre auch Sicherheitsröhre.

Früher behauptete man, dass man die Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ – $\frac{1}{3}$ Wasser zuvor verdünnen müsse, damit das resultierende zweifach schwefelsaure Natron sich während der Gasentwicklung gehörig verflüssige und das Gas leichter abscheide, auch die Masse dabei nicht so sehr aufschäume, und endlich damit das übrigbleibende zweifachschwefelsaure Natron Krystallwasser behalte, widrigen Falles es beim Erstarren sich ausdehne und den Kolben zersprengte. Diese Behauptungen werden jedoch nicht alle durch die Praxis unterstützt und finden nur auf eine konc. Schwefelsäure Anwendung. Die Vorschrift der *Ph. Bor.* lässt die Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnen. Ein Schäumen der Mischung dieser Säure mit dem Kochsalze tritt schon bei 60° C. ein, wenn sofort nach der Mischung auch die Austreibung des Gases durch Erhitzen betrieben wird, ein auffallendes Schäumen tritt aber nicht ein, wenn man nach der Vorschrift die Mischung zuvor eine Nacht hindurch sich überlässt. In drei Versuchen mit verschiedenen Quantitäten hat ferner das Erstarren des Rückstandes die Kolben (Stehkolben) nicht bedroht. Endlich wurde die Mischung während der Gasentwicklung nach und nach hinreichend flüssig, so dass sich das Gas in kleinen Blasen leicht und rasch davon trennte.

Wird die Schwefelsäure mit $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt, so findet beim Aufgiessen derselben auf das Chlornatrium fast keine Gasentwicklung statt, letztere geht auch beim Erhitzen anfangs zwar leicht von Statten, die Temperatur muss aber gegen das Ende der Operation bis auf 120° C. gesteigert werden, um die letzten Antheile des Chlorwasserstoffgases zu gewinnen, und mit diesen destillirt zugleich Wasser über.

Bei so geringer Verdünnung der Schwefelsäure, wie *Ph. Bor.* vorschreibt, hat man eine Verunreinigung des Präparats mit schwefliger Säure zu fürchten. Es enthält nämlich das Kochsalz oft organische Staub- und Schmutztheile, die auf eine schwach verdünnte Schwefelsäure, leicht desoxydirend einwirken. Auch bei grösserer Verdünnung sieht man darauf, ein möglichst reines Kochsalz in den Kolben zu schütten. Enthält die Schwefelsäure Stickstoffsäuren, so entwickelt sich mit dem Chlorwasserstoff zugleich Chlor. In einem solchen Falle fängt man die ersten übergehenden Portionen Gas besonders in Wasser auf.

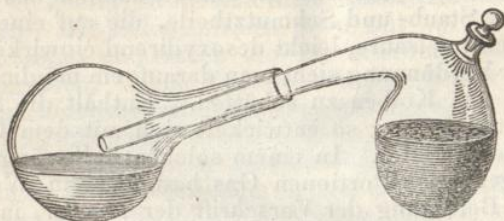
Die bei Befolgung der Vorschrift der *Ph. Bor.* in der Vorlage gewonnene Säure hat ein spec. Gew. von 1,136—1,139. Das spec. Gew. wird genau bestimmt und aus dem daraus sich ergebenden Procentgehalte an Chlorwasserstoff die Menge Wasser berechnet, welche noch zuzumischen ist, um die Säure auf ein spec. Gew. von 1,124 oder einen Gehalt von 25 Proc. Chlorwasserstoff zu bringen. Gesetzt die Säure der Vorlage, dem Gewicht nach 10,5 Theile, hätte bei 15° C. ein spec. Gew. von 1,138. Eine solche Säure enthält, wie die weiter unten folgende Tabelle ergibt, 28 Proc. Chlorwasserstoff. Der Rechnungsansatz ist folgender

$$25 : 28 = 10,4 : x (=11,64)$$

d. h. 10,4 Th. der 28 proc. Säure müssen bis auf 11,64 Th. mit destill. Wasser verdünnt werden, um eine 25 proc. Säure daraus zu machen. Dieser Verdünnung wegen ist es in der Ordnung, die Tara des Vorlegegefässes genau zu kennen, und dieses letztere auch von dem Rauminhalte zu wählen, dass in demselben die nöthige Verdünnung ausgeführt werden kann. Der Praxis angemessener wäre es daher gewesen, wenn die *Ph. Bor.* statt 10 Th. Rauminhalt 12 Th. Rauminhalt für die Vorlage angeordnet hätte.

Ogleich der Apparat der *Ph. Bor.* so einfach ist, so halte ich seine Zusammensetzung noch viel zu umständlich und kostspielig, wenn ich mich in Bezug auf Kork, Kautschuk, Glasrohr und Trichterrohr so ausdrücken darf. Der Apparat, den ich in Gebrauch genommen habe, ist äusserst einfach, verursacht in seiner Zusammenstellung keine Mühe und keine Vorbereitung, so dass der Pharmaceut gleichsam eingeladen wird, sich seinen Chlorwasserstoffsäurebedarf selbst zu bereiten. Dieser Apparat besteht aus einer langschnabligen Tubulatretorte und einem Kolben. In die Retorte schüttet man das Chlor-

natrium, setzt sie in ein Sandbad und legt den Kolben mit dem nöthigen Absorptionswasser ($2\frac{2}{3}$ mal soviel als Chlornatrium) in der Art an, dass der Retortenschnabel nicht nur tief in den Kolbenbauch hineinreicht, seine Mündung auch möglichst nahe dem Niveau des Wassers liegt. Durch den Tubus der Retorte giesst man nun mittelst eines Glastrichters die nach Vorschrift verdünnte Schwefelsäure, schliesst den Tubus wieder und bringt durch Heizung die Gasentwicklung in ruhigen Gang. Das aus dem Schnabel der Retorte hervortre-



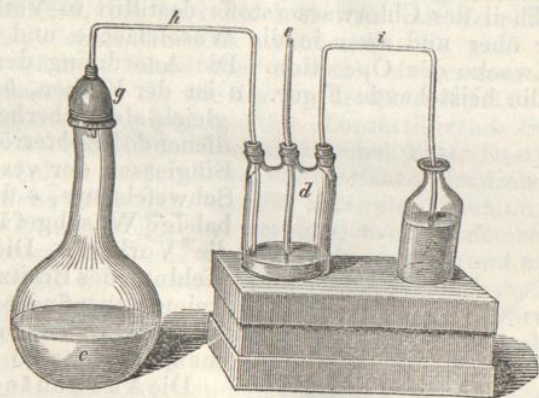
Einfacher Apparat zur Entwicklung von Chlorwasserstoff.

tende Chlorwasserstoffgas fällt sogleich in das Wasser oder mit anderen Worten es wird sofort vom Wasser absorbiert. Nicht die geringste Spur dieses Gases vermag bis zur Mündung des Kolbens zu gelangen. Eine Lutirung dieser Stelle ist also vollständig überflüssig. Der Kolben liegt in kaltem Wasser. Ein Abkühlen durch Darauffliessenlassen von kaltem Wasser ist, ausser an warmen Sommertagen, nicht weiter nöthig. Die Retorte wird nur zur Hälfte angefüllt, damit am Ende der Operation, wenn der Retorteninhalt in Folge starker Erhitzung aufschäumen sollte, zu diesem Vorgange Platz bleibt. Wenn die aufsteigenden Blasen in der Destillationsmasse spärlich werden, legt man einen anderen Kolben oder sonst ein passendes Gefäss mit etwas Wasser vor und erhitzt, bis die Masse in der Retorte blasig hochaufzusteigen beginnt. Dann ist die Gasentwicklung vollständig beendet. Bei diesem und auch bei dem Apparat der *Ph. Bor.* fehlt unter gewissen Umständen die Waschflasche, oder man muss die Vorschrift der *Ph. Bor.* etwas abändern. Verwendet man eine selenhaltige Schwefelsäure, die auch Oxydationsstufen des Stickstoffs enthält und dabei sehr concentrirt ist, so sind bei ihrer Einwirkung auf das Chlornatrium die Bedingungen zur Bildung von Selenchlorür (Se^2Cl) vorhanden. Diese Verbindung geht mit den Chlorwasserstoffdämpfen über (verdichtet sich zuerst zu gelbbraunen fettähnlichen Tropfen) und zersetzt sich mit dem Wasser in der Vorlage in selenige Säure (SeO^2), Chlorwasserstoff und Selen. $2\text{Se}^2\text{Cl}$ und 2HO geben SeO^2 und 2HCl und 3Se . Die Bildung von Selenchlorür findet jedoch nicht statt, wenn man die 9 Th. Schwefelsäure statt mit 1 Th. mit 2 Th. Wasser ver-

dünnt. Will man übrigens eine von freiem Chlor freie Chlorwasserstoffsäure darstellen, so darf man auch keine Schwefelsäure verwenden, die mit schwefelsaurem Eisenoxydul die Salpetersäurereaktion giebt. Um der Verunreinigung mit Chlor sicher auszuweichen, versetzt man die konc. Schwefelsäure zuvor mit $\frac{1}{100}$ Kochsalz und erhitzt in einem Kolben bis auf 120–150° C.

Die *Ph. Hass.* hat die Vorschrift aufgenommen, welche sich in der VI. Ausgabe der *Ph. Bor.* befand und von den Verfassern der VII. Ausgabe mit Recht verlassen ist. Jene VI. Ausgabe schreibt ein trocknes Chlornatrium vor, die *Ph. Hass.* im Geiste alchymistischen Gerassels ein decrepitirtes. Das Decrepitiren, auf deutsch Abknistern, Verknistern, bezweckt die Verdampfung von Wasser, welches Salzkristalle, die kein Krystallwasser enthalten, einschliessen. Beim plötzlichen starken Erhitzen dehnt sich das eingeschlossene Wasser aus und zersprengt die Krystalle, was mit einem knisternen Geräusch geschieht. Bei dieser Operation verliert Kochsalz höchstens 1 Proc. Wasser, was mit Rücksicht auf die Darstellung der wässrigen Chlorwasserstoffsäure von gar keinem Belang ist. Das Widersinnige in der Ausdrucksweise der Pharmakopöe liegt in der Verknisterung durch gelinde Wärme, bei welcher letzteren Kochsalzkristalle wohl getrocknet, aber nicht verknistert werden können.

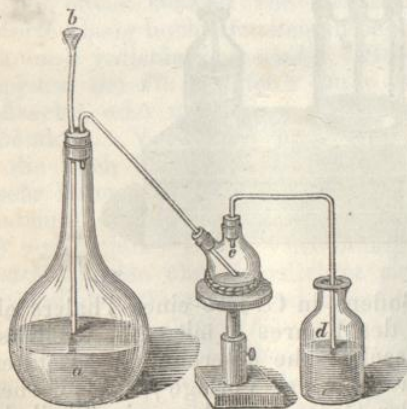
Die Ordnung des Apparats vergegenwärtigt die beistehende Abbildung. Der Kolben *c*, geschlossen mit einem Kautschuck-



beutel, dem ein Stück des Bodens in Grösse eines Thalers abgeschnitten ist, ist mittelst des Rohres *h* mit einer dreihalsigen Zwischenflasche oder Waschflasche *d* verbunden. Letztere communicirt durch das Rohr *i* mit der Vorlage *f*. Als Sicherheitsrohr, damit am Ende der Gasentwicklung ein Theil der

Flüssigkeit in der Vorlage nicht durch das Rohr *i* in die Waschflasche übersteige, dient die Glasröhre *e*. Die Glasröhren sind in die Hälse der Waschflasche mittelst Korkes eingesetzt. Das wenige Wasser, welches diese Flasche enthält, absorbiert zwar einen Theil des Chlorwasserstoffgases, lässt es aber auch meist wieder fahren, weil es sehr heiss wird. In Folge der Berührung des Gases mit den Korken färbt sich die Flüssigkeit der Waschflasche braungelb. Man kann sie als rohe Säure verwenden. Das Waschen des trocknen Chlorwasserstoffgases, das bei keiner hohen Temperatur entwickelt ist, hat keinen Zweck, denn es führt nicht solche verunreinigende Substanzen mit sich, die durch Waschen mit Wasser daraus entfernt werden könnten. Die Austreibung des Gases nach der Vorschrift der *Ph. Hass.* geschieht zwar aus 1 Aeq. Chlornatrium durch 2 Aeq. Schwefelsäure, sie beansprucht aber wegen Anwesenheit einer ziemlichen Menge Wassers gegen das Ende eine stärkere Hitze, wobei auch zugleich eine wässrige Säure überdestillirt, die in Berührung mit organischen Stoffen, diese mögen im Kochsalze vorhanden sein oder durch den Gummisack sich darbieten, nicht selten mehr oder weniger gefärbt wird. Aus diesem Grunde ist die Waschflasche für die vorliegende Vorschrift gerade nicht verwerflich. Uebrigens sammelt sich die überdestillirende wässrige Säure in der Mittelflasche an.

Die Vorschrift der *Ph. Hann.* lässt auf 1 Aeq. des Chlornatrium fast 2 Aeq. Schwefelsäure einwirken. Da sie die Schwefelsäure mit $\frac{1}{4}$ ihrer Menge Wasser verdünnen lässt, so findet eine vollständige Zersetzung des Chlornatrium statt, aber der letzte Theil des Chlorwasserstoffs destillirt in Verbindung mit Wasser über und zwar in die Waschflasche und entgeht also dem Zwecke der Operation. Die Anordnung des Apparats zeigt die beistehende Figur. *a* ist der Kolben, *b* die zugleich als Sicherheitsröhre dienende Trichterröhre zum



Eingiessen der verdünnten Schwefelsäure, *c* das zweihalsige Waschgefäß und *d* die Vorlage. Die Empfehlung des Erhitzens über freiem Feuer findet sich auch hier. Darüber vergleiche man das Seite 36 Gesagte.

Die Ausbeute an Chlorwasserstoffsäure, nach der Vorschrift der *Ph. Bor.* bereitet, beträgt annähernd $11\frac{1}{2}$ Theil; nach Vorschrift der *Ph. Hass.* 66 Unz., nach Vorschrift der *Ph. Hann.* 26 — 28 Theile.

Der Rückstand im Kolben ist zweifach schwefelsaures Natron. Man übergießt ihn mit einem gleichen Volum Wasser, löst ihn unter Kochen auf, filtrirt und überlässt ihn in einem weiten Gefäße der Krystallisation, um die reinen Krystalle des Salzes für irgend einen Gebrauch zu gewinnen und aufzubewahren, wie z. B. zur Kohlensäureentwicklung aus zweifach kohlensaurem Natron. Gelöst in Wasser ist jener Rückstand auch ein vortreffliches Material zum Putzen von Kupfer und Messing, zum Scheuern der Stubendielen. Endlich ist er eine gute Beimischung zum Dünger. Ihn auf Glaubersalz zu verarbeiten wäre sehr unvortheilhaft.

Hat man eine wenig gefärbte rohe Salzsäure, so kann man daraus vorthellhaft, wenn auch umständlicher, durch Destillation eine reine Säure gewinnen. Man verdünnt die rauchende Säure soweit mit Wasser, dass sie nicht mehr raucht oder bis zu einem spec. Gewicht von ungefähr 1,120 digerirt, wenn die Säure arsenhaltig ist, unter bisweiligem Umschütteln einige Tage mit Kupferblechschnitzeln, bringt die dekantirte Säure in die Retorte, setzt noch etwas zweifach schwefelsaures Natron hinzu (um das verunreinigende Chloreisen zu zersetzen) und destillirt aus einem kurzhalsigen Kolben mit aufgeschliffenem Glashelme*) und angelegtem *Liebig'schen* Kühler oder aus der Retorte mit vorgelegtem, gut abzukühlendem Kolben. Das erste übergehende Achtel verwirft man, wenn die rohe Säure Chlor enthält und das letzte Achtel der Säure lässt man als Retortenrückstand. Die ersten $\frac{2}{3}$ der überdestillirenden reinen Säure trennt man von dem letzten Drittel des Destillats, um jene durch Zusatz von dem letzteren auf das nöthige spec. Gewicht zu bringen. Es geht nämlich zuerst die stärkere Säure über und mit steigendem Kochpunkte eine schwächere. So wie der Kochpunkt bei 110° C. angelangt ist, zeigt er sich stätig und die überdestillirende Säure hat ein spec. Gew. von 1,100. Bedingungen bei dieser Destillation sind das Fernhalten solcher Luta, die die Säure verunreinigen, besser ist gar nicht zu lutiren, aber für eine gute Abkühlung zu sorgen.

Die Darstellung einer reinen Säure aus der rohen ist immer eine umständliche und nicht angenehme und nicht zu empfehlen, weil wir bessere Darstellungsweisen haben.

Eigenschaften. Die reine officinelle Chlorwasserstoffsäure ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit, welche an der Luft kaum oder wenig raucht, von ätzend saurem Geschmacke und eigenthümlich stechendem Geruche. Die Säure der *Ph. Bor.* enthält 25 Proc. Chlorwasserstoff, die der *Ph. Hann.* und *Hass.* 24,3 Proc. Chlorwasserstoff.

Anwendung. Die reine Chlorwasserstoffsäure wird mit

*) Diese sehr bequeme Destillationsvorrichtung findet man in der Niederlage von Warmbrunn Quilitz und Comp. in Berlin. Die Helme sind so gut aufgeschliffen, dass sie keine Lutirung bedürfen.

Wasser verdünnt innerlich gegeben. Sie wirkt auf die Nerven-thätigkeit erregend, tonisch, die Energie der Blutgefäße stärkend, die Verdauung befördernd, und wird daher bei typhösen Fiebern, Scharlach, Leberleiden, Hautleiden etc. angewendet. Verdünnt wird sie äusserlich zum Bestreichen der Frostbeulen, zu Einspritzungen behufs der Lösung nekroser Knochenstücke, auch in Gurgelnwässern, in Bädern verwendet. Die chemische technische Anwendung ist eine sehr ausgedehnte.

Die Aufbewahrung der reinen Säure geschieht in Glasflaschen mit Glasstopfen, entfernt von Ammondämpfen.

Prüfung auf Reinheit. Einige Tropfen (an einem luftigen Orte) auf einem Uhrgläschen oder Platinblech verdampft dürfen keinen sichtbaren Rückstand hinterlassen, widrigenfalls enthält die Säure weniger flüchtige oder feuerbeständige Substanzen. Mit dem 2–3fachen Volum Schwefelwasserstoffwasser gemischt und in einem ganz gefüllten verstopften Glase 15 Minuten bei Seite gestellt, soll sich eine diese Zeit über klarbleibende Mischung ergeben. Eine weisse Trübung würde von Schwefel herrühren, der bei Gegenwart von schwefliger Säure, Chlor, Eisenchlorid aus dem Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Erfolgt ein gelber Niederschlag, so ist Arsen oder auch Selen gegenwärtig, ein schwarzer zeigt Blei oder Kupfer, ein brauner Zinn an. Eine sehr schwache Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff erfolgt zuweilen einige Minuten nach der Mischung, doch lässt sich diese Trübung ihrem Werthe nach recht wohl unterscheiden. Tritt eine auffallende Trübung ein, so erfolgt die specielle Prüfung. Schweflige Säure und freies Chlor schliessen sich gegenseitig aus. Beide Stoffe in gegenseitiger Berührung mit Wasser werden zu Schwefelsäure und Chlorwasserstoff (SO_2 und Cl nebst HO geben SO^3 und HCl). Man versetzt die zu prüfende Chlorwasserstoffsäure mit etwas Chlorwasser, schüttelt und prüft mit Chlorbaryumlösung. Eine weisse Trübung zeigt die aus der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure an. Vermischt man die Chlorwasserstoffsäure mit etwas Zinnchlorür und erwärmt, so entsteht bei Gegenwart der schwefligen Säure eine gelbe oder bräunliche Färbung oder eine ähnliche Trübung in Folge entstandenen Schwefelzinns (*Ph. Hass.*). Färbt die Säure ein mit Jodkaliumlösung getränktes und mit etwas Stärkekleister bestrichenes Papier violett oder blau, so ist freies Chlor gegenwärtig. Man kann auch die Säure mit der 5fachen Menge Wasser verdünnen, dazu etwas Stärkemehl und einen Jodkaliumkrystall*)

*) Das Jodkalium muss frei von jodsaurem Kali sein, widrigenfalls in allen Fällen eine violette Färbung des Stärkemehls eintritt. Daher ist es gerathener, das Stärkemehl und Jodkalium mit etwas Wasser, das mit Weinsäure angesäuert ist, zu übergiessen, und wenn die Lösung des Jodkaliums ungefärbt ausfällt, die zu prüfende Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen.

werfen, um die Bläuung des Stärkemehls (Jodstärkemehls) bei Gegenwart freien Chlors zu erzeugen. Verdünnt man die Säure mit gleichviel Wasser und erwärmt in einem engen Probirgläschen, so wird freies Chlor ein in die Oeffnung des Gläschens gehaltenes blaues Lackmuspapier bleichen. *Ph. Hass.* lässt die Säure mit Blattgold digeriren, dann nach dem Abgiessen in einer porcellanen Schale abdampfen. Sie darf sich hierbei nicht gelb (von gebildetem Chlorgold) färben und auf Zusatz von Zinnchlorür keine rothe Fällung (*Cassiuspurpur*) geben. Eisenchlorid entdeckt man beim Uebersättigen der Säure mit Aetzammon, an dem dadurch entstehenden Niederschlag von braunem Eisenoxydhydrat, oder man sättigt die Säure mit Aetzammon soweit, dass eine saure Reaktion vorwaltet und prüft mit Kaliumeisencyanürlösung. Eine blaue Trübung zeigt den Eisenchloridgehalt an. Eine mit Eisenchlorid verunreinigte Säure ist gelblich gefärbt.

In Betreff des Arsens, das als Chlorarsen bei Darstellung der Chlorwasserstoffsäure mit arsenhaltiger Schwefelsäure in das Destillat übergeht, ist die Prüfung mittelst des Schwefelwasserstoffes ungenügend. Sicher ist die Prüfung nach der *Marsh'schen* Methode. Man wirft in das Fläschchen *a* ein Stück reines Zink und giesst die mit der dreifachen Menge Wasser verdünnte Säure durch die Röhre *b* darüber, so dass die Flasche *a* über die Hälfte gefüllt ist. Das Chlor des Chlorwasserstoffs verbindet sich alsbald mit Zink zu Chlorzink und der Wasserstoff entweicht als Gas. Hierbei verbindet sich auch Wasserstoff mit dem Chlor des Arsensuperchlorürs zu Chlorwasserstoff und mit dem Arsen zu Arsenwasserstoff, welches letztere mit dem übrigen Wasserstoff als Gas entweicht. (AsCl_3 und 6H bilden 3HCl und AsH_3). Nachdem die atmosphärische Luft aus dem Apparat durch den entwickelten Wasserstoff verdrängt ist, erhitzt man mit einer Weingeistflamme die Röhre *e d* bei *c* bis zum Glühen. Die kleinste Spur von Arsen wird alsbald durch den glänzenden Arsenspiegel verrathen, welcher sich innerhalb der Röhre *e d* nicht weit von *c* nach *d* hin ansetzt. Auch kann man den bei *d* ausströmenden Wasserstoff (nach Austreibung der atmosphärischen Luft aus dem Fläschchen) anzünden und ein Uhrgläschen oder einen Porcellanscherben gegen die Flamme halten. Bei Gegenwart von Arsen würde ein glänzender Beschlag sich ansetzen.

Eine wenig merkliche Spur Arsen macht die Säure übrigens nicht unbrauchbar, da das Kochsalz so wie die rohe Schwefelsäure nur in seltenen Fällen als total arsenfrei anzutreffen sind.

Eine röthliche Färbung der Säure rührt von Selen her,



wenn zur Austreibung des Chlorwasserstoffs eine selenhaltige Schwefelsäure verbraucht wurde. Nach längerem Stehen sondert sich das Selen als rothes Pulver ab. Selen ist eine Verunreinigung, die bei Anwendung des Apparats, den die *Ph. Bor.* vorschreibt, und bei Verwendung einer selenhaltigen Schwefelsäure eintritt, wenn die Schwefelsäure sehr concentrirt und das Chlornatrium sehr trocken ist. Es bildet sich an der Stelle, wo das Gasleitungsrohr in das Absorptionswasser taucht, eine braune scheinbar fettige Substanz. Beim Stehen der reinen Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich diese Substanz, bildet einen staubähnlichen rothen Niederschlag, der sich theils an die Gefässwandung ansetzt, theils in der Flüssigkeit herumschwimmt, während diese völlig farblos ist. Man füllt zur Hälfte ein Kölbchen von ganz farblosem Glase und betrachtet die Flüssigkeit im reflektirten Lichte. Ein röthlicher in Rosa übergehender Schimmer verräth Selen.

Organische Substanzen färben die Chlorwasserstoffsäure bräunlich.

Untersalpetersäure ist möglicher Weise zugegen, wenn die Reaktion auf Chlor sich bestätigte. Man neutralisirt mit Aetzammon, concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen und setzt ihr hintereinander einige Krystalle schwefelsauren Eisenoxyduls und conc. Schwefelsäure hinzu. Eine auftretende braune Färbung um die Krystalle verräth jene Stickstoffsäure.

Brom und Jod werden häufig als Wasserstoffsäuren in der Chlorwasserstoffsäure angetroffen. Sie rühren von dem im Kochsalze vorkommenden Brom- und Jod-Metallen her. Behufs der Prüfung wird die Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Lösung durch Abdampfen concentrirt, nach dem Erkalten (nach *Stein's* Angabe) mit etwas Chlorwasser vermischt und nun Chloroform zugesetzt. Das freigemachte Jod wird vom Chloroform, das sich dadurch violett färbt, aufgenommen und sinkt zu Boden. Nun giesst man Aether auf die Flüssigkeit und rührt mit einem Glasstäbchen so um, dass die Chloroformlösung in der Ruhe verbleibt. Der Aether nimmt das Brom auf und färbt sich gelblich. Letzterer wird, wenn die Färbung nicht deutlich ist, mit einer Pipette abgenommen, mit etwas Aetzkalklösung stark geschüttelt und zusammen zur Trockne eingedampft. Der Rückstand in einem Probiergläschen mit conc. Schwefelsäure übergossen und erhitzt entwickelt braunrothe Bromdämpfe.

Diese grosse Zahl von Verunreinigungen stammen theils aus einer unreinen Schwefelsäure, theils aus dem Kochsalz, welche zur Darstellung der Chlorwasserstoffsäure verwendet werden, oder sie finden sich in einer Chlorwasserstoffsäure, welche aus der rohen durch Rectifikation dargestellt ist. Es gebietet daher der Vortheil möglichst gute und reine Materialien zu verwenden. Eine Reinigung einer unreinen Säure ist nur

ein Verlust an Zeit und Arbeit. Vortheilhafter ist es, die unreine Säure mit starker roher zu vermischen und als rohe Säure zu verbrauchen.

Tabelle

über den Chlorwasserstoffgehalt der flüssigen Salzsäure von verschiedenem spec. Gew. Temperatur 15° C.

Proc. Chlorwas- serstoff	spec. Gew.	Proc. Chlorwas- serstoff	spec. Gew.	Proc. Chlorwas- serstoff	spec. Gew.	Proc. Chlorwas- serstoff	spec. Gew.
41	1,2013	31,25	1,1551	21,5	1,1056	11,75	1,0573
40,75	1,2002	31	1,1539	21,25	1,1044	11,5	1,0561
40,5	1,1991	30,75	1,1526	21	1,1031	11,25	1,0549
40,25	1,1980	30,5	1,1513	20,75	1,1019	11	1,0537
40	1,1969	30,25	1,1501	20,5	1,1007	10,75	1,0524
39,75	1,1958	30	1,1488	20,25	1,0994	10,5	1,0512
39,5	1,1947	29,75	1,1475	20	1,0982	10,25	1,0500
39,25	1,1936	29,5	1,1462	19,75	1,0969	10	1,0488
39	1,1925	29,25	1,1450	19,5	1,0957	9,75	1,0475
38,75	1,1913	29	1,1437	19,25	1,0945	9,5	1,0463
38,5	1,1902	28,75	1,1424	19	1,0932	9,25	1,0451
38,25	1,1890	28,5	1,1412	18,75	1,0920	9	1,0439
38	1,1878	28,25	1,1399	18,5	1,0907	8,75	1,0427
37,75	1,1867	28	1,1386	18,25	1,0895	8,5	1,0414
37,5	1,1855	27,75	1,1373	18	1,0883	8,25	1,0402
37,25	1,1844	27,5	1,1361	17,75	1,0870	8	1,0390
37	1,1833	27,25	1,1348	17,5	1,0858	7,75	1,0378
36,75	1,1821	27	1,1335	17,25	1,0845	7,5	1,0366
36,5	1,1810	26,75	1,1323	17	1,0833	7,25	1,0353
36,25	1,1798	26,5	1,1310	16,75	1,0821	7	1,0341
36	1,1787	26,25	1,1297	16,5	1,0807	6,75	1,0329
35,75	1,1775	26	1,1284	16,25	1,0795	6,5	1,0317
35,5	1,1763	25,75	1,1272	16	1,0783	6,25	1,0305
35,25	1,1752	25,5	1,1259	15,75	1,0770	6	1,0292
35	1,1739	25,25	1,1246	15,5	1,0758	5,75	1,0280
34,75	1,1727	25	1,1234	15,25	2,0746	5,5	1,0268
34,5	1,1714	24,75	1,1221	15	1,0733	5,25	1,0256
34,25	1,1702	24,5	1,1208	14,75	1,0721	5	1,0244
34	1,1689	24,25	1,1196	14,5	1,0709	4,75	1,0231
33,75	1,1677	24	1,1183	14,15	1,0696	4,5	1,0219
33,5	1,1664	23,75	1,1170	14	1,0684	4,25	1,0207
33,25	1,1652	23,5	1,1157	13,75	1,0672	4	1,0195
33	1,1639	23,25	1,1145	13,5	1,0659	3,5	1,0170
32,75	1,1627	23	1,1132	13,25	1,0647	3	1,0146
32,5	1,1614	22,75	1,1119	13	1,0635	2,5	1,0122
32,25	1,1602	22,5	1,1107	12,75	1,0622	2	1,0097
32	1,1589	22,25	1,1094	12,5	1,0610	1,5	1,0073
31,75	1,1577	22	1,1081	12,25	1,0598	1	1,0048
31,5	1,1564	21,75	1,1069	12	1,0585	0,5	1,0024

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spec. Gew. einer Chlorwasserstoffsäure von 28 bis 35 Proc. ungefähr um 0,0005
 von 20 — 27 " " " 0,0004
 von 13 — 19 " " " 0,0003.

Acidum hydrochloratum crudum.

Acidum hydrochloricum s. muriaticum crudum. Spiritus Salis (acidus). Spiritus Salis fumans. Rohe Chlornwasserstoffäure.
Rohe Salzsäure.

Ph. Hass. Eine gelbliche, selten farblose, ätzende, beim Erhitzen völlig flüchtige, an der Luft Dämpfe ausstossende, sauer reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem sauren stechenden Geruche und saurem unangenehmen, ätzenden Geschmacke und 1,133 spec. Gewichte. Sie wird in chemischen Fabriken durch Destillation aus Chlornatrium mit Hilfe Engl. Schwefelsäure bereitet.

Ph. Bor. Die rohe Säure soll ein spec. Gewicht von 1,165 bis 1,170, also einen Gehalt von 33—34 Proc. Chlorwasserstoff haben. Verwerflich ist die Säure, welche arsenige Säure enthält.

Ph. Hann. Spec. Gew. 1,14—1,15.

Dass die obigen Pharmakopöen in der Grösse des spec. Gewichts der käuflichen Salzsäure nicht übereinstimmen, hat seinen Grund darin, dass die chemischen Fabriken dieselbe von verschiedener Stärke in den Handel bringen. Die Fabriken gewinnen sie nur als Nebenprodukt bei Bereitung der Soda, indem sie Kochsalz mittelst Schwefelsäure zur Gewinnung des schwefelsauren Natrons, aus welchem nachher Soda hergestellt wird, zersetzen. *) Man gewinnt hierbei die Salzsäure in ausserordentlicher Menge, so dass sie die Fabrikanten meist gegen Erstattung der Verpackungskosten den Droguisten überlassen. Sie in die Luft zu jagen ist ihnen hier und da durch Landesgesetze verboten, denn sie übt im ganzen Umkreise auf die Vegetation einen äusserst nachtheiligen und zerstörenden Einfluss aus.

Behufs der Fabrikation der Salzsäure unterwirft man 1 Aeq. Kochsalz und 1 Aeq. Schwefelsäure, die mit 3 bis 6 Aeq. Wasser verdünnt ist, der Destillation aus Glasgefässen, eisernen Cylindern oder gemauerten Flammenöfen. Die Dämpfe werden in thönerne durch Röhren mit einander verbundene Vorlagen oder gemauerte Kammern, in denen sich das Absorptionswasser befindet, geleitet.

Da die käufliche rohe Säure von verschiedenem spec. Gewichte ist, muss man sie durch Verdünnen mit Wasser oder durch Vermischen mit starkrauchender Säure auf das von den Pharmacopöen geforderte spec. Gewicht bringen. Schwerlich kommt es hier auf eine minutiöse Genauigkeit an. Man mischt unter freiem Himmel und prüft mit einer Araometerspindel. Die rohe Säure des Handels hat gewöhnlich das spec. Gew., welches die *Ph. Bor.* angiebt. Für den gewöhnlichen Gebrauch in der Technik und im Handverkauf genügt eine Säure, die schwach raucht. Die *Ph. Bor.* verwendet die rohe Säure nur bei Bereitung des Spiessglanzoxyds, wozu auch eine weniger starke Säure ausreicht.

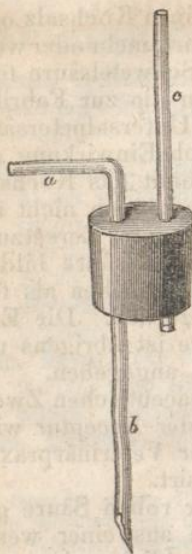
Eigenschaften und Verunreinigungen. Die rohe Salzsäure ist theils durch organische Stoffe, theils durch Ei-

*) Vergl. unter *Natrum carbonicum crystallisatum crudum*.

senchlorid, welches entweder aus dem unreinen Kochsalz oder von den eisernen Destillationscylindein herrührt, mehr oder weniger gelb gefärbt. Eine Verunreinigung mit Schwefelsäure fehlt selten. Freies Chlor rührt davon her, wenn die zur Fabrication benutzte Schwefelsäure Salpeter- oder Untersalpetersäure enthielt. Die schweflige Säure entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die organischen Stoffe, womit das Kochsalz verunreinigt ist. Chlor und schweflige Säure können nicht zugleich vorhanden sein, indem sich aus ihnen unter Zersetzung von Wasser Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bilden. Verunreinigung mit Glaubersalz und Kochsalz bleiben als fester Rückstand bei Verdampfung der Säure zurück. Die Entdeckung der Verunreinigungen der Salzsäure ist übrigens unter *Acidum hydrochloratum purum* ausführlich angegeben.

Die rohe Salzsäure findet nur zu pharmaceutischen Zwecken und im Handverkauf Anwendung. In der Receptur wird (ausser in Bädern oder als Aetzmittel in der Veterinärpraxis) stets die reine Chlorwasserstoffsäure dispensirt.

Aufbewahrung. Die Versendung der rohen Säure geschieht gemeinlich in Steinkruken, welche aus einer wenig dichten Masse bestehen und daher ein unmerkliches Ausströmen von Chlorwasserstoffgas durch ihre Wandungen zulassen. Theils der Gesundheit halber, denn die Einathmung gedachten Gases ist den Lungen nicht zuträglich, theils weil das sehr lange in den Räumen sich schwebend erhaltende Gas von anderen Stoffen aufgenommen wird, ist es nothwendig die Säure alsbald in Glasflaschen umzufüllen. Diese Arbeit nimmt man an einem Orte vor, wo der Luftzug das dabei exhalirte Gas fortreisst. Dass selbst das Ein- und Auswägen der Säure im Dispensirlokale, wo man auf die Erhaltung der Waagen stets Rücksicht zu nehmen hat, nicht stattfinden sollte, bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung. Die Säure bewahrt man im Keller in Flaschen mit Glasstopfen oder steinzeugenen Stopfen auf. Beim jedesmaligen Einfassen in kleinere Gefässe verbreitet sie ihren unangenehmen Dampf durch den ganzen Kellerraum, der auch dem Einfassenden äusserst lästig ist. Um nun diesem Uebelstande einigermaßen auszuweichen, kann man sich folgender Vorrichtung bedienen. Vorausgesetzt, das Vorrathsgefäss habe eine genügend weite Oeffnung, so setzt man dieser einen gutschliessenden und nach dem Austrocknen mit Paraffin getränkten, zweimal durchbohrten Kork auf. In der einen Bohröffnung befindet sich ein rechtwinkelig gebogenes fast bis auf den Boden der Flasche hinabreichendes Glasrohr *a b*, in der anderen ein wenig engeres kurzes *c*, das eine Fingerslänge oberhalb des Stopfens hervorsteht und über die untere Fläche desselben nur um eine Kleinigkeit hinaus geht. Die Vorrathsflasche wird nun in der Art geneigt, dass der kurze Schenkel *a* des Rohrs *a b* in die einzufassende Flasche tief hin-



einragt und aus ihm die Flüssigkeit ausfließt. Das Rohr *c* dient als Luftrohr. Eine solche Vorrichtung ist bei ätzenden und feuergefährlichen Flüssigkeiten, die in grösseren Flaschen aufbewahrt werden, sehr zu empfehlen. Bei Salpetersäure und Schwefelsäure nimmt man statt des Korkstopfens einen solchen aus amorphem Talkstein, der ebenfalls in Paraffin erhitzt ist. Durch kleine aus mit etwas Kautschuk versetztem Paraffin *) geschnittzte Stopfen werden die Rohre ausserhalb geschlossen. Bedingung ist, Rohre von starkem Glase zu verwenden.

*) Jene erwähnte kautschukhaltige Paraffinmasse wird durch längere Digestion feiner Kautschukblattschnitzel in der 4fachen Menge Paraffin und nach geschehener Lösung durch weiteren Zusatz von 6 Th. Paraffin hergestellt.

Acidum hydrochloratum dilutum.

Acidum hydrochloricum dilutum. Acidum Salis dilutum.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Verdünnte Salzsäure.

Ph. Hann., Hass. Eine Mischung aus einem Theile reiner Chlorwasserstoffsäure mit zwei Theilen destillirtem Wasser. Spec. Gew. 1,04 Ph. Hann., 1,036 Ph. Hass.

Obgleich beide Pharmakopöen eine reine Chlorwasserstoffsäure von 1,120 spec. Gewicht haben, so fällt die Verdünnung derselben mit zwei Theilen Wasser, wie wir aus Obigem ersehen, von verschiedener Eigenschwere aus. Man möchte vermuthen, dass die politischen Wunder, wie sie in Hessen vorkommen, nicht ohne Einfluss auf das Wasser dieses Landes geblieben sind, dass aus reiner Widersetzlichkeit gegen alles Naturgesetz das Wasser in Hessen specifisch leichter gemacht sei. Das spec. Gewicht der Mischung, welches die *Ph. Hann.* angiebt, ist das richtigere bei 15–16° C., bei 17,5° C. ist es 1,038.

Eigenschaften. Die verdünnte Chlorwasserstoffsäure ist eine farblose, wasserhelle, nicht rauchende, säuerlich schmeckende Flüssigkeit.

Sie wird in Glasflaschen mit Glasstopfen bewahrt.

Acidum hydrocyanatum.

Acidum hydrocyanatum. Acidum hydrocyanicum. Acidum Borussicum. Acidum zooticum. Cyanwasserstoffsäure. Blausäure.

Ph. Hann. Eine Unze zerriebenes (krystallisirtes) Kaliumeisencyanür wird in einer kleinen Tubulatretorte mit zwei Unz. destillirtem Wasser übergossen. Der Retorte wird eine solche Lage gegeben, dass ihr Hals schräg nach aufwärts gerichtet (gebogen Ph. Hann.) ist. Der Hals derselben wird mittelst eines Korkes mit einem zweischenkligen Glasrohre, und dieses mit einem Liebig'schen Kühlapparate verbunden. Das Kühlrohr leitet man in eine kleine Flasche, die drei Unz. destillirtes Wasser enthält, so hinein, dass das Ende (Spitze Ph. Hann.) desselben die Oberfläche des Wassers fast berührt. Nachdem die Fugen des Apparats, mit Ausnahme der Vorlage, mit Blase oder mit Kitt luftdicht verschlossen sind, wird durch den Tubus der Retorte eine Mischung von einer halben Unze konc. reiner Schwefelsäure mit ebensoviel destill. Wasser eingegossen.

Durch vorsichtiges Bewegen der Retorte sucht man die vollständige Mischung der Säure mit dem Salze zu bewerkstelligen und erhitzt dann die Retorte über einer kleinen Lampe bis zum Kochen des Inhaltes. Durch gute Abkühlung sorgt man, dass das Destillat kalt in die Vorlage gelangt, und man beendigt die Destillation, wenn der Inhalt der Retorte nur noch feucht ist.

Das Destillat wird bis auf ein Gewicht von sechs Unz. mit destill. Wasser verdünnt und in kleinen gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Orte vorsichtig aufbewahrt.

100 Th. mit Wasser verdünnt (sollen?) geben mit einer Lösung des salpetersauren Silberoxyds 10 Theile bei 100° C. getrocknetes Cyansilber, die zwei Granen wasserfreier Blausäure entsprechen. Dosis $\frac{1}{4}$ —1 Tropfen.

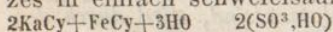
Scheele stellte 1782 zuerst die Cyanwasserstoffsäure aus dem Blutlaugensalze dar. Fünf Jahre darauf bestätigte Berthollet Scheele's Angaben, und er fand die aus Berlinerblau bereitete Säure, daher Blausäure genannt, aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zusammen gesetzt. Itner stellte zuerst 1809 die wasserfreie Blausäure dar. Gay-Lussac (spr. Ghä-Lüssack) bestimmte die Bestandtheile derselben quantitativ und entdeckte das Radikal der Blausäure, das Cyan ($C^2N=Cy$), jene Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff, welche sich den Haloiden, wie Chlor, Brom, Jod, Fluor, anschliesst.

Die Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure ($C^2NH=HCy$), eine Verbindung von Cyan mit Wasserstoff, findet sich nur in geringen Mengen gebildet in dem Saft einiger Wurzelknollenarten der *Jatropha Manihot* und einiger Drupaceen. In reichlicher Menge wird diese Säure erzeugt aus den zerriebenen

Samen dieser letzteren Pflanzen, und zwar entsteht sie durch die Aufeinanderwirkung des darin enthaltenen Amygdalins und Emulsins bei Gegenwart von Wasser. Sie entsteht ferner bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe, häufig auch bei Einwirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe. Ameisensaures Ammon als Dampf durch ein bis auf 200° erhitztes Rohr geleitet, zerfällt in Cyanwasserstoff und Wasser ($\text{NH}^1\text{O}, \text{C}^2\text{HO}^3$ geben C^2NH und 4HO). Für den pharmaceutischen Gebrauch wird sie aus Cyanmetallen durch starke Säuren mit Beihilfe von Wasser dargestellt.

Viele andere Pharmacopöen haben eine weingeistige Blausäure recipirt, *Ph. Hann.* hat der wässrigen den Vorzug gegeben.

Sie lässt dem Kaliumeisenecyanür ($2\text{KaCy} + \text{FeCy} + 3\text{HO}$) nur soviel Schwefelsäure zusetzen, dass das Kalium des Salzes in einfach schwefelsaures Kaliumoxyd verwandelt wird.



$$211 : 2 \times 49 = 8 \text{ Drachm. : } x (=3,7) \text{ Drachm.}$$

Andere Pharmacopöen schreiben doppelt so viel Schwefelsäure vor, damit jene 2 Aeq. Kalium Gelegenheit haben zweifach schwefelsaures Kaliumoxyd zu bilden, und die Abscheidung von Cyanwasserstoff leicht vor sich gehe. In der Praxis hat es sich nun gezeigt, dass das eine und das andere Verhältniss an Säuremenge ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute an Cyanwasserstoff ist, eher hat man die Beobachtung gemacht, dass das grössere Verhältniss der Schwefelsäure eine Veranlassung wird, aus dem freien Cyanwasserstoff ameisensaures Ammoniumoxyd ($\text{NH}^1\text{O}, \text{C}^2\text{HO}^3$) zu erzeugen. ($\text{C}^2\text{N}, \text{H}$ und 4HO bilden $\text{NH}^1\text{O}, \text{C}^2\text{HO}^3$). Während die Schwefelsäure das Ammoniumoxyd an sich nimmt, wird die Ameisensäure frei und destillirt mit der Cyanwasserstoffsäure über. ($\text{NH}^1\text{O}, \text{C}^2\text{HO}^3$ und SO^3, HO geben $\text{NH}^1\text{O}, \text{SO}^3$ und $\text{C}^2\text{HO}^3, \text{HO}$). Nun soll zwar diese Ameisensäure der Haltbarkeit der Cyanwasserstoffsäure (nach Wackenroder) sehr zuträglich sein, es dürfte aber dennoch der Vorschrift der *Ph. Hann.* nicht zum Vorwurf gereichen, wenn sie keine Ameisensäure in ihre Cyanwasserstoffsäure haben will. Jene Vorschrift ist im Ganzen tadelfrei bis auf das Kochen des Retorteninhaltes über freier Flamme. Bei Destillationen von Substanzen, die der Gesundheit und dem Leben gefährlich werden können, wenn sich dabei irgend ein Umstand, er mag durch Zufall oder Nachlässigkeit möglich sein, ereignet, soll man vernünftiger Weise immer das Verfahren wählen, was solche Umstände sicherer ausschliesst. Dies scheinen die Verfasser der *Ph. Hann.* nicht bedacht zu haben und darum erkläre ich sie im Interesse der Fachgenossen, die nach dieser Pharmacopöe arbeiten müssen, für nicht praktisch durchbildet, eine Pharmacopöe mit der nöthigen Umsicht zu bearbeiten. Je nachdem die Mischung aus Kaliumeisenecyanür, Schwefelsäure und Wasser kürzere oder längere

Zeit vor dem Erwärmen auf einander gewirkt haben, tritt wegen des pulvrigen Absatzes ein geringeres oder stärkeres Stossen im Retorteninhalte ein, das nicht selten in eine hüpfende Bewegung der Retorte übergeht. Wie leicht dabei eine Zertürmung der Retorte möglich wird, liegt klar auf der Hand. Verständig ist es die Retorte in ein kleines Sandbad zu stellen. Die Fugen sollen mit Blase oder Kitt geschlossen werden. Blase ist hier entschieden der sicherste Verschluss: Die Retorte erhält eine Lage, dass ihr Schnabel nicht in der gewöhnlichen abwärts sich neigenden Richtung befindet, sondern sanft aufwärts steigt, und wird mit einem stumpfwinkligen Glasrohr mit dem *Liebig'schen* Kühler, der bereits oben S. 25. beschrieben und abgebildet ist, verbunden. Beistehende Ab-



bildung giebt diese zweckmässige Vorrichtung an. Die Destillationsmasse ist keine klare Flüssigkeit, es bildet sich vielmehr darin eine pulvrige Abscheidung, die wegen ihrer Schwere fortwährend strebt, sich auf dem Retortenboden abzulagern, aber durch die in Pausen sich an letzterem bildenden Wasserdampfblasen plötzlich wieder losgerissen und emporgehoben wird. Wenn schon an und für sich das Wasser in Glasgefässen stossend kocht, so findet dies bei der gleichzeitigen Hebung des Bodensatzes um so reichlicher und stärker statt. Ist endlich der grösste Theil des Flüssigen überdestillirt, so wird die Masse breiig und zusammenhängender, sie kann nicht mehr von den heissen Wasserdampfblasen in Menge gehoben werden, und es tritt in Folge dieses Verhaltens ein Spritzen der Masse ein, theilweise bilden sich auch Blasen die sich durch den Wasserdampf vergrössernd bis fast in den Retortenschnabel hineinziehen. Hieraus ergiebt sich das Zweckmässige der Retortenlage. Selbst bei Anwendung eines Kolbens würden die Möglichkeiten kaum ausgeschlossen sein, dass nicht etwas von der Destillationsmasse in das Gasleitungsrohr hineinspritzen und das Destillat verunreinigen könnte.

Das Eingiessen der verdünnten Schwefelsäure durch den in eine seitliche Lage versetzten Tubus der Retorte muss hier mit einem winklig gebogenen Glasrohr, dem ein Trichter aufgesetzt ist, geschehen. Uebrigens ist eine Tubulatrete keine Nothwendigkeit, eine nicht tubulirte erfüllt auch den Zweck, weil man diese auf dem Wege ihres Schnabels beschicken kann,

und eine Verunreinigung des Schnabels ganz gleichgültig bleibt. Anderer Seits entsteht beim Aufgiessen der Säure auf das Kalium-eisencyanür keine Gasentwicklung. Man kann mit Ruhe die Retorte beschicken und mit Dampfleitungsrohr und Kühler verbinden.

Das Kühlrohr soll in die Vorlage hineinreichen und zwar so, dass es mit seinem äussersten Ende das Wasser in der Vorlage fast berührt. Der Zweck dieser Vorsicht ist das sich entwickelnde Cyanwasserstoffgas und die abtropfende wässrige Cyanwasserstoffsäure so nahe wie möglich dem Wasser der Vorlage zu bringen, damit es von diesem sogleich aufgenommen und ein Entweichen oder Verdunsten nach ausserhalb möglichst verhindert werde. Das Kühlrohr eines *Liebig'schen* Kühlers ist gerade. Um es zu verlängern und mit der nöthigen Krümmung zu versehen, setzt man ihm eine gekrümmte *Al-longe*, eine gläserne Tille, auf und befestigt sie mit Blase. In



Gekrümmte Al-longe
zur Verlängerung des
Abflusses des
Kühlrohrs im *Liebig'schen* Kühler.

dem Maasse als die Flüssigkeitssäule in der Vorlage wächst, wird letztere niedriger gestellt, so dass das Ende der Kühlrohrverlängerung in dem vorgeschriebenen Abstände von dem Niveau der Flüssigkeit verbleibt. Tief eintauchen darf es nicht, damit bei eintretender Abkühlung der Retorte, die Flüssigkeit nicht in das Kühlrohr hinaufsteigen kann.

Von der Destillation der Blausäure, die an einem abgesonderten Theile des Laboratoriums vorzunehmen ist, soll die Gegenwart unbefugter Personen ferngehalten werden. Ferner unterlasse man das Riechen an dem Apparat, um etwa Undichten aufzusuchen.

Das Destillat wird nach der Vorschrift bis auf sechs Unzen mit Wasser verdünnt und dann aufbewahrt. Eine Pharmakopöe, wie die Hannöversche, die so viel unnöthiges und überflüssiges Zeug enthält, hätte aus Gewissenhaftigkeit sagen müssen: *Das Destillat wird bis auf sechs Unzen oder mit soviel destillirtem Wasser verdünnt, bis dass es 2 Procent Cyanwasserstoff enthält.* Nehmen wir nur den Umstand an, dass der Arbeiter von dem: *bis der Inhalt der Retorte nur noch feucht ist*, abweichende Begriffe habe, so kann das Destillat ärmer oder reicher an Blausäure ausfallen. In zwei angestellten Destillationen bis auf ein feuchtes Aussehen des Retortenrückstandes ausgeführt, wurde nach der vorgeschriebenen Verdünnung des Destillats bis auf 6 Unzen eine Säure mit 2,06 Proc. und 2,68 Proc. erhalten.

Es ist die Stellung des Destillats auf den vorgeschriebenen Cyanwasserstoffgehalt der wichtigste Punkt in der Darstellung der officinellen Säure. Hat man nach der weiter unten unter „Prüfung“ angegebenen Methode den Procentgehalt

an Cyanwasserstoff des bis auf fünf Unzen und 100 Gran mit Wasser verdünnten Destillats gefunden (wobei die 100 Gran der Flüssigkeit zum Versuch dienten), so berechnet man daraus das Maass der weiteren Verdünnung. Gesetzt der Gehalt betrüge in jenen 5 Unzen oder 40 Drachm. Flüssigkeit 3 Proc. Cyanwasserstoff. Wie viel Wasser wäre noch hinzuzumischen um eine 2 procentige Säure darzustellen?

$$2 : 3 = 40 : x(60)$$

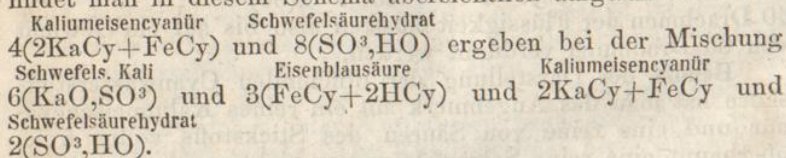
40 Drachmen der Flüssigkeit müssten also bis auf ein Gewicht von 60 Drachmen verdünnt werden.

Behufs der Darstellung der officinellen Cyanwasserstoffsäure hat man das Augenmerk auf ein reines Kaliumeisencyanür und eine reine von Säuren des Stickstoffs völlig freie, überhaupt eine reine Schwefelsäure zu richten.

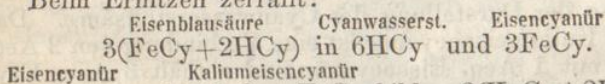
Theorie der Darstellung der Cyanwasserstoffsäure. Das krystallisirte Kaliumeisencyanür ist eine Verbindung von 2 Aeq. Cyankalium mit 1 Aeq. Eisencyanür und enthält 3 Aeq. Krystallisationswasser. Die Formel ist $2\text{KaCy} + \text{FeCy} + 3\text{HO}$. Lässt man auf diese Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur 4 Aeq. Schwefelsäurehydrat $-4(\text{SO}^3, \text{HO})-$ einwirken, so bildet sich zweifach schwefelsaures Kaliumoxyd und Cyanwasserstoff. (2KaCy und $4[\text{SO}^3, \text{HO}]$ geben $2[\text{KaO}, \text{HO}, 2\text{SO}^3]$ und 2HCy). Die Hälfte des Hydratwassers der Schwefelsäure giebt also ihren Sauerstoff an das Kalium, welches sich als Kaliumoxyd mit der Schwefelsäure zu zweifach schwefelsaurem Kali verbindet, der Wasserstoff tritt aber an das freigemachte Cyan und bildet damit Cyanwasserstoff. Dieses letztere verbindet sich in dem Momente seiner Entstehung mit dem Eisencyanür und bildet damit Eisencyanür-Cyanwasserstoffsäure (Eisenblausäure), deren Formel $\text{FeCy} + 2\text{HCy}$ oder $\text{H}^2\text{Cy}^3\text{Fe}$ ist. Dies ist der Grund, warum beim Uebergiessen des Kaliumeisencyanürs mit Schwefelsäure ein Blausäuregeruch nicht auftritt. Bei der Temperatur des Wasserkochpunktes und darüber zerfällt die Eisencyanür-Cyanwasserstoffsäure zu $\frac{3}{4}$ ihrer Menge in Eisencyanür, das nicht flüchtig zurückbleibt, und in Cyanwasserstoff, das als ein flüchtiger und gasförmiger Körper entweicht oder bei Gegenwart von Wasser mit diesem überdestillirt. Das unzersetzt bleibende $\frac{1}{4}$ der Eisencyanür-Cyanwasserstoffsäure nimmt aus dem zweifach schwefelsauren Kaliumoxyd unter Freimachen von Schwefelsäure eine entsprechende Menge Kalium auf und bildet damit Kaliumeisencyanür, so dass in dem Destillationsrückstand Kaliumeisencyanür (von der Formel $\text{KaCy} + 2\text{FeCy}$), zweifach schwefelsaures Kaliumoxyd und Eisencyanür nebst freier Schwefelsäure vertreten bleiben.

Werden zur Zersetzung des Kaliumeisencyanürs nur 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat verwendet, wie dies nach der Vorschrift der *Ph. Hann.* geschieht, so werden überhaupt ohne Anwendung von Wärme von vornherein nur $\frac{3}{4}$ des Kaliumeisencya-

nürs in der oben angegebenen Weise zersetzt, jedoch mit der Abweichung, dass sich nur einfach schwefelsaures Kaliumoxyd bildet. Bei Anwendung von Wärme zerfällt die ganze Menge der freien Eisencyanür-Cyanwasserstoffsäure in Cyanwasserstoff und Eisencyanür, welches letztere dann mit dem letzten Viertel des unzersetzten Kaliumeisencyanür die Verbindung $=\text{KaCy} + 2\text{FeCy}$ erzeugt. Den Vorgang in seinen Hauptmomenten findet man in diesem Schema übersichtlich aufgeführt:



Beim Erhitzen zerfällt:



3FeCy und $2\text{KaCy} + \text{FeCy}$ bilden $2(\text{KaCy} + 2\text{FeCy})$.

Diese letztere Verbindung nimmt an der Luft Sauerstoff auf und wird blau. Um sie zu verwerthen setzt man ihr etwas Salpetersäure zu, bringt sie auf ein Filter, wäscht sie mit Salpetersäure angesäuertem Wasser aus, trocknet sie und verwendet sie als blaues Farbmateriale.

Eigenschaften der officinellen Cyanwasserstoffsäure. Diese ist eine klare, farblose völlig flüchtige, Lackmus schwach und vorübergehend röthende Flüssigkeit, von eigenthümlichem bittermandelähnlichem, etwas stechendem Geruche. Mit einigen Tropfen Aetzkalklösung, dann mit etwas Eisenchloridlösung und zuletzt bis zur sauren Reaktion mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, lässt sie einen Niederschlag von Berlinerblau fallen. Sie soll 2 Procent Cyanwasserstoff enthalten.

Aufbewahrung und Dispensation. Unter dem Einflusse des Lichtes, so wie auch mit Luft in Berührung findet mit dem Cyanwasserstoff der Blausäure eine Veränderung statt. Sie wird zuerst trübe, später bräunlich und es scheidet sich nach und nach eine humusartige Substanz ab, welche für Azulmsäure ($\text{CN}^2 + 2\text{HO}$) gehalten wird. Gleichzeitig treten noch andere Zersetzungsprodukte wie Ammon, Ameisensäure, Cyansäure, Kohlensäure auf. (Je concentrirter eine Blausäure ist, um so eher unterliegt sie der Zersetzung). Wegen dieses Verhaltens muss die Blausäure in völlig gefüllten kleinen Fläschchen (Zweidrachmengläschen) und mit einer Harzschicht tektirt an einem dunklen Orte, am besten in einer mit Sand gefüllten Blechbüchse neben den sogenannten direkten Giften aufbewahrt werden. Das Aufbewahren in blauen oder dunkelbraunen Fläschchen ist nicht empfehlenswerth, weil sich das Auge nicht sogleich von der gehörigen Beschaffenheit der Säure überzeugen kann. Bei der Handhabung der Säure bewahre

man verletzte Körpertheile, Schnittwunden an den Fingern, damit nicht Blausäure in dieselben hineinspritze! — Im Betreff der Dispensation ist es neben der selbstverständlichen Genauigkeit Regel, die Säure in seit längerer Zeit angebrochenen Fläschchen zu verwerfen und die Säure aus einem frischen Fläschchen in Gebrauch zu nehmen. Gemeinlich kommt die Blausäure nur tropfenweise zur Dispensation. Eine weingeistige Blausäure lässt sich sehr leicht abtropfen, schwieriger eine wässrige, übrigens ist auch das Abtropfen in einzelnen Tropfen aus einem ganz gefüllten Fläschchen nicht ausführbar. Es ist daher ganz besonders bei der wässrigen Blausäure ein zweimaliges Abtropfen nöthig, indem man aus dem kleinen Standgefäß in ein anderes kleines Fläschchen tropft und aus diesem in das Gefäß, in welchem die Blausäuremischung dispensirt wird. Eine Reiteration soll nicht ohne specielle Anweisung des Arztes geschehen, selbst wenn auch die Mischung so verdünnt wäre, dass kein Schaden damit geschehen kann. Im Handverkauf darf die Blausäure nie abgegeben werden.

Anwendung. Die officinelle Blausäure wird höchst selten und nur medicinisch angewendet, mitunter in besonderen Fällen zur Vergiftung warmblütiger Thiere. Ihr hauptsächlicher Heilwerth basirt auf ihrer beruhigenden Wirkung auf das Nervensystem. Man giebt sie innerlich zu $\frac{1}{4}$ —2 Tropfen aber stets noch verdünnt in Tropfen, Mixturen bei Krankheiten des Darmkanals (Koliken, Gastritis, Apepsie), der Respirationswerkzeuge (chronischen Katarrhen, Keuchhusten, Asthma), des Herzens (Herzklopfen, Herzentzündung), bei verschiedenen Nervenleiden, katarrhalen Leiden der Urogenitalorgane, Scrophulose, Krebschmerzen. Aeusserlich mehr oder weniger verdünnt findet sie Anwendung in Waschwässern bei Krebsgeschwüren, sehr schmerzhaften oder juckenden Hautaffektionen etc.

Gegengift. Die Blausäure ist ein schnell tödtendes Gift. Gegenmittel sind Chlorwasser oder Bleichkalklösung (Calcar. hypochloros. Grm. 4, Aquae dest. Grm. 200, Acid. hydrochloric. Gtt. X. Auf zweimal zu nehmen), Begiessungen und Umschläge mit kaltem Wasser.

Prüfung auf den Cyanwasserstoffgehalt. Die Güte der Blausäure gründet sich in erster Linie auf den Procentgehalt an Cyanwasserstoff. Setzt man in einem klaren Glase zu der mit Wasser verdünnten Säure eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein Niederschlag von Cyansilber (AgCy). Man tropft von der Silberlösung so lange hinzu, als noch ein Niederschlag erscheint. Um diesen Punkt mit Sicherheit zu finden, schüttelt man den Inhalt des Fläschchens nach dem jedesmaligen Zusatze, in Folge dessen der Niederschlag sich schneller zusammenballt und absetzt, so dass über ihm die wasserklare Flüssigkeit sich sammelt. Man schneidet zwei glei-

che und gleich schwere Papierfilter, steckt diese in einander in einen Trichter und sammelt in ihnen den Niederschlag. Man wäscht diesen mit Wasser aus, trocknet ihn im Wasserbade und wägt ihn, wobei das eine Filter als Tara des anderen dient. 10 Theile (Grane) des Cyansilbers entsprechen 2 Theilen (Granen) Cyanwasserstoff.

AgCy		CyH		Cyansilb.		Cyanwasserst.	
134		27		= 10		: x(=2,015)	
Cyansilber entspr. Cyanwasserstoff				Cyansilber entspr. Cyanwasserstoff			
10	"	2		13,5	"	2,7	
10,5	"	2,1		14	"	2,8	
11	"	2,2		14,5	"	2,9	
11,5	"	2,3		15	"	3	
12	"	2,4		16	"	3,2	
12,5	"	2,5		17	"	3,4	
13	"	2,6		18	"	3,6	

Rascher und sicher bestimmt man den Cyanwasserstoffgehalt nach *Liebig's* Methode, nach der auch nur halb so viel Silbersalz in Anspruch genommen wird. Man löst 11 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 1037 Gran (oder 17 Drachm. 17 Gran) destill. Wasser, so dass die Summa des Gewichts der Lösung 1048 Gran beträgt. Je 300 Gran (oder 5 Drachm.) dieser Lösung entsprechen einem Gran wasserleerer Blausäure. Man verfährt folgender Weise. In ein vierunzenhaltiges Stockglas werden genau 100 Gran der Blausäure gegeben und mit ungefähr 400 Gran destill. Wasser verdünnt, dann 5—6 Gran trocknes Aetzkali oder eine entsprechende Menge Tropfen Aetzkallösung hinzugesetzt und endlich anfangs in angemessenen kleinen Portionen später tropfenweise von der Silberlösung und zwar so lange, bis unter Umschütteln eine sichtbar bleibende Trübung entsteht. Man bestimmt das Gewicht der hierzu verbrauchten Silberlösung nach Granen und dividirt mit 300. Der Quotient giebt den Procentgehalt an Cyanwasserstoff an. Giesst man zu einer mit Aetzkali alkalisch gemachten cyanwasserstoffhaltigen Flüssigkeit etwas salpetersaure Silberoxydlösung, so entsteht augenblicklich zwar ein Niederschlag, der aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet. Das gebildete Cyansilber vereinigt sich nämlich mit dem gegenwärtigen Cyankalium zu einer Doppelverbindung ($KaCy + AgCy$), die in Wasser leicht löslich ist, auch von gegenwärtigem freien Kali und Chlornatrium nicht zersetzt wird und dabei nicht in ihrer Auflöslichkeit gehindert ist. Mit dem Punkte, in welchem alles Cyan der Flüssigkeit zu dieser Doppelverbindung verbraucht ist, wirkt das weiterhin zugesetzte salpetersaure Silberoxyd zersetzend auf jene lösliche Doppelverbindung und Cyansilber fällt nieder. Auf je 2 Aeq. Cyanwasserstoff gebraucht man 1 Aeq. Silberlösung.

Prüfung auf Reinheit. Die wasserhelle farblose Flüssigkeit darf auf Platinblech verdunstet keinen Rückstand (fixe Stoffe, Weinstein) hinterlassen. Mit Chlorbaryumlösung ver-

setzt soll keine Trübung entstehen, welche Schwefelsäure anzeigt. Uebrigens schützt eine kleine Menge Schwefelsäure das Präparat lange Zeit vor dem Verderben. Versetzt man die Säure mit reinem Boraxpulver, schüttelt gut um, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in stark verdünnter Salpetersäure und versetzt einen Theil der dekantirten Lösung mit salpetersaurer Silberoxydlösung, so zeigt ein entstehender Niederschlag Chlorwasserstoffsäure an. Ein anderer Theil der Lösung mit molybdänsaurem Ammon versetzt und aufgeköcht giebt eine gelbe Färbung oder solche Fällung bei Gegenwart von Phosphorsäure. Schwefelwasserstoffverrät sich durch den Geruch und eine braune oder schwarze Trübung auf Zusatz von Bleiessig. Löst man etwas Quecksilberoxyd unter Umschütteln in der Blausäure und kocht dann auf, so zeigt eine graue Trübung, die in Folge der Reduktion des Quecksilberoxyds zu Quecksilber entsteht, die Gegenwart von Ameisensäure an. Ein geringer Gehalt an dieser Säure macht das Präparat nicht verwerflich.

Die meisten der obigen Verunreinigungen sind nur bei einer käuflichen Blausäure möglich, weil es eine Menge Darstellungsweisen aus verschiedenen Cyanmetallen giebt, wie z. B. die Zersetzung von Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff, des Cyanbleies durch verdünnte Schwefelsäure, des Cyankalium durch Weinsteinsäure. Diese letztere von Clark angegebene besteht darin, dass man 3 Th. reines Cyankalium in 62 Th. destill. Wasser löst, hierauf 7 Th. gepulverte Weinsäure zusetzt, schüttelt und dann die klare Flüssigkeit von dem gebildeten Weinstein dekantirt. Handelt es sich um Darstellung einer weingeistigen Säure, so verwendet man statt des Wassers rektificirten Weingeist. Die Flüssigkeit enthält 2 Proc. Cyanwasserstoff.

Acidum nitricum.

Acidum nitricum purum *Ph. Hass.* Acidum nitricum purum concentratum *Ph. Hann.* Reine Salpetersäure.

Ph. Bor. Gepulvertes salpetersaures Kali wird in eine gläserne Retorte gegeben und mit gleichviel roher Schwefelsäure übergossen, so dass die Retorte zur Hälfte angefüllt ist. Nach Anlegung einer genügend weiten Vorlage, die genügend kühl gehalten wird, geschieht die Destillation anfangs bei mässigem, gegen das Ende allmählig verstärktem Feuer, bis der Rückstand in der Retorte ruhig fließt. Das Destillat giesst man in eine andere Retorte und erhitzt es darin so lange, bis einige Tropfen der übergehenden Flüssigkeit mit Silbernitratlösung geschüttelt nicht mehr erkennbar trübe erscheinen. Was nun in der Retorte zurückbleibt wird mit destillirtem Wasser

bis auf ein spec. Gew. von 1,180 verdünnt, so dass die gewonnene Säure 25 Proc. anhydrischer Salpetersäure enthält.

Ph. Hass. Acht Pfund eines von Chlorkalium soviel als möglich freien, getrockneten und grobgepulverten salpetersauren Kalis werden in eine Tubulatretorte gegeben und mit Hilfe eines Trichters mit einer gleichen Quantität Englischer Schwefelsäure übergossen. Die Retorte soll nur halb voll sein und in ein Sandbad gesetzt werden. Nach Anfügung einer ausreichend geräumigen Vorlage wird die Destillation mit gelindem Feuer in Gang gebracht und zwar in der Art, dass die zuerst übergehenden Chlor-haltigen Theile für sich aufgefangen werden. Bisweilen lässt man einige Tropfen des ersten Destillats in ein Glas fallen, welches 2 Tropfen concentrirter salpetersaurer Silberlösung und 2 Drachm. destill. Wasser enthält, um zu sehen, ob eine Chlorreaktion erscheint oder nicht. Hört diese auf (reactione finita), so wird eine reine tubulirte Vorlage angelegt, der eine gerade Glasröhre eingesetzt ist, und nach dem Trocknen der Lutirung und bei guter Abkühlung die Destillation mit vermehrtem Feuer fortgesetzt. Letztere ist beendet, wenn der Destillationsrückstand fast trocken erscheint.

Das Destillat wird mit destill. Wasser bis auf ein spec. Gew. von 1,200 verdünnt. Diese Operation geschieht in einem farblosen Glase, es soll auch nicht bei der Stellung auf das spec. Gew. übersehen werden, dass sich die Säure beim Vermischen mit Wasser stark erhitzt (Acidum, Aqua mixtum valde incallescere). Uebrigens ist es von höchster Wichtigkeit, die verdünnte Säure (acidum dilutum) in einem kurzhalsigen Kolben, der in ein Wasserbad gestellt ist, zu erhitzen, damit dadurch das Stickstoffoxyd verflüchtigt werde und das Destillat (destillatum) in eine geruchlose Salpetersäure übergehe.

Ph. Hann. Reines (purum) salpetersaures Kali wird in einer geräumigen Tubulatretorte vorsichtig nach und nach (?) mit gleichviel konc. Engl. Schwefelsäure übergossen und nach Anfügung einer Vorlage ohne Lutirung bei anfangs gelindem später verstärktem Feuer destillirt, bis der Inhalt der Retorte flüssig geworden ist und nichts mehr übergeht. Die Destillation ist aus dem Sandbade oder über freiem Feuer vorzunehmen. Das Destillat wird mit destill. Wasser bis auf ein spec. Gew. von 1,20 gebracht. Ausbeute 15 Th. Dosis 15—20 Tropfen.

Die Salpetersäure sollen die Araber schon im 6ten Jahrhundert n. Chr. gekannt haben. Raimund Lull gewann sie im Jahre 1225 durch Destillation aus einem Gemisch von Salpeter und Thon, Basil Valentin im 15ten Jahrhundert aus Salpeter und Eisenvitriol und Glauber im 17ten Jahrhundert aus Salpeter und Vitriolöl. Die Zusammensetzung der Salpetersäure lehrte Cavendish 1785 kennen. Deville stellte wasserleere Sal-

petersäure in Krystallform dar. Er schied sie mittelst Chlor aus dem salpetersauren Silberoxyd ab.

Die Bildung der Salpetersäure in der Natur wird unter *Kali nitricum* erwähnt werden. Künstlich kann man sie erzeugen, wenn man durch ein Gemisch von (2 Volum) Stickstoff und (5 Volum) Sauerstoff elektrische Funken gehen lässt, wobei sie stets nur an dem Punkte entsteht, in welchem der Funken das Gasgemisch berührt. In dieser Art entstanden trifft man die Salpetersäure im Gewitterregen an. Sie wird gebildet beim Hindurchleiten eines Gemisches aus Ammongas und Sauerstoff durch eine glühende Röhre. Verbrennt Wasserstoff in atmosphärischer Luft, so enthält das entstandene Wasser Spuren Salpetersäure.

Den Namen Scheidewasser erhielt diese Säure wegen ihrer Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber, und den Namen Salpetersäure, weil man sie aus dem Salpeter (*Sal Petrae*) darstellte.

Das Salpetersäurehydrat (NO^5HO) ist eine saure ätzende, im reinen Zustande farblose Flüssigkeit von 1,52 spec. Gew. Sie siedet bei 86°C . und destillirt bei dieser Temperatur unter theilweiser Zersetzung in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure über. Diese Zersetzung wird durch eine höhere Temperatur, sowie durch Einwirkung des Sonnenlichtes, wasseranziehender Substanzen (wie conc. Schwefelsäure) begünstigt und vermehrt. Das in Folge jener Zersetzung abgeschiedene Wasser giebt zur Bildung des zweiten Salpetersäurehydrats ($\text{NO}^5\text{HO} + 3\text{HO}$) Veranlassung und der Kochpunkt steigt, denn dieses zweite Hydrat kocht bei 123°C . Das erste Hydrat zieht an der Luft Feuchtigkeit an und raucht oder dampft, indem das verdunstende Salpetersäurehydrat die in der Luft befindliche Feuchtigkeit anzieht und sich damit zu Dunstbläschen verdichtet. Es hat überhaupt eine starke Verwandtschaft zum Wasser, und beim Vermischen mit diesem findet eine beträchtliche Temperaturerhöhung statt.

Das zweite Hydrat ($\text{NO}^5\text{HO} + 3\text{HO}$) hat ein spec. Gew. von 1,417 und kocht bei 123°C . ohne sich zu zersetzen. Es ist also eine weit konstantere Verbindung. Destillirt man eine verdünnte Salpetersäure, so geht zuerst eine stark wässrige Säure über, der Kochpunkt steigt allmählig bis auf 123°C . und bleibt auf dieser Höhe stehen, indem jenes zweite Hydrat überdestillirt.

Beide Hydrate, das erstere im stärkeren Maasse als das zweite, zerstören durch Oxydation organische Gewebe und färben die Haut gelb.

Nach den Vorschriften der kommentirten Pharmakopöen wird die Salpetersäure aus Salpeter (salpetersaurem Kali) mit Hilfe der Schwefelsäure dargestellt.

Vorgang bei der Salpetersäuredarstellung. Wird ein Aeq.

salpetersaures Kali ($\text{K}\text{a}\text{O}, \text{NO}^5$) mit 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat (SO^3, HO) der Destillation unterworfen, so bildet sich zweifach schwefelsaures Kali ($\text{K}\text{a}\text{O}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$) und die Salpetersäure destillirt bei mässiger Hitze als Hydrat (NO^5, HO) über.

$\text{K}\text{a}\text{O}, \text{NO}^5$ und $2(\text{SO}^3, \text{HO})$ geben $\text{K}\text{a}\text{O}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$ und NO^5, HO .

Nimmt man auf 1 Aeq. salpetersaures Kali nur 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat, so bildet die Hälfte des Kalis des Salzes mit der Schwefelsäure zweifach schwefelsaures Kali und bei der Destillation geht bei mässiger Hitze die vom Kali abgeschiedene Salpetersäure über, die andere Hälfte des salpetersauren Kalis bleibt also unersetzt.

$\text{K}\text{a}\text{O}, \text{NO}^5$ und SO^3, HO geben $\text{K}\text{a}\text{O}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$ und NO^5, HO .
 $\text{K}\text{a}\text{O}, \text{NO}^5$ und SO^3, HO geben $\text{K}\text{a}\text{O}, \text{NO}^5$

Wird die Temperatur erhöht, so wirkt endlich das zweite Aeq. Säure des zweifach schwefelsauren Kalis auf die unzeretzte Hälfte des salpetersauren Kalis ein, die Salpetersäure dieser Hälfte wird abgeschieden, destillirt über, und einfach schwefelsaures Kali bleibt im Destillationsgefäss zurück

$\text{K}\text{a}\text{O}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$ geben $2(\text{K}\text{a}\text{O}, \text{SO}^3)$ und NO^5, HO .
 $\text{K}\text{a}\text{O}, \text{NO}^5$

Die sehr hohe Temperatur, welche zur Abscheidung dieser anderen Hälfte Salpetersäure nöthig ist, lockert den elementaren Bestand der Salpetersäure und ein ziemlicher Theil derselben zerfällt in Wasser (HO), Untersalpetersäure (NO^4) und Sauerstoff (O).

NO^5, HO geben HO und NO^4 und O .

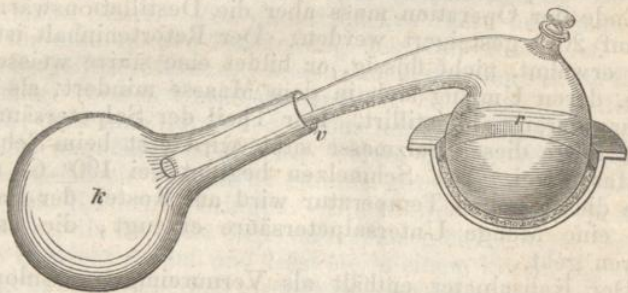
Aus dem Angeführten ergibt sich von selbst die Nothwendigkeit 1 Aeq. salpetersaures Kali mit 2 Aeq. Schwefelsäure zu zersetzen, wie dies die kommentirten Pharmakopöen auch vorschreiben. Nach der Theorie müsste als Destillat das einfache Salpetersäurehydrat (NO^5, HO) erhalten werden, in der Wirklichkeit enthält das Destillat aber mehr Wasser. Der Grund davon liegt einerseits darin, dass die Salpetersäure selbst eine grosse Verwandtschaft zum Wasser hat, und sie daher dem zweifach schwefelsauren Kali einen Theil des basischen Wassers entzieht. Andererseits nimmt sie das Wasser auf, welches das abgeschiedene einfache Salpetersäurehydrat in Folge der Zersetzung in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure darbietet.

Darstellung der officinellen Salpetersäure. Die Vorschriften der kommentirten Pharmakopöen stimmen darin überein, dass sie 1 Aeq. salpetersaures Kali durch 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat zersetzen lassen

$\text{K}\text{a}\text{O}, \text{NO}^5$	$2(\text{SO}^3, \text{HO})$	Salpeter	Schwefelsäurehydrat
101	: 2×49	= 100 Th.	: 97 Th.

Da die Engl. Schwefelsäure stets etwas mehr Wasser als das Hydrat enthält, so nähern sich gleiche Theile des salpetersauren Kalis und der Schwefelsäure diesem stöchiometrischen Verhältniss. Der Kalisalpeter wird gröblich gepulvert in die Re-

torte gegeben und mit einem gleichen Gewichte Engl. Schwefelsäure übergossen,*) so dass die Retorte halb gefüllt ist. Bequem ist es eine langschnabelige Tubulatretorte zu verwenden und diese in ein Sandbad zu stellen. Zwar erwähnt und empfiehlt die *Ph. Hann.* in ihrer Vorschrift die Destillation über freiem Feuer, doch ist sie hier gerade zu verwerfen, weil die Destillationsmasse kein guter Wärmeleiter und nicht flüssig ist, und aus diesem Grunde eine Ueberhitzung des Retortenbodens stattfindet. Einer Ueberhitzung folgt aber, wie wir oben erfahren haben, eine Zersetzung eines Theiles der Salpetersäure. Im Sandbade findet die Durchwärmung ruhiger und gleichmässiger statt und die Retorte steht fest. Die Höhe der Sandschicht unter dem Retortenboden mag eine Viertel-Fingerbreite betragen und der Sand wird bis über das Niveau der Füllung um die Retorte aufgeschüttet. Man legt einen Kolben als Vorlage an, jedoch so, dass der Retortenschnabel bis in den Bauch des Kolbens hineinreicht und auch der Rand des Kolbenhalses den Retortenschnabel ziemlich anliegend umfasst. Die Verdich-



tung der Salpetersäuredämpfe beansprucht in der kälteren Jahreszeit fast keine Abkühlung. Schon durch die äussere atmosphärische Luft wird ein grosser Theil der Dämpfe in der oberen, aus dem Sandbade hervorragenden Retortenhälfte verdichtet und fliesst in die Destillationsmasse zurück. Aus diesem Grunde bedeckt man das Gewölbe der Retorte mit einem Papphut oder einer wärmenden Decke und die Destillation geht um so rascher vor sich. Umhüllt man im Sommer den Kolben *k* mit einem leinenen Tuche oder einem Netze, und lässt darauf einen mässigen Strahl kaltes Wasser fliessen, oder man gebraucht den bereits Seite 35 erwähnten Kühlsack, so findet eine vollständige Verdichtung der Dämpfe statt und was sich dabei etwa als Untersalpetersäure aus der Fuge des Kolbens bei *v*

*) Im Falle man eine nicht tubulirte Retorte in den Gebrauch nimmt, so geschieht die Beschickung derselben in der Weise, wie bereits Seite 33 erwähnt ist.

hervordrängt, ist zu unbedeutend durch stärkere Abkühlung zurückhalten zu wollen. An kalten Wintertagen ist, wie oben bemerkt, eine Abkühlung mit Wasser ganz überflüssig. Damit die Wärme des Ofens von der Vorlage abgehalten bleibt, stellt man ein Brett oder einen Ofenschirm dazwischen. Schlägt man etwas Wasser vor, um die Verdichtung der Dämpfe zu sichern, so erhitzt sich dies Wasser ungemein stark, so dass der Zweck weniger gut erreicht wird. Wenngleich die *Ph. Hass.* ein Lutiren der Fugen vorschreibt, so hat sie dies (wie auch bei der Destillation der verdünnten Essigsäure) aus alter Gewohnheit gethan. Bei der Salpetersäuredestillation ist jedes Lutum zu vermeiden, weil dasselbe nicht allein angegriffen wird, weil auch beim Abnehmen der Vorlage leicht Lutumtheile abbröckeln und in das Destillat fallen können. Ebenso ist das Einsetzen eines Glasrohres in den Tubus der Kolbenvorlage, welches diese *Ph.* anbefiehlt, verwerflich, wenn dies mittelst eines Korkes geschehe.

Die Destillation beginnt beim Wasserkochpunkte und ist bei einer Temperatur von 115–130° C. im besten Gange. Gegen das Ende der Operation muss aber die Destillationswärme bis fast auf 200° gesteigert werden. Der Retorteninhalt ist, wie schon erwähnt, nicht flüssig, er bildet eine starre weisse Salzmasse, deren Umfang sich in dem Maasse mindert, als Salpetersäure daraus abdestillirt. Der Theil der Salpetersäure, der in der Mitte dieser Salzmasse sitzt, wird erst beim Schmelzen der Masse frei. Das Schmelzen beginnt bei 190° C. und in Folge dieser hohen Temperatur wird auf Kosten der Salpetersäure eine Menge Untersalpetersäure erzeugt, die natürlich verloren geht.

Der Kalisalpeter enthält als Verunreinigung Chlorcalcium und Chlornatrium. Schon beim Aufgiessen der Schwefelsäure auf den Kalisalpeter entwickeln sich Dämpfe, mehr noch beim Beginn der Destillation füllt sich der Apparat mit braunrothen Dämpfen an. Die freigemachte Salpetersäure wirkt auf die gleichzeitig freigewordene Chlorwasserstoffsäure oxydirend und es bilden sich Untersalpetersäure, Chlor und Wasser.

NO^5 und HCl bilden NO^4 und Cl und HO .

Diese Produkte gehen in das Destillat über und zwar bei Beginn der Destillation der Salpetersäure. Die *Ph. Hass.* lässt diesen Theil des Destillats so lange für sich auffangen, bis einige Tropfen des Uebergehenden mit Silbernitratlösung keine Trübung mehr zeigen. Mit dieser Prüfung beginnt man erst, wenn die braunen Dämpfe in der Retorte bereits sehr blass geworden sind. Man legt eine andere Vorlage vor und prüft, wie jene Pharmakopöe vorschreibt. Sobald das Abtröpfelnde sich mit einer sehr dünnen wässrigen Silberlösung ohne Trübung mischt, legt man einen reinen Kolben vor und destillirt bis zu Ende. Die Application eines zweiten Kolbens hat

den Zweck, den Retortenschnabel in eine chlorfreie Atmosphäre zu bringen und die im Retortenschnabel sich verhaltenden Dampfreste des Chlors zu sammeln und zu entfernen.

Dieses Verfahren der Scheidung der unreinen Säure von der reinen ist für die vorliegende Bereitungsmethode nichts weniger denn zu empfehlen. Jene starre Salzmasse in der Retorte hält lange Zeit Theile des Chlors eingeschlossen und man kann $\frac{1}{4}$ der zu gewinnenden Salpetersäure abdestilliren, ehe die reine Säure auftritt. Dies ist der Grund, warum das von der *Ph. Bor.* vorgeschriebene Verfahren den Vorzug verdient. Man destillirt ohne Unterbrechung die Säure ab und giebt das Destillat in eine in ein Sandbad gestellte Tubularetorte, legt einen kleinen Kolben (der einer Abkühlung nur im Sommer bedarf) vor und erhitzt so lange, bis einige Tropfen des Destillirenden mit dünner Silbernitratlösung versetzt ohne Trübung bleiben. Gut ist es immer auch hierbei den Kolben zu wechseln, um die in dem ersten Kolben dicht angehäuften Chlordämpfe zu entfernen. Die in der Retorte zurückbleibende Säure hat ein spec. Gew. von 1,455—1,46 enthält also 67—69 Proc. anhydrische Säure. Von dieser starken Säure hebt man einen Theil für eine spätere Darstellung des Kollodiums auf.

In Folge jener Erhitzung finden sich in der Säure in der Retorte noch einige Spuren Untersalpetersäure. Man entfernt dieselben dadurch, dass man durch den Tubus mit Hilfe eines Glastrichters der Säure ungefähr ein gleiches Volum destill. Wasser zusetzt und das Gemisch eine halbe Stunde gut heiss erhält, ohne es jedoch zum Kochen zu bringen. Die *Ph. Bor.* erwähnt diese Procedur nicht, die *Ph. Hass.* dagegen legt aus gleichgültigen Gründen grosses Gewicht darauf und lässt sie in einem kurzhalsigen Kolben, der in ein Wasserbad gestellt ist, bewerkstelligen. Die Wasserbadwärme lässt den Zweck erreichen, doch liegt kein Hinderniss vor, die Operation auch im Sandbade vorzunehmen.

Der Vollständigkeit halber verdient noch die Vorschrift der *Ph. Hann.* einige Worte der Kritik. Sie lässt *Kali nitricum purum*, wie sie in ihrem deutschen Texte sagt, anwenden, hat aber vergessen eine Vorschrift zur Bereitung dieses Salzes zu geben. Aus dem Destillat lässt sie die anhängende Untersalpetersäure auch nicht beseitigen. Der Vorschrift ist noch eine Anmerkung beigegeben, dass man aus chlorhaltigem Kalisalpeter eine reine Säure darstellen könne. Sie empfiehlt dazu das Verfahren, welches auch die *Ph. Hass.* aufgenommen hat, fügt aber noch den sehr klugen Rath hinzu, dass man auch aus dem chlorhaltigen Destillate mit Silberlösung die Chlorwasserstoffsäure fallen, das Chlorsilber absetzen lassen und dann die klare Säure rektificiren könne. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Salpetersäure stets etwas Chlorsilber in Lösung zurückhält, bei der Rektifikation aber wieder zersetzt (Salpetersäure ist eine stärkere Säure als die Chlorwasserstoffsäure), so dass das

Rektifikat dennoch Chlorspuren enthält. Ferner ist dieses Verfahren umständlich und kostspielig, auch ist die Destillation einer verdünnten Salpetersäure in sofern unangenehm, als man eine Lutirung meiden muss und die Verdichtung der Wasserdämpfe in der Vorlage nur durch eine sehr gute ununterbrochene Abkühlung möglich ist. Der Schluss jener Anmerkung lautet: *Endlich gelingt es sehr häufig, aus der im Handel vorkommenden concentrirten Salpetersäure durch fractionirte Rectifikation eine reine Säure zu erhalten, nachdem man die zuerst übergehende Chlor- und Chlorwasserstoffsäure enthaltende Säure entfernt hat. Diese Reinigung gelingt aber nur dann vollständig, wenn die rohe Säure mindestens ein spec. Gew. von 1,4 besitzt und frei von Jod ist. — Nicht häufig, sondern immer gelingt es, selbst wenn die rohe Säure auch nicht frei von Jod ist!*

Die Darstellung der reinen Säure aus der rohen käuflichen. Sie ist gerühmt worden, weil sie leicht und billig eine reine Säure liefert.

Eine Retorte wird bis zu $\frac{2}{3}$ ihres Raumes mit doppeltem Scheidewasser (spec. Gew. 1,35 bis 1,40) angefüllt, in ein Sandbad gesetzt und unter allmählicher Steigerung der Feuerung erhitzt, dass ihr Inhalt ruhig aufwallt. Nachdem $\frac{1}{5}$ abdestillirt ist oder wenn die braunrothen Dämpfe in der Retorte die Intensität ihrer Farbe verlieren, legt man eine andere Vorlage auf einige Minuten vor, damit das im Retortenhalse sich etwa verhaltende Chlor vorher entfernt werde. Hierauf legt man, wenn das Ueberdestillirende mit Silberlösung keine Reaktion erzeugt, die dritte Vorlage zum Auffangen der reinen Säure vor. Die Destillation wird so lange unter Abkühlung der Vorlage fortgesetzt, bis der Retorteninhalt auf $\frac{1}{5}$ seines ursprünglichen Raumes eingeeengt ist. Auf diese Weise gewinnt man $\frac{3}{5}$ einer reinen Säure von ungefähr 1,35—1,41 spec. Gew., während das erste übergehende und auch das in der Retorte zurückbleibende wieder als rohe Säure für den technischen Gebrauch benutzt werden kann. Nimmt man zur Destillation eine rohe Säure von weit geringerem spec. Gew., so geht die chlorhaltige Säure langsamer über und man muss alsdann oft mehr als $\frac{1}{3}$ vom Ganzen der Säure abdestilliren, ehe die reine aufgefangen werden kann. Enthält die rohe Säure, wie es gewöhnlich der Fall ist, Jod, so geht dieses mit der chlorhaltigen Säure gleichzeitig über. Gegen das Ende der Destillation, wo die Salpetersäure in der Retorte concentrirter wird und der Kochpunkt höher steigt, tritt aufs Neue durch die auftretende Untersalpetersäure eine Ausscheidung von Jod aus gegenwärtiger Jodsäure statt. Daher muss ein Theil der rohen Säure in der Retorte verbleiben. Damit die Säure leichter und ohne Stossen koche, wirft man in die Retorte Platinschnitzel oder Platindrath. Es ist dieser Zusatz anscheinend überflüssig, denn die Säure kocht im Sandbade ruhig und ohne Stossen, er ist

aber sehr empfehlenswerth, will man die Destillation beschleunigen. Hat man eine Tubulatretorte im Gebrauch, so ist es selbst verständlich erst nach Austreibung des Chlors einen spiralförmig gewundenen Platindrath durch den Tubus in die Retorte zu werfen. Die Säure wird dann schnell in kleinen Dampfbläschen an diesem starken Wärmeleiter entwickelt und die Destillation geht dem Zeitmaasse nach $\frac{1}{4}$ schneller. Der Platindraht verliert dadurch nichts an seiner Masse. Nach dem Gebrauch wird er abgewaschen und reservirt. Wer es wagen will, kann die Rektifikation der rohen Säure auch über dem freien Kohlenfeuer vornehmen, doch bediene man sich des eisernen Ringes, der schon Seite 37 erwähnt ist, man Sorge aber dafür, dass erst die Retorte auf den Ring (mit den Asbestzwischenlagen) gestellt und dann die Heizung des Windofens in Gang gebracht werde. Beim umgekehrten Verfahren würde der heisse Ring auf die kalte Retorte wie ein Spreng-eisen wirken.



Aus dem gereinigten salpetersauren Natron lässt sich auch eine billige Säure darstellen. In meinem Kommentar zu den neuesten Pharmakopöen Nord-Deutschlands ist gesagt: „In Stelle des salpetersauren Kalis braucht man häufig das salpetersaure Natron, welches billiger als der Kalisalpeter unter dem Namen Chilisalpeter im Handel bezogen wird. Es giebt dieselben Resultate, wenn es rein von Chlor- und Jodmetallen und jodsauren Salzen ist. Die Herstellung eines reinen salpetersauren Natrons aus dem Chilisalpeter ist aber um vieles schwieriger als die eines reinen salpetersauren Kalis, besonders sind die Jodverbindungen hierbei nicht zu übersehen. Mit konc. Schwefelsäure übergossen und der Destillation unterworfen zeigt das gebildete 2fach schwefelsaure Natron bei stärkerer Hitze die Eigenthümlichkeit sehr stark zu schäumen. Dieses Schäumen wird jedoch sehr gemindert, wenn man die Schwefelsäure zuvor mit Wasser verdünnt. Der Grund hiervon liegt darin, dass das im Rückstande bleibende zweifach schwefelsaure Natron 3 Aeq. Krystallwasser begierig aufzunehmen strebt. Wird kein Verdünnungswasser angewendet, so entzieht das zweifach schwefelsaure Natron dem sich entwickelnden Salpetersäurehydrate das Hydratwasser und ein Theil der Salpetersäure zersetzt sich, zumalen unter dem Einflusse einer höheren Temperatur, in gasige Produkte, welche das Schäumen vermehren. Um dieses also zu verhindern, werden auf 1 Aeq. salpetersaures Natron 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat und 4 Aeq. Wasser genommen. Wegen des Schäumens dieser Mischung kann die Retorte nur zu $\frac{1}{3}$ damit gefüllt werden. Die Verdünnung

mit Wasser verlangsamt die Chlorentwicklung, auch die Zersetzung der Jodmetalle findet anfangs der Destillation nur zum geringsten Theile statt, gegen das Ende aber bei vermehrter Destillationswärme gehen wieder jodhaltige Dämpfe über. Das mittlere Destillat dürfte daher als reine Säure aufzufangen sein.“

Wenn man auf 1 Aeq. Natronsalpeter $2\frac{1}{2}$ Aeq. Schwefelsäurehydrat und kein Wasser nimmt, so tritt kein Schäumen ein. Im Verlauf der Destillation wird diese Mischung anfangs zum Theil, später ganz zu einer klaren Flüssigkeit, die bei ruhigem Aufwallen bis zum Ende der Operation nicht schäumt. Von wesentlicher Wichtigkeit ist es aber, die zuerst übergehende chlorhaltige Säure abgesondert aufzufangen, so wie auch gegen das Ende der Destillation die Vorlage zu wechseln, weil dann (bei einer Temperatur von 180° C.) kleine Mengen Schwefelsäure in dem Destillate auftreten.

100 Th. trocknen Natronsalpeters werden in einer Tubularetorte mit 150 Th. konc. Engl. Schwefelsäure übergossen und nach Anlegung einer Kolbenvorlage destillirt. Sobald das Destillat von Chlor frei ist wird ein anderer reiner Kolben vorgelegt und nachdem 60—62 Th. reine Säure übergegangen sind, legt man einen dritten Kolben vor und destillirt bei mässigem Feuer so lange als eben noch Salpetersäure übergeht. Diese und die erst übergegangene Säure werden mit einem gleichen Volum Wasser vermischt als rohe Säure verwendet. Die Destillation beginnt in der Nähe von 100° und endigt bei 170 — 175° .

In der Praxis ist und bleibt die Darstellung der reinen Säure aus der rohen die billigste und bequemste.

Zollpfund

Zollpfd. 25 $\frac{1}{2}$ Säure Preis pr. Zollpfd. der Säure.

a. 100 gerein. Kalisalpeter	geben 200 „	. . .	$2\frac{1}{3}$ Sgr.
b. 100 reiner Natronsalpeter	„ 225 „	. . .	$2\frac{3}{6}$ —
c. 100 gereinigter Natronsalpeter	„ 215 „	. . .	$2\frac{1}{10}$ —
d. 100 rohe 40procent. Säure	„ 100 „	. . .	$1\frac{5}{6}$ —

Die Drogen sind nach dem Centnerpreise berechnet und a) = $17\frac{1}{2}$ —18 Rth., b) = 13 Rth., c) = 9 Rth., d) = 10 Rth. Die Engl. Schwefelsäure ist das Pfd. = 1 Sgr. angenommen, die Rückstände und Abfälle entsprechend, Arbeit und Zeit aber nicht berechnet. Die Darstellung aus roher Salpetersäure verursacht die geringste Mühe.

Stellung des Destillats auf das vorgeschriebene spezifische Gewicht. Man hat eine konc. Salpetersäure mit einem halben Volum Wasser verdünnt und zur Austreibung der Untersalpetersäure erhitzt. Nachdem sie bis auf 15 — 20° C. erkaltet ist, sucht man ihr spec. Gew., ihren Wärmegrad und ihre Quantität zu erforschen. Gesetzt die Säure im Gewichte von 41 Theilen zeigte bei $17,5^{\circ}$ C. ein spec. Gew. von 1,396. Nach der weiter unten angegebenen Gehaltstabelle giebt dies Gewicht einen anhydrischen Salpetersäuregehalt von 56 Proc.

an. Die Aufgabe ist, aus dieser Säure eine solche mit 25 Proc. Gehalt zu machen. Nach den Regeln der umgekehrten Regel-detrie berechnet man bis auf welches Gewichtsquantum die Verdünnung mit destillirtem Wasser auszuführen ist.

25 Proc. : 56 Proc. = 41 Th. : $x (=91,8)$ Th.

Die 41 Th. Säure werden also bis auf $91\frac{8}{10}$ Th. oder mit $(91\frac{8}{10} - 41 =) 51\frac{8}{10}$ Th. Wasser verdünnt.

Verwerthung der Rückstände und Abfälle. Das zweifach schwefelsaure Natron, was als Rückstand gewonnen wird, ist so gut wie werthlos, weil das Glaubersalz, was man daraus darstellen kann, selbst ein Artikel von niedrigem Preise ist. Für die Darstellung von Schwefelsäure durch Destillation fehlen Apparate, Destillirgefäße und Oefen im pharmaceutischen Laboratorium. Allenfalls lässt sich das durch Umkrystallisiren aus der konc. Lösung gereinigte Salz zur Darstellung von Kohlensäuregas aus Kreide gebrauchen.

Das zweifach schwefelsaure Kali ist ein werthvoller Rückstand, weil man ihn ohne Schwierigkeit und Materialverlust in einfach schwefelsaures Kali verwandeln kann. Der Destillationsrückstand aus 10 Th. Kalisalpeter wird in 35—40 Th. heissem destillirtem Wasser gelöst, nach dem Absetzen der an einen warmen Ort gestellten Lösung (zur Abscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd) noch heiss filtrirt und eben auch noch warm in einem Sedimentirgefäße mit 15 Th. höchst rektif. Weingeist gemischt und unter bisweiligem Umrühren 2 Tage an einem kalten Orte bei Seite gestellt. Es bildet sich ein sehr weisser pulverig krystallinischer Bodensatz, der einfach schwefelsaures Kali ist. Man dekantirt die darüber stehende Flüssigkeit, bringt den Bodensatz auf ein leinenes Kolatorium, wäscht ihn mit einer Mischung aus gleichen Theilen Weingeist und Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt, und trocknet ihn (am besten im Dunstsammler, um den darin sitzenden Weingeist zu gewinnen). Die sämtlichen weingeistigen Flüssigkeiten und Waschwässer versetzt man mit so viel Kalkhydrat, bis dass der Säuregehalt abgestumpft ist, lässt absetzen und destillirt in einer kupfernen Blase von der durch Dekantation und Koliren klaren Flüssigkeit den Weingeist ab. Man gewinnt fast 8 Th. schwefelsaures Kali und der Weingeistverlust beträgt 5—6 Proc.

Die bei der Destillation der Salpetersäure gewonnenen unreinen Destillate werden mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt als rohe Säure wieder in Anwendung gebracht.

In Betreff der Fortschaffung der Salzurückstände aus den Retorten ist zu erwähnen, dass sie die nächste Arbeit nach der Destillation sein soll. Sowie die Vorlage entfernt ist, setzt man in den Tubus der Retorte einen engröhrigen Trichter und lässt aus einer Hahne Wasser tropfenweise in den Retortenbauch hineinfließen. Anfangs werden diese Tropfen

unter Geprassel und Spritzen sogleich in Dampf verwandelt, jedoch mit eintretender Abkühlung hört dies auf. Giesst man einen Wasserstrahl in die heisse Retorte, so kann in Stelle des Geprassels des einzelnen Tropfens eine Explosion entstehen, welche die Retorte auseinander sprengt. Daher ist es gerade sehr wichtig, dass im Anfange nur die einzelnen Tropfen und zwar gerade auf die Mitte des Destillationsrückstandes fallen, bis eine gewisse Abkühlung eingetreten ist. Ist die Retorte nun mit Wasser gehörig beschickt, so heizt man bis zur Lösung und giesst die Flüssigkeit noch heiss aus.

Salpetersäureflecke an den Händen. Die concentrirte Salpetersäure ist eine äusserst ätzende und organische Gewebe schnell zerstörende Flüssigkeit, wesshalb man mit ihr vorsichtig umgehen soll. Die Haut färbt sie gelb. Hat man das Abwaschen mit Wasser verabsäumt, so werden die Flecke dunkelgelb und verschwinden erst mit dem Nachwachsen einer neuen Haut. Um die fleckige Haut schneller zu beseitigen, bestreicht man sie einige Male mit einer nicht zu konc. Aetzkalkilauge.

Eigenschaften der officinellen reinen Salpetersäure. Diese ist eine nicht rauchende, klare, farblose, völlig flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlich ätzend saurem Geruch und stark saurem Geschmacke. Nach *Ph. Bor.* soll sie 25 Proc. anhydrische Säure enthalten und bei 15° C. ein spec. Gew. von 1,180 haben, die Säure der *Ph. Hass.* und *Hann.* dagegen ein spec. Gew. von 1,200 bei 17,5° C., also mit einem Säuregehalt von 27,6 Proc.

Man erkennt die Säure, wenn man ihr einige Kupferspänen zusetzt und sie erwärmt. Es entwickeln sich an der Luft roth werdende Dämpfe.

Gebrauch und Anwendung. Als Medikament kommt sie innerlich selten in Anwendung, weil sie in dem Charakter der Wirkung den anderen Mineralsäuren nachsteht. Stark verdünnt wird sie bei typhösen Fiebern, Ruhr, Diabetes, Skorbut, Leberleiden (in Folge der Hitze und des Sumpfmiasma), bei mercurieller Mundentzündung, Morbus Brightii, Oxalurie gegeben. Aeusserlich findet sie mehr oder weniger verdünnt Anwendung bei schlecht eiternden Geschwüren, juckenden Hautkrankheiten, torpiden Frostbeulen. Die pharmaceutische und chemische Anwendung ist im Betreff ihrer oxydirenden Wirkung eine sehr häufige, wie z. B. zum Auflösen des Silbers, Wismuths, bei Bereitung der Phosphorsäure aus Phosphor, zur Oxydation des Eisenoxyduls etc.

Die Aufbewahrung geschieht in gläsernen Flaschen mit Glasstopfen in Gesellschaft der anderen Mineralsäuren an einem dunklen Orte, weil das Tageslicht nicht ohne Einfluss ist und die Säure zu kleinen Mengen in Sauerstoff und Untersalpetersäure zersetzt. Daher kommt das spritzelnde Entweichen einer

Luftart um den Stopfen der Standflasche, der oft selbst gehoben wird, wie man dies im Sommer häufig beobachtet.

Tabelle

des Gehalts der Salpetersäure von verschiedenem spec. Gew. an Salpetersäureanhydrit ($=\text{NO}^2$). Temperatur $17,5^\circ \text{C}$.

Proc. NO^2	spec. Gew.	Proc. NO^2	spec. Gew.	Proc. NO^2	spec. Gew.	Proc. NO^2	spec. Gew.
85,5	1,515	65,5	1,444	45,5	1,331	25,5	1,182
85	1,514	65	1,443	45	1,328	25	1,178
84,5	1,513	64,5	1,440	44,5	1,324	24,5	1,174
84	1,512	64	1,437	44	1,321	24	1,170
83,5	1,511	63,5	1,435	43,5	1,317	23,5	1,167
83	1,509	63	1,432	43	1,314	23	1,163
82,5	1,508	62,5	1,430	42,5	1,310	22,5	1,159
82	1,506	62	1,427	42	1,307	22	1,155
81,5	1,505	61,5	1,424	41,5	1,303	21,5	1,151
81	1,503	61	1,422	41	1,300	21	1,147
80,5	1,501	60,5	1,419	40,5	1,296	20,5	1,143
80	1,500	60	1,417	40	1,293	20	1,140
79,5	1,499	59,5	1,414	39,5	1,289	19,5	1,136
79	1,497	59	1,411	39	1,285	19	1,132
78,5	1,495	58,5	1,409	38,5	1,281	18,5	1,129
78	1,493	58	1,406	38	1,277	18	1,125
77,5	1,492	57,5	1,404	37,5	1,274	17,5	1,122
77	1,490	57	1,401	37	1,270	17	1,118
76,5	1,488	56,5	1,398	36,5	1,266	16,5	1,114
76	1,486	56	1,396	36	1,262	16	1,111
75,5	1,484	55,5	1,393	35,5	1,258	15,5	1,107
75	1,483	55	1,391	35	1,255	15	1,104
74,5	1,482	54,5	1,388	34,5	1,251	14,5	1,100
74	1,480	54	1,385	34	1,247	14	1,096
73,5	1,478	53,5	1,382	33,5	1,243	13,5	1,092
73	1,476	53	1,379	33	1,239	13	1,089
72,5	1,474	52,5	1,376	32,5	1,236	12,5	1,086
72	1,472	52	1,373	32	1,232	12	1,082
71,5	1,470	51,5	1,370	31,5	1,228	11,5	1,078
71	1,469	51	1,367	31	1,224	11	1,075
70,5	1,467	50,5	1,364	30,5	1,220	10,5	1,071
70	1,465	50	1,361	30	1,217	10	1,068
69,5	1,462	49,5	1,357	29,5	1,213	9,5	1,064
69	1,460	49	1,354	29	1,209	9	1,060
68,5	1,458	48,5	1,351	28,5	1,205	8,5	1,056
68	1,456	48	1,347	28	1,201	8	1,053
67,5	1,454	47,5	1,344	27,5	1,198	7,5	1,050
67	1,451	47	1,341	27	1,194	7	1,045
66,5	1,449	46,5	1,338	26,5	1,190	6	1,038
66	1,446	46	1,334	26	1,186	5	1,032

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1°C . vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spec. Gew. der Salpetersäure von

73 bis 77 Proc. durchschnittlich um 0,00213

68 — 72 " " " 0,002

63 — 67 " " " 0,00186

58 — 62 " " " 0,00171

53 bis 57	Proc. durchschnittlich um	0,00155
48 — 52	"	" 0,00141
43 — 47	"	" 0,00128
38 — 42	"	" 0,00114
33 — 37	"	" 0,001
28 — 32	"	" 0,00085
23 — 27	"	" 0,00071
18 — 22	"	" 0,00054.

Eine 25procentige Säure, die bei 17,5 ein spec. Gewicht von 1,178 hat, würde bei 15° C. ein Gewicht von $(1,178 + 2,5 \times 0,00071 =)$ 1,17977 haben. Die Volumveränderung beträgt pro 1° C. durchschnittlich auf 1 Proc. wasserleerer Säure 0,0000285.

Prüfung auf Reinheit. Die Salpetersäure der *Ph. Bor.* und *Hann.* enthält Untersalpetersäure, die der *Ph. Hass.* davon nur sehr geringe Mengen.

Drei bis vier Gramm. der Säure (an einem freien Orte oder unter einem gutziehenden Schornsteine) in einem porcellanen Schälchen über der Weingeistflamme verdampft dürfen keinen Rückstand hinterlassen. Chlor giebt sich durch eine weisse Trübung oder solche Fällung zu erkennen, wenn man der mit Wasser verdünnten Säure salpetersaure Silberoxydlösung zusetzt. Schwefelsäure verräth sich auf ähnliche Weise nach Zusatz von salpetersaurer Barytlösung. Ein Gehalt an freiem Jod färbt die Säure, Jodsäure lässt sie farblos. Man schüttelt circa 100 Tropfen der Salpetersäure mit 10—20 Tropfen Chloroform durcheinander. Färbt sich das Chloroform röthlich, so zeigt diese Färbung freies Jod an. Blieb es ungefärbt, so setzt man derselben Probe nach und nach und öfters umschüttelnd tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Ist Jodsäure in der Salpetersäure vorhanden, so wird das Jod daraus abgeschieden und färbt das Chloroform je nach seiner Menge mehr oder weniger roth. Die unteren Oxydationsstufen des Stickstoffs, wie Stickstoffoxyd, salpetrige Säure, Untersalpetersäure, erkennt man durch die dunkle indigblaue Färbung, welche entsteht, wenn man der Salpetersäure erst etwas Stärkelösung und dann einige Tropfen einer Lösung von reinem Jodkalium zusetzt. Oder man versetzt die Säure mit einem Tropfen verdünnter Lösung des übermangansauren Kalis. Dieses Salz färbt die reine Säure. Tritt aber sogleich Entfärbung ein, so sind auch niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs gegenwärtig. Spuren derselben werden sich immer antreffen lassen, weil sie durch Erhitzen der reinen Säure allein nicht ganz verflüchtigt werden.

Acidum nitricum crudum.

Acidum nitricum crudum. Aqua fortis. Spiritus Nitri.

Rohe Salpetersäure. Scheidewasser.

Ph. Bor. Die rohe Salpetersäure soll ein spec. Gewicht von

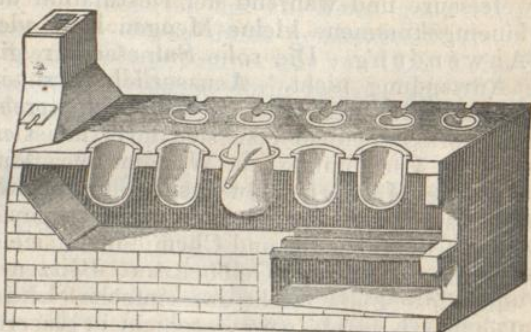
1,334—1,340 haben, welches einem Gehalte von 45,5—46,5 Proc. wasserleerer Säure entspricht.

Ph. Hass. Spec. Gew. = 1,250—1,300.

Ph. Hann.

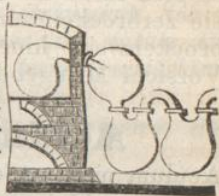
Die rohe Salpetersäure wird in chemischen Fabriken durch Destillation und Zersetzung des rohen Kalisalpeters oder des rohen Natronsalpeters (Chilisalpeters) mittelst Schwefelsäure, also ganz in der Weise wie die reine officinelle Salpetersäure dargestellt. Gemeinlich werden nicht volle 2 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Salpeter verwendet. Statt der concentrirten Schwefelsäure nimmt man eine dünnere, wie sie aus den Bleikammern kommt, oder ist diese noch zu dünn, so wird sie soweit abgedampft, bis sie einer Mischung aus $\frac{3}{4}$ konc. Schwefelsäure und $\frac{1}{4}$ Wasser entspricht. Die Destillation geschieht aus gläsernen oder cylindrischen eisernen Retorten. Die gläsernen Retorten werden mit dem Destillationsinhalte in eiserne Kapellen mit Sand eingesetzt. Diese Kapellen sind in einem Herde,

einem sogenannten Galeerenofen, in 2 Reihen angebracht, so dass jede Reihe von 5 bis 6 Kapellen, eine Feuerung hat. Wegen der Aehnlichkeit dieser mit Retorten versehenen Oefen mit den Rudergaleeren der Alten hat man ihnen den Namen Galeerenöfen beigelegt. In einigen Fabriken verwendet man zur Salpetersäure-Destillation ähnliche Apparate, sowohl gläserne als eiserne, wie sie zur Gewinnung der Salzsäure benutzt werden, welche mit thönernen Vorlagen, die eine Einrichtung wie die Woulfschen Flaschen haben, versehen sind. Da Eisen von der konc. Salpetersäure und Schwefelsäure wenig angegriffen wird, so ist die Verwendung eiserner Destillircylinder nicht ohne Vortheil, im Vergleich zu den leicht zerbrechlichen Glasgefässen. Statt des Tubulus hat der wagerecht liegende Destillircylinder eine weite Oeffnung zum Einbringen der Destillationsmasse, welche Oeffnung mit einer Eisenplatte und durch Lutum dicht verschlossen werden kann. Ein solcher Cylinder hat eine Grösse, dass gegen 900 Pfd. Chilisalpeter mit der nöthigen Schwefelsäure Platz darin haben. Als Dampfleitungsrohre wird eine steinzeugne oder porcellanene Röhre eingesetzt, die durch Glasröhren verlängert ist. Man giebt auf 2 Aeq. Natronnitrat gewöhnlich 3 Aeq. Schwefelsäurehydrat und 4 Aeq. Wasser. Dieses Verhältniss scheint nach der Erfahrung das passendste zu sein, denn die Salpetersäure wird hierbei bei einer Temperatur von 140° ausgetrieben und die Masse in der Blase schäumt nur wenig.



Die gewonnene Salpetersäure ist in der Regel durch Untersalpetersäure roth gefärbt. Durch Erhitzen noch unter dem Kochpunkte des Wassers werden die Untersalpetersäuredämpfe verflüchtigt oder in die Schwefelsäurekammern geleitet. Die rohe Säure wird in grünen Glasballons, die in Körben stehen, versendet.

Im Handel unterscheidet man eine rothe rauchende Säure oder sogenanntes doppeltes Scheidewasser von 1,35—1,40 spec. Gew. und mit 48—58 Proc. anhydrischem



Säuregehalt, und einfaches Scheidewasser von 1,25—1,30 spec. Gew. mit 35—41 Proc. Säuregehalt. Dass auch noch Säuren ihrer Stärke nach zwischen diesen Sorten sich haltend in den Handel kommen, beweist die Säure der *Ph. Bor.* Durch Mischung jener Sorten erzeugt man Säuren von beliebigem Gehalte. Für den Handverkauf in den Apotheken reicht das einfache Scheidewasser aus, die stärkere Säure der *Ph. Bor.* kann wegen ihrer rauchenden und ihrer stark ätzenden Beschaffenheit im Detailverkauf gar nicht gebraucht werden, es bleibt also weiter nichts übrig, als im Dispensirlokal neben der officinellen Säure noch ein Gefäss mit schwächerer Säure (*Acid. nitric. crud. venale*) zu halten.

Die rohe Säure enthält gemeinlich Chlor, und ist sie aus Natronsalpeter bereitet, auch Jod und Jodsäure, mitunter auch Schwefelsäure und während der Destillation durch Ueberspritzen hineingekommene kleine Mengen Kali oder Natron.

Anwendung. Die rohe Salpetersäure findet eine innerliche Anwendung nicht. Aeusserlich wird sie als Zusatz zu Bädern und als Aetzmittel gegen Warzen gebraucht. In der Veterinärpraxis bedient man sich ihrer meist nur als Aetzmittel oder in Verdünnung als Wundmittel. Mitunter kauft sie der gemeine Mann, um Quecksilber darin aufzulösen und mit dieser Lösung und Fett Schmiermittel gegen Scabies zu bereiten. In der Technik und Chemie findet sie eine ausgedehnte Anwendung, z. B. zum Gelbbeitzen, Beitzen der Metalle etc. Für alle diese Fälle reicht das einfache Scheidewasser aus.

Die Aufbewahrung geschieht in gläsernen Flaschen mit Glasstopfen an einem schattigen abgesonderten Orte. Korkstopfen färbt die Säure gelb und zerstört sie sehr bald, so dass sie zerbröckeln und beim Oeffnen der Säuregefässe in diese brockenweise hineinfallen. Die Säure ist im Handverkauf mit Vorsicht abzugeben.

Acidum nitricum dilutum.

Acidum nitricum dilutum Ph. Hass. Acidum nitricum purum dilutum *Ph. Hann.* Verdünnte Salpetersäure.

Ph. Hass. Eine Mischung aus gleichen Theilen reiner Salpetersäure und destill. Wasser. Spec. Gew. 1,10.

Ph. Hann. Eine Mischung aus einem Theil reiner Salpetersäure und zwei Theilen destill. Wasser. Spec. Gew. 1,06—1,07.

Hier liegt wieder ein Fall vor, der uns das Sonderstreben der Weisheit der Gelehrten der *Ph. Hann.* in seinem schönsten Lichte zeigt. Der *Codex medicamentarius Hamburgensis* und *Ph. Hass.* lassen Säure mit Wasser zu gleichen Theilen mischen. Zwischen Hamburg und Hessen liegt Hannover. Den

Gelehrten der *Ph. Hann.* konnte sich gewiss nichts Erwünschteres darbieten, als auf dem gewohnten Boden des deutschen Justemilieu der Welt den Höhepunkt ihrer Wissenschaft und Weisheit vorzulegen. Und siehe da, sie fanden dass die verdünnte Säure aus der concentrirteren durch Verdünnung mit zwei Theilen Wasser bereitet werden müsse. Lacht nicht ihr jungen Kunstgenossen, wenn ihr die Nothwendigkeit dieser Weisheit nicht einseht, sondern nehmt euch vor, auch im Kleinen der Einigkeit nachzustreben und selbst dem lächerlich kleinsten Particularismus entgegen zu arbeiten.

Das *spec. Gew.* der verdünnten Säure ist von der *Ph. Hass.* unrichtig angegeben. Es ist =1,094—1,095. Das der Säure der *Ph. Hann.* =1,062 bei 17,5° C. Die Temperatur, bei welcher die *spec. Gew.* der Präparate der *Ph. Hann.* zu bestimmen sind, haben die Gelehrten der *Ph. Hann.* ganz vergessen anzugeben. Nach anderen von ihnen gemachten Notizen kann man vermuthen, dass sie eine Temperatur von 17,5° C. im Sinne behielten und denen zu errathen übrig lassen, für die sie die Pharmakopöe schrieben.

Acidum nitricum fumans.

Acidum nitroso-nitricum. Spiritus Nitri fumans.

Rauchende Salpetersäure.

Ph. Bor. Zwei Theile gepulvertes und getrocknetes salpetersaures Kali werden in eine Retorte gegeben und mit einem Theile einer rohen Schwefelsäure übergossen, die (bei 15° C.) ein *spec. Gewicht* von 1,845 hat. Der Retorte, welche nur halb angefüllt sein soll, wird ein sehr geräumiger Kolben vorgelegt. Dann wird die Destillation, unter sehr starker Abkühlung des Kolbens, zuerst bei gelindem, später verstärktem Feuer ausgeführt, so lange Säure übergeht.

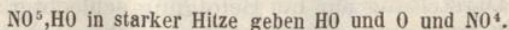
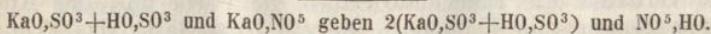
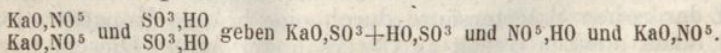
Ph. Hass. Die rauchende Salpetersäure ist ein Präparat chemischer Fabriken.

Diese rauchende Säure unterscheidet sich von der reinen und der rohen Salpetersäure durch eine höhere Konzentration und einen starken Gehalt an Untersalpetersäure. Diesem letzteren verdankt die rauchende Säure die Farbe und das Ausstossen braunrother Dämpfe. Die *Ph. Hass.* lässt das Präparat, dessen Darstellung nur bei Befolgung schlechter Vorschriften eine sehr unangenehme ist, aus den chemischen Fabriken beziehen. Der Transport und die schwierige Verpackung, ferner der Umstand, dass die Fabriksäure nicht gehörig concentrirt und sie gemeinlich nicht ganz frei ist von den zwar sehr gleichgültigen Verunreinigungen mit Chlor und auch Schwefelsäure, sind wesentliche Umstände, dass es immerhin loh-

nend sein dürfte, die Säure im pharmaceutischen Laboratorium zu bereiten.

Die *Ph. Bor.* giebt eine Vorschrift zur Darstellung der rauchenden Säure, an der allerdings sehr viel auszusetzen ist, die auch gar nicht danach angethan ist, den Apotheker zur Darstellung der Säure in seinem Laboratorium zu bewegen.

Theorie. Da die rauchende Säure ihrem anhydrischen Salpetersäuregehalt nach dem ersten Salpetersäurehydrat (NO^5, HO) zwar nicht gleich sein kann, diesem aber doch sehr nahe kommen soll, so ist es erste Bedingung, sowohl von hygroskopischem Wassergehalte freies salpetersaures Kali, als auch ein solches Schwefelsäurehydrat in Anwendung zu bringen. Daher ist ein getrockneter Salpeter und das einfache Schwefelsäurehydrat (SO^3, HO) vorgeschrieben. Letzteres stellt man durch Vermischen von concentrirter Engl. Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure dar. Auf 1 Aeq. Kalisalpeter ist 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat vorgeschrieben. Einmal das Bestreben des Kalis mit der Schwefelsäure ein zweifach saures Salz zu bilden, anderer Seits die starke Verwandtschaftskraft der Salpetersäure (NO^5) zum Kali machen es, dass sich aus der Hälfte des salpetersauren Kalis (KaO, NO^5) zuvörderst zweifach schwefelsaures Kali ($\text{KaO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$) bildet, der entsprechende Theil Salpetersäure abscheidet, die andere Hälfte des Kalisalpeters aber unberührt bleibt. Diese abgeschiedene Salpetersäure destillirt leicht über. Erst bei stark gesteigerter Erhitzung wirkt das zweite Aeq. der Schwefelsäure, welche in dem zweifach schwefelsaurem Kali vorhanden ist, auf die unzersetzt gebliebene Hälfte des Kalisalpeters und verbindet sich mit dem Kali desselben, so dass einfach schwefelsaures Kali (KaO, SO^3) entsteht. Bei der hohen Temperatur ($200-350^\circ \text{C.}$), bei welcher dieser Akt stattfindet, tritt aber eine Lockerung der elementaren Bestandtheile des Salpetersäurehydrats ein, und ein grosser Theil desselben zerfällt in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure. Letztere wird zum Theil von der zuerst überdestillirten Säure absorbirt, dazu tritt auch noch das abgeschiedene Wasser und als Destillat gewinnt man die rauchende rothbraune Salpetersäure.



Ist der Kalisalpeter chlorhaltig, so wird auch das Destillat chlorhaltig werden. Durch Rektifikation oder Erhitzen lässt sich diese Verunreinigung nicht entfernen, denn die Säure würde zugleich ihre Untersalpetersäure verlieren. Verlangt die *Ph. Bor.*

eine so viel als möglich von Chlor freie Säure, so fordert *Ph. Hass.* eine kaum Spuren Chlor enthaltende. Diese ist selten im Handel anzutreffen.

Darstellung. Wenn ich hier eine von der obigen abweichende Vorschrift gebe, so verbinde ich damit nicht nur den Zweck der Darstellung einer reinen Säure, sondern auch einer billigen und die Anregung die Säure im pharmaceutischen Laboratorium darzustellen.

In eine langschnabelige, durch Erwärmen vollständig ausgetrocknete Tubulatretorte werden 10 Theile eines grobgepulverten von dem feinen Pulver durch Absieben befreiten und vorher getrockneten Kalisalpeters gegeben. Das Einschütten des Salzes geschieht durch den Tubus und unter mehr aufwärts gehaltener Richtung des Retortenschnabels, damit kein Salzpulver in diesen hineinstäubt. Ist die Retorte innen völlig trocken, so bleibt übrigens von dem Staube nichts hängen. Sollte dennoch das Gegentheil eintreten, so muss man mittelst eines Stabes, der oberhalb mit etwas Watte umwunden ist, den Salzstaub aus dem Retortenschnabel entfernen. Nachdem die Retorte in ein Sandbad gestellt und ein kleiner Kolben vorgelegt ist, werden durch den Tubus der Retorte mittelst eines gläsernen Trichters 9 Th. Schwefelsäurehydrat (von 1,842 spec. Gew. bei 17,5° C.) gegossen. Letzteres stellt man sich durch Mischung von 4—5 Th. Englischer mit 2 Th. rauchender Schwefelsäure dar. Hierauf wird das Sandbad geheizt. Mit beginnender Destillation füllt sich der Retortenraum mit den braunrothen chlorhaltigen Untersalpetersäuredämpfen. So wie diese sich zu verlieren anfangen, kann man das Abtröpfelnde ganz in der Art, wie Seite 96 bei Bereitung der reinen Salpetersäure erwähnt ist, auf einen Chlorgehalt prüfen. Mit dem Ausbleiben der Chlorreaktion legt man nun einen verhältnissmässig sehr geräumigen Kolben vor, dessen Mündung den Retortenschnabel, der tief in den Kolben hineinreicht, gut umschliesst, und fährt in der Destillation fort. Nachdem ungefähr $\frac{1}{3}$ der Salpetersäure übergegangen ist, öffnet man den Tubus der Retorte und wirft in diese zwei bohnergrosse staubfreie Stücke reiner Holzkohle. Dies wiederholt man in längeren Pausen 1—2 mal je nach der Menge des in Arbeit genommenen Kalisalpeters (im Ganzen auf je 10—12 Unz. des verwendeten Salzes ein Kohlenstückchen). Die Kohle saugt sich mit Salpetersäure voll und unter Einwirkung der Hitze versieht sie das Destillat mit der nothwendigen Menge Untersalpetersäure. Will man eine sehr dunkel gefärbte Säure erzeugen, so beginnt man bald im Anfange des Uebergehens der reinen Säure Kohlenstückchen hineinzuworfen. Mit der gesteigerten Entwicklung der braunrothen Dämpfe beginnt man den mit einem Netze oder leinenem Tuche umhüllten Kolben durch Aufliessenlassen kalten Wassers recht kühl zu erhalten, um

dadurch die Absorption der Untersalpetersäuredämpfe durch die Salpetersäure zu unterstützen. Im Winter ist eine Abkühlung meist überflüssig. Sobald die gefärbten Dämpfe nachlassen, nimmt man die Vorlage ab und ersetzt sie durch eine andere. Bei eintretendem Mangel an Salpetersäure und bei Gegenwart von Kohlenstückchen ist die Bildung von schwefliger Säure sehr leicht möglich, die in das Destillat gelangend in diesem zu Schwefelsäure werden würde. Auf diese Weise erhält man 60—63 Theile einer stark gefärbten rauchenden reinen Säure. Wird der Rückstand der Retorte, wie oben S. 101 angegeben ist, auf schwefelsaures Kali verarbeitet, und das erste chlorhaltige Destillat entweder zur Darstellung von Eisenchloridlösung oder mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt als rohe Salpetersäure verwerthet, so berechnet sich das Zollpfund der rauchenden Säure auf den 50^{ten} Theil des Centnerpreises des Kalisalpeters. Kostet der Centner incl. Fracht $18\frac{1}{3}$ Thlr. so kommt das Pfund der Säure auf ungefähr 8—9 Sgr. zu stehen. Beim Droguisten hat sie einen Preis von 15 Sgr. Rechnet man dazu die Verpackungsspesen (ein Glas mit Glasstopfen, eine eigene Kiste), so berechnet sich der Preis des Pfundes bis auf 17—19 Sgr.

Aus dieser Berechnung ersieht man, wie man bei Erübrigung an Arbeitszeit, die natürlich als verwendbar nicht in Anrechnung gekommen ist, das vorliegende Präparat im pharmaceutischen Laboratorium mit Vortheil darstellt. Auch aus einem jodfreien Natronsalpeter lässt sich die rauchende Säure in ähnlicher Weise darstellen. Auf 15 Th. getrockneten gröblich gepulverten Natronsalpeter nimmt man 16 Theile des Schwefelsäurehydrats. Die Retorte darf für diesen Fall nur zu $\frac{1}{3}$ gefüllt sein, weil gegen das Ende ein blasiges starkes Schäumen der Masse eintritt. So wie man dies bemerkt, mindert man das Feuer, sollte jedoch die Masse übersteigen wollen, so nimmt man die Vorlage fort und ersetzt sie durch eine andere. Ist der Natronsalpeter jodhaltig, so wird es auch das Destillat. Arbeitet man nach der Vorschrift der *Ph. Bor.* so beträgt die Ausbeute 0,9 Th., ferner ist eine starke Feuerung nöthig und in Folge der bedeutenden Hitze kommt die Retorte in die Lage mürbe zu werden. Die Selbstdarstellung hat übrigens noch den Vortheil, dass man weiss, man hat das richtige reine Praeparat. Die geeignetste Zeit der Darstellung ist im Winter.

Man hat andere abweichende Vorschriften zur Darstellung der rauchenden Säure gegeben, doch keine derselben ist zu empfehlen. So soll man Kalisalpeter und Schwefelsäure, je 100 Th., mit 5 Th. Schwefel der Destillation unterwerfen. Das Destillat enthält jedoch immer Schwefelsäure. Nach einer anderen Vorschrift soll man statt der 5 Th. Schwefel $3\frac{1}{2}$ Th. Stärkemehl zusetzen. Wird nach der ersteren, besonders aber nach der letzteren Vorschrift verfahren, so findet gleich von vornherein

eine zu starke Entwicklung von Untersalpetersäure statt, die zum grössten Theile verloren geht und, was eben das verwerfliche ist, man kann die chlorhaltige Säure nicht absondern. Eine dritte Methode ist Untersalpetersäuredämpfe, die man aus 1 Th. Stärke mittelst 20 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. entwickelt, in eine Salpetersäure von 1,45–1,50 zu leiten.

Eigenschaften. Die rauchende Salpetersäure ist je nach der Grösse des Gehalts an Untersalpetersäure eine braunrothe (*Ph. Bor.*) oder orangengelbe klare Flüssigkeit, welche die oxydirenden Eigenschaften der Salpetersäure im hohen Grade besitzt, an der Luft ähnlich gefärbte erstickende Dämpfe ausstösst, beim Erhitzen ihren Untersalpetersäuregehalt fahren lässt und farblos wird. Das spec. Gew. wird zu 1,520–1,525 von den Pharmakopöen angegeben. Bei einer Temperatur von 10° C. fand ich es zu 1,482–1,490, was für eine Temperatur von 17,5° berechnet 1,465–1,474 lauten würde. Das spec. Gew., welches die Pharmakopöen angeben, ist jeden Falls bei 0° bestimmt.

Anwendung. Man gebraucht diese Säure, jedoch sehr selten, als Aetzmittel zum Betupfen der Warzen, venerischer Geschwüre. Pharmaceutische Anwendung findet sie bei der Darstellung von Salpeterätherweingeist. In der Chemie ist sie eines der kräftigsten Oxydationsmittel (wie z. B. des Schwefels zu Schwefelsäure), und häufig wird sie als Reagens gebraucht.

Aufbewahrung und Dispensation. Diese Säure wird in nur zu $\frac{1}{5}$ ihres Rauminhaltes angefüllten Glasflaschen mit sehr gutschliessenden Glasstopfen an einem kühlen und dunklen Orte (also im Keller) aufbewahrt. Der Stopfen muss überdies noch mit Harzcerat dicht umgeben oder mit etwas Kautschuk-haltigem Paraffin umgossen und mit Blase oder Kautschuk tektirt sein. Riechen an Aetzammonflüssigkeit, Verschlucken einiger Theelöffel Weingeist sind die besten Gegenmittel, wenn man etwa zu viel der Dämpfe dieser Säure eingeathmet haben sollte. Das Abwägen und Umgiessen der Säure ist stets im Freien, wo ein Luftzug die Dämpfe wegweht, vorzunehmen. Dispensiren kann man sie nur in mit gutschliessenden Glasstopfen versehenen Glasflaschen. Handverkaufsartikel ist diese Säure nicht.

Prüfung. Verunreinigungen entdeckt man in derselben Art, wie unter *Acidum nitricum purum* angegeben ist, nur muss die Säure vor dem Zusetzen der Reagentien mit ungefähr 12 Th. ihres Gewichts destill. Wassers verdünnt werden. Ein nur sehr geringer Chlor- oder Schwefelsäuregehalt macht sie zu pharmaceutischen Zwecken gerade nicht verwerflich, zu analytischen jedoch muss sie völlig rein sein. Ihr spec. Gew. zu erforschen ist eine sehr unangenehme Arbeit, die daher schwerlich versucht wird.

Acidum phosphoricum.

Acidum phosphoricum purum Ph. Hass. Reine Phosphorsäure.

Ph. Bor. Zuerst werden zwölf Theile reine Salpetersäure (1,180 spec. Gew.) in eine geräumige Retorte, die mit einer Vorlage leicht verbunden ist, gegeben, dann ein Theil schwefelfreier Phosphor dazugethan und nun im Wasserbade gelind erwärmt, bis der Phosphor völlig gelöst ist. Hierauf wird die Flüssigkeit in eine Porcellanschale gegossen und abgedampft, bis drei Theile übrig sind oder bis salpetersaure Dämpfe nicht mehr auftreten. Die rückständige Flüssigkeit wird nun mit zwölf Theilen Schwefelwasserstoffwasser gemischt einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen, bis sich alle etwa gegenwärtige Arseniksäure und arsenige Säure in Schwefelarsen verwandelt und als solches abgeschieden hat. Dann wird die filtrirte Flüssigkeit bis zur gänzlichen Vertreibung des Schwefelwasserstoffgases abgedampft und mit destillirtem Wasser bis auf ein spec. Gew. von 1,130 oder einen anhydrischen Phosphorsäuregehalt von 16 Proc. verdünnt.

Ph. Hass. In eine zu $\frac{1}{3}$ anzufüllende Tubulatretorte werden zwölf Unzen reine Salpetersäure (von 1,200 spec. Gew.) und eine Unze Phosphor gegeben und nach loser Anfügung einer Vorlage ohne Lutum vorsichtig und so lange einer äusserst gelinden Wärme ausgesetzt, bis der Phosphor völlig gelöst ist. Was hierbei destillirt wird hin und wieder in die Retorte zurückgegossen. Dann giesst man die Flüssigkeit in eine porcellanene oder platinene Schale und erhitzt bis zur völligen Verflüchtigung der Salpetersäure, was durch den Geruch oder durch einen mit Aetzammon befeuchteten Glasstab erkannt werden kann. Dann tröpfelt man einige Tropfen reine Salpetersäure hinzu, und erscheinen daraus einige röthliche Blasen, so wiederholt man diese Operation, bis die erwähnte Erscheinung aufhört. Der Säure in der Schale setzt man nun acht Unz. destill. Wasser zu, giesst sie in eine weisse genügend geräumige Flasche, erwärmt wiederum und leitet öfter und viel Schwefelwasserstoffgas hinein.

Man setzt nun einige Tage lang an einem warmen Orte bei Seite und erwärmt hierauf die Flüssigkeit bis der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden ist. Dann endlich wird sie filtrirt und durch Zusatz von destillirtem Wasser bis auf ein spec. Gew. von 1,130 gebracht. Enthält 16 Proc. anhydrische Säure.

Ph. Hann. giebt eine der vorstehenden ähnliche Vorschrift, sie lässt aber über freiem Feuer die Säure bis auf 60–70° C. erhitzen und dann den Phosphor in 10–20 Gran schweren Stücken in der Art zusetzen, dass nicht eher ein neues Stück hinzukommt, ehe nicht das vorhergehende gelöst ist. Die Vorlage soll abgekühlt werden. Dosis 10–30 Tropfen.

Die Darstellungsweisen, wie sie von den drei Pharmakopöen aufgenommen sind, weichen nur in gleichgültigen Nebenumständen ab, in der Hauptsache bezwecken alle drei die Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure mit Hülfe der verdünnten Salpetersäure. Dies Verfahren ist im Ganzen wenig umständlich und gefahrlos und wegen der niederen Kaufpreise des Phosphors und der Salpetersäure auch in ökonomischer Beziehung ein billiges.

Der Vorgang bei der Phosphorsäureerzeugung aus dem Phosphor mittelst verdünnter Salpetersäure ist folgender. Bei mittlerer Temperatur findet zwischen Phosphor und einer dünnen Salpetersäure mit 25–27 Procent anhydriſchem Säuregehalt keine Wechselwirkung statt. Erst durch Vermittelung der Wärme wird die Wechselwirkung zwischen beiden Stoffen thätig: der Phosphor (P) entzieht der Salpetersäure (NO^5) einen Theil des Sauerstoffs und verbindet sich mit demselben theils zu phosphoriger Säure (PO^3) theils zu Phosphorsäure (PO^5), und eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs, das Stickoxydgas (NO^2), entweicht als ein weisslicher Dampf, welcher mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommend sich zu Untersalpetersäure (NO^4) höher oxydirt und nun als ein gelbrother Dampf auftritt. Gleichzeitig verdampft Phosphor und die Phosphordämpfe erleiden auf ihrem Wege theilweise durch den Salpetersäuredampf eine Oxydation zu phosphoriger Säure, welche sich nun in der Vorlage der Retorte neben Wasser, Untersalpetersäure, Salpetersäure, Phosphor wieder sammelt. 3P und 5NO^5 bilden 3PO^5 und 5NO^2 . So einfach findet der Process, den diese Formel vergegenwärtigt, bei Anwendung einer verdünnten Säure nicht statt, denn es bildet sich, wie schon erwähnt ist, auch phosphorige Säure. Wird dagegen eine concentrirtere Salpetersäure genommen, so findet die Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure ohne Bildung irgend einer niederen Oxydationsstufe des Phosphors statt. Dieses Experiment lässt sich aber wegen seiner Gefährlichkeit nicht gut ausführen. Anfangs der Berührung des Phosphors mit der concentrirten Salpetersäure scheint die chemische Thätigkeit zwischen beiden eine geringe, diese wächst aber nach und nach und nimmt endlich eine solche Heftigkeit an, dass sich der Phosphor auf der Oberfläche der Säure in rasender Schnelligkeit brennend herumbewegt, eine ausserordentliche Hitze erzeugt und von der plötzlich in Dampf verwandelten Salpetersäure und den stürmisch entwickelten Stickoxydgasen mit Vehemenz aus dem Gefässe hinaus geschleudert wird.

Das Endresultat der Oxydation des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure ist die Gewinnung einer Flüssigkeit, die aus Phosphorsäure, phosphoriger Säure, Salpetersäure und Wasser besteht. Die Salpetersäure findet sich hier in einer solchen Verdünnung, dass sie die phosphorige Säure nicht in Phos-

phorsäure überzuführen vermag. Beim Abdampfen der Flüssigkeit verflüchtigt sich der grösste Theil des Wassers nebst etwas Salpetersäure, der übrige Theil der letzteren wird dadurch concentrirter und übt nochmals eine oxydirende Wirkung auf die gegenwärtige phosphorige Säure aus, denn es findet, wenn die Erhitzung bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist, eine plötzliche Entwicklung untersalpetersaurer Dämpfe statt. Durch weiteres Abdampfen und Erhitzen wird jede vorhandene Oxydationsstufe des Stickstoffs verflüchtigt. Da meist noch phosphorige Säure vorhanden ist, so wird diese durch Zutropfen von Salpetersäure vollständig in Phosphorsäure übergeführt. Die Behandlung der mit Wasser verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoff bezweckt die Fällung des Arsens, womit zuweilen der Phosphor verunreinigt ist und das durch den Oxydationsproceß in Arsensäure verwandelt wurde. Das Arsen scheidet sich als Schwefelarsen ab.

Darstellung. Vor allen ist es erste Bedingung einen reinen Phosphor zu haben, der wenigstens nicht Schwefel enthält, denn dieser wird mit dem Phosphor gleichzeitig oxydirt und die Phosphorsäure fällt schwefelsäurehaltig aus. Die Prüfungsweise des Phosphors auf Schwefel ist unter *Phosphorus* angegeben. Da der Phosphor in eisernen und weissblechenen Büchsen aufbewahrt und versendet wird, so ist es nicht ungewöhnlich, dass er an seiner Oberfläche metallische Verunreinigungen trägt. Es ist daher nothwendig, ihn vor seiner Verwendung mit Wasser, das mit Salpetersäure versetzt ist, mehrere Stunden zu maceriren und dann mit Wasser abzuwaschen. Enthielte der Phosphor Eisen, was vorkommen soll, so müsste er unter salpetersäure-haltigem Wasser umgeschmolzen werden. Der Phosphor und die Salpetersäure werden in eine Tubulatur retorte gegeben. Zuerst wird die Salpetersäure eingegossen und dann der Phosphor hineingeworfen. Man giebt der Retorte eine Lage, in welcher ihr Schnabel etwas aufwärts gerichtet ist, und schiebt die Phosphorstangen sanft durch den Tubulus, so dass sie gemächlich in die Salpetersäure hineingleiten. Beachtet man diese Vorsicht nicht, so läuft man Gefahr durch die schweren Phosphorstücke den Retortenboden zu zertrümmern. Die Retorte wird nur bis auf $\frac{1}{3}$ ihres Rauminhaltes gefüllt. Nachdem man sie in ein Sandbad mit einer daumbreitdicken Sandschicht unter ihrem Boden (oder in ein Wasserbad) gestellt hat, wird ein Kolben ohne Lutum so angelegt, dass der Retortenschnabel möglichst tief in den Kolben hineinreicht. Den letzteren kühlt man nöthigen Falls, wenn im Sommer operirt wird, mit kaltem Wasser. Man kann auch statt der Retorte einen Kolben anwenden, demselben einen gläsernen Helm, welcher dicht den Kolbenhals umfasst oder diesem aufgeschliffen ist, aufsetzen und den Schnabel des Helms durch ein Glasrohr, welches in eine als Vorlage dienende Fla-

sche mündet, verlängern. Damit die nicht verdichtbaren salpetrigen und phosphorigen Dämpfe dem Arbeiter nicht lästig werden, öffnet man Fenster und Thür, so dass ein sanfter Luftzug entsteht. Die Dämpfe sind übrigens schwer und sinken beim Austreten aus der Vorlage meist zu Boden.

Die *Ph. Hann.* lässt in ihrer unverwüthlichen freien Feuermanie die Erhitzung über freiem Feuer ausführen. Ein verständiger nicht ganz exakter Arbeiter wird hoffentlich von dieser Anordnung nicht Gebrauch machen.

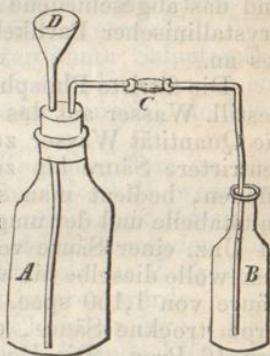
Theoretisch genügt ein Verhältniss von 12 Th. einer 25–27 procentigen Salpetersäure auf 1 Th. Phosphor. In der Praxis stellt sich aber heraus, dass die Flüssigkeit gegen das Ende der Operation zu schwach an Salpetersäure ist, um den grösseren Theil phosphoriger Säure in Phosphorsäure überzuführen. Um die Arbeit eher zu vollenden und auch die Menge der phosphorigen Säure zu beschränken verwendet man von einer 25proc. Salpetersäure 14 Theile, von einer 27,6 proc. 13 Th. auf 1 Theil Phosphor. In den Sand des Sandbades steckt man ein Thermometer in der Art ein, dass die Kugel desselben der Retortenwandung ziemlich nahe liegt. Hierauf wird das Sandbad allmählig und vorsichtig bis zu einer Temperatur von 60 bis 70° C. erwärmt. Sobald der Phosphor geschmolzen ist, beginnt auch seine Oxydation und der Apparat füllt sich mit einem undurchsichtigen gelbrothen Dampfe, welcher in die Vorlage überfließt und theilweise daraus entweicht. Die Feuerung wird alsdann nur schwach unterhalten, denn in Folge des Oxydationsprocesses wird an und für sich eine Menge Wärme erzeugt, so dass die Oxydation des Phosphors ihren ruhigen Fortgang hat. Hierbei destillirt Salpetersäure, welche Untersalpetersäure, phosphorige Säure und auch etwas Phosphor enthält, über. Wenn das Uebergegangene ungefähr den fünften Theil der angewendeten Salpetersäure beträgt, wird es mittelst eines Trichters in die Retorte zurückgegossen und die Digestionswärme allmählig bis auf 80 bis 90° vermehrt. Ist zum anderen Male gegen $\frac{1}{5}$ der angewendeten Salpetersäure überdestillirt, wird wiederum zurückgegossen. Nun wird die Digestionswärme bis fast auf 100° gesteigert und in dieser Höhe erhalten bis zum dritten Male ungefähr $\frac{1}{5}$ an Flüssigkeit von der Menge der angewendeten Salpetersäure übergegangen ist. Auch dieser Antheil wird zurückgegossen und die Digestion bis zur völligen Auflösung des Phosphors fortgesetzt. Was dann noch an Flüssigkeit abdestillirt, wird an einem abgesonderten Orte fortgegossen. Dieses Zurückgiessen der übergehenden Salpetersäure und weiteres Erwärmen ist nothwendig, um theils den Rest an Phosphor, theils die neben Phosphorsäure zugleich sich erzeugende phosphorige Säure möglichst zu Phosphorsäure zu oxydiren. Würde man gleich im Anfange der Operation die Digestionswärme über den Kochpunkt des Wassers steigern,

so tritt eine so stürmische Einwirkung des Phosphors auf die Salpetersäure ein, dass durch die rapide Gasentwicklung Phosphortheilchen an die Oberfläche der Flüssigkeit gerissen werden, sich daselbst entzünden und so dem Apparate Gefahr bringen. Bei starker Hitze und heftiger Reaktion geht viel Salpetersäure, phosphorige Säure und Phosphor, hauptsächlich wohl durch Verdunstung und durch die salpetrigen Dämpfe mit fortgerissen, über, dagegen wird durch eine anfänglich gelinde Wärme zwar die Operation verlangsamt, aber auch völlig gefahrlos. In dem Maasse, in welchem Phosphor oxydirt, wird die Salpetersäure schwächer und der Oxydationsprocess weniger heftig, so dass nach dem Zurückgiessen des zuerst Ueberdestillirten durch eine höhere Digestionswärme die Operation nicht gefährdet ist. Die Vorschrift der *Ph. Bor.* ordnet allerdings ganz richtig die Wärme des Dampfbades für die Digestion an, weil diese Wärme ausreicht und jede übermässige Erhitzung ausschliesst. Wegen der sauren und auch giftigen Dämpfe führt man die Operation ungern auf dem Dampfapparate aus, man ist daher gezwungen ein besonderes Dampfbad zu improvisiren und zu heizen, und dann ist das Stellen einer Retorte in ein Wasserbad ohne eine besondere Vorrichtung etwas schwierig. Man wird daher immer wieder zum Sandbade zurückgehen, wie es die Praxis gleichsam gebietet. Befindet sich unter dem Retortenboden eine nicht zu dünne Sandschicht, und wird nur anfangs allmählig geheizt, so liegt die Gefahr einer Ueberhitzung ganz fern.

Nach dem Erkalten des Apparats nimmt man ihn auseinander und überzeugt sich, ob etwa noch ein Phosphorrest am Grunde der Flüssigkeit vorhanden ist. Ein solcher Phosphorrest wird wieder zu dem Phosphorvorrath gegeben. Die Flüssigkeit wird im Sandbade oder über Kohlenfeuer entweder im Freien oder unter einem gutziehenden Schornsteine abgedampft, wobei man das Hineinfallen von Kohlenstaub und Flugasche möglichst verhütet. Diese Operation ist nöthig, um die vorhandene Salpetersäure zu verjagen. Ist noch viel phosphorige Säure vorhanden, so tritt mit zunehmender Concentration und Erhitzung der Flüssigkeit eine Wechselwirkung zwischen gedachter Säure und dem Salpetersäurereste unter Entwicklung von salpetrigsaurem Dampfe ein. Da dies unter plötzlichem Aufbrausen geschieht, so darf die Flüssigkeit die Porcellanschale auch nur zur Hälfte anfüllen. Erhitzen und Abdampfen der Flüssigkeit wird so lange fortgesetzt, bis auf einen Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure keine rothgelben Bläschen an die Oberfläche steigen und dort zerplatzen oder gefärbte Dämpfe entweichen, und bis sich um einen darüber gehaltenen mit Aetzammonflüssigkeit befeuchteten Glasstab keine weissen Nebel bilden, ein Beweis, dass der Salpetersäurerest verjagt ist. Jenes Zutropfeln von Salpetersäure zu der concentrirten und heis-

sen Phosphorsäure ist wesentlich, weil man dadurch die Versicherung gewinnt, dass die etwa vorhandene phosphorige Säure vollständig in Phosphorsäure übergeführt ist. *Ph. Bor.* übergeht diesen Punkt mit Stillschweigen, man ist also zur Vermuthung berechtigt, dass sie der vollständigen Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure sicher ist. Diese Sicherheit ist, wie man in der Praxis finden wird, eine zu unsichere, und daher das Verfahren der anderen beiden Pharmakopöen als ein unumgänglich nothwendiges zu empfehlen.

Weil heisse conc. Phosphorsäure Glas stark angreift, nimmt man das Abdampfen in einem Gefäss von echtem Porcellan (mit Feldspathglasur!) oder Platin vor. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in einer Glasflasche entweder mit ungefähr dem 5fachen Volum Schwefelwasserstoffwasser vermischt oder, was vorzuziehen ist, man verdünnt ihn in der Flasche *B* mit dem 5fachen Volum destill. Wassers und leitet bis zur Uebersättigung Schwefelwasserstoffgas hindurch. Hierzu reicht das Gas aus 5 Th. gröblich gepulvertem Schwefel Eisen und 40 Th. verdünnter Schwefelsäure, welche in die Gasentwickelflasche *A* gegeben werden, aus, wenn die Phosphorsäure das Produkt aus 16 Th. Phosphor ist.



Man giesst die Schwefelsäure in 2 Portionen auf das Schwefelmetall und überlässt den Apparat mit seiner Füllung 1 bis 2 Tage sich selbst. Sobald die Phosphorsäure in *B* einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff exhalirt, entfernt man sie, schüttelt sie um und stellt sie in der zugestopften Flasche an einem lauwarmen Orte bei Seite. Nach einigen Tagen setzt man die offene Flasche (besser einen Stehkolben) an einem freien Orte in ein Sandbad oder in einen Kessel mit kaltem Wasser und erhitzt dieses bis fast zum Kochen, bis sich aus der Phosphorsäure das etwaige Schwefelarsen in Flocken abgeschieden hat, der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist, und ein darüber gehaltenes mit Bleiessig getränktes Papier nicht geschwärzt wird. Nach dem Erkalten trennt man den gelben schwefelarsenhaltigen oder den grauen, von ausgeschiedenem Schwefel herrührenden Niederschlag durch Filtration. *Ph. Bor.* und *Hann.* lassen erst das Schwefelarsen abfiltriren und dann das Schwefelwasserstoffgas vertreiben. Da hierbei leicht etwas Schwefel sich abscheidet, so wird eine zweite Filtration nöthig. Bei dem Erwärmen der Flüssigkeit wird jedoch von dem Schwefelarsen nichts gelöst und es erscheint eine Filtration nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffgases praktischer. Wenngleich die Anwendung des Schwefelwasser-

stoffs oft ohne Erfolg ist und wegen Abwesenheit des Arsens kein Schwefelarsen abgeschieden wird, so darf bei einer abermaligen Phosphorsäurebereitung diese Operation nicht unterlassen werden, weil eine oder die andere Phosphorstange dennoch mit Arsen verunreinigt sein kann. Enthielt die Säure beim Abdampfen behufs der Verflüchtigung der Salpetersäure viel phosphorige Säure und war der Phosphor arsenhaltig gewesen, so findet nach Verjagung der Salpetersäure zwischen der vorhandenen phosphorigen Säure und der Arsensäure eine Reaktion statt. Letztere giebt ihren Sauerstoff an jene Säure ab und das abgeschiedene Arsen setzt sich in Form schwärzlicher krystallinischer Partikel an die Wandung des Abdampfgefäßes an.

Die filtrirte Phosphorsäure wird nun durch Vermischen mit destill. Wasser auf das erforderliche spec. Gew. gebracht. Um die Quantität Wasser zu erfahren, welche nöthig ist, eine concentrirtere Säure bis zu einem gewissen spec. Gew. zu verdünnen, bedient man sich der weiter unten angeführten Gehaltstabelle und der umgekehrten Regeldetri. Gesetzt man habe 24 Unz. einer Säure von 1,150 spec. Gew. (bei 17,5° C.) und man wolle dieselbe bis auf ein Gew. von 1,130 verdünnen. Eine Säure von 1,150 spec. Gew. enthält nach gedachter Tabelle 18 Proc. trockne Säure, eine Säure von 1,130 spec. Gew. dagegen 16 Proc. Die Rechnung würde lauten:

$$16\% : 18\% = 24 \text{ Unz.} : x (=27) \text{ Unz.}$$

Es müssten also 24 Unz. Säure von 18 Proc. bis auf ein Gewicht von 27 Unz. oder mit $(27-24=)$ 3 Unz. Wasser verdünnt werden, um eine Säure von 16% herzustellen. 1 Th. Phosphor giebt höchstens $12\frac{1}{2}$ Th. Säure von 1,130 spec. Gew. Nach der stöchiometrischen Rechnung müssten über 14 Theile gewonnen werden. Die Ursache des Verlustes liegt in dem Verdampfen einer entsprechenden Menge phosphoriger Säure. Um also so wenig als möglich phosphorige Säure in der Flüssigkeit nach der Auflösung des Phosphors zu haben, ist man genöthigt etwas mehr Salpetersäure, als die Pharmakopöen vorschreiben, anzuwenden. Geizt man nicht mit dieser Säure, so kann die Ausbeute bis zu $13\frac{1}{2}$ Th. steigen.

Es ereignet sich zuweilen, dass von hineingefallenem Staube, auch von schlechten Papierfiltern herrührend, die Säure eine gelbbraunliche Farbe zeigt. In einem solchen Falle dampft man sie in einem Kasserol von Porcellan zur Syrupsdicke ab, versetzt sie mit reiner Salpetersäure, die man dann wieder verdampft. Der organische färbende Stoff wird dadurch zerstört und die Säure entfärbt.

Eine andere viel Zeit in Anspruch nehmende Methode Phosphorsäure zu bereiten, besteht darin, dass man die einzelnen Phosphorstangen in offene gegen 4 bis 5 Zoll lange Glasröhren bringt, welche nach Unten, um das Durchfallen des

Phosphors zu verhindern, etwas verengt sind. Die Röhren werden an einem kühlen Orte in einen Glastrichter gelegt, dieser in ein Glas, welches etwas Wasser enthält, gestellt und das Ganze mit einer Glasglocke so bedeckt, dass der Zutritt der äusseren atmosphärischen Luft ungehindert ist. Man glaubte, es oxydire sich hierbei der Phosphor allmählig zu phosphoriger Säure, welche dann durch Erhitzen mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt werden könne. Nach *Schönbein's* Forschungen findet bei dieser Oxydation zugleich die Bildung von salpetrigsaurem Ammon statt, so dass die daraus bereitete Phosphorsäure merkliche Mengen Ammon enthält. Aus diesem Grunde ist die erwähnte Bereitungsweise verwerflich. Wird die Oxydation des Phosphors durch verdünnte Salpetersäure ausgeführt und geschieht diese Oxydation sehr langsam, so enthält auch wohl die Phosphorsäure Spuren Ammon, doch immer nur äusserst geringe Spuren.

Die Selbstdarstellung der reinen Phosphorsäure im pharmaceutischen Laboratorium ist nicht ohne Vortheil, wenn man ungefähr $\frac{1}{4}$ Pfd. (120 Grmm.) Phosphor in Arbeit nimmt und man eine selbstbereitete Salpetersäure dazu verwenden kann. Rechnet man die Arbeit nicht, so stellt sich das Zoltpfd. auf 10 Sgr., während der Droguist 14 Sgr. notiren würde.

Eigenschaften der officinellen Phosphorsäure. Diese ist eine klare farb- und geruchlose, nicht ätzende Flüssigkeit von rein saurem Geschmack, welche verdünnt und mit kohlen-saurem Natron neutralisirt in Silberoxydlösungen einen blassgelben in freier Salpetersäure löslichen Niederschlag erzeugt. Spec. Gew. 1,130.

Die Phosphorsäure besteht aus 1 Aeq. Phosphor und 5 Aeq. Sauerstoff, hat also die Formel PO^5 . Diese Säure ist ein merkwürdiger Körper, insofern sie bei gleicher Zusammensetzung unter gewissen Umständen in dreierlei genau studirte Zustände übergehen kann. Dieses isomerische Verhalten äussert sich durch die ungleichen Mengenverhältnisse von Basen, mit welchen sie Verbindungen einzugehen vermag. Je nachdem sie mit 1, 2, 3 Aeq. Base eine normale Salzverbindung eingeht, heisst sie einbasische, zweibasische, dreibasische Phosphorsäure, welche Modifikationen gemeinlich durch die Buchstaben *a*, *b*, *c* (oder α , β , γ) unterschieden werden.

Die *a* Phosphorsäure, Metaphosphorsäure, entsteht durch Verbrennen des Phosphors oder durch Glühen der *b* oder *c* Phosphorsäure. Ihre Salze enthalten auf 1 Aeq. Säure nur 1 Aeq. Basis. $\text{PO}^5 + \text{HO}$ oder $\text{PO}^5 + \text{Basis}$. Die Auflösung dieser Säure erleidet durch Eiweiss oder Barytwasser eine Fällung.

Die *b* Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, entsteht durch Glühen des *c* phosphorsauren Natrons ($2\text{NaO}, \text{HO} + \text{PO}^5$). Die Auflösung dieser Säure wird nicht durch Eiweiss oder Barytwasser gefällt. Mit Silberlösung giebt sie einen weissen pulvrigen Niederschlag, während die *a* Phosphorsäure damit einen gallertartigen liefert. Ihre Salze enthalten auf 1 Aeq. Säure 2 Aeq. Basis. $\text{PO}^5 + 2\text{HO}$ oder $\text{PO}^5 + 2$ Basis. Die Auflösung dieser Säure geht beim Erhitzen in die

c Phosphorsäure über, welche man auch durch Oxydation des Phosphors mittelst verdünnter Salpetersäure oder durch Ausscheiden der in den Knochen an Kalk gebundenen Phosphorsäure mittelst Schwefelsäure erhält. Ihre Salze enthalten auf 1 Aeq. Säure 3 Aeq. Basis. Sie fällt weder Eiweiss noch Barytwasser und giebt mit Silberlösung und in ihren sauren Verbindungen mit einer Lösung des molybdänsauren Ammons gelbe Niederschläge. Das Silbersalz ist

$3\text{AgO}, \text{PO}^5$, das Natronsalz ist $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}^5$. *Fleitmann* und Andere haben noch weitere Modifikationen der Phosphorsäure aufgefunden.

Tabelle

des Gehalts der wasserhaltigen Phosphorsäure an wasserfreier Säure ($=\text{PO}^5$) bei verschiedenem spec. Gew.

Proc. PO^5	spec. Gew.	Proc. PO^5	spec. Gew.	Proc. PO^5	spec. Gew.	Proc. PO^5	spec. Gew.
68	1,809	51,5	1,543	35	1,325	18,5	1,155
67,5	1,800	51	1,536	34,5	1,319	18	1,150
67	1,792	50,5	1,528	34	1,314	17,5	1,145
66,5	1,793	50	1,521	33,5	1,308	17	1,140
66	1,775	49,5	1,513	33	1,303	16,5	1,135
65,5	1,766	49	1,505	32,5	1,298	16	1,130
65	1,758	48,5	1,498	32	1,292	15,5	1,126
64,5	1,750	48	1,491	31,5	1,287	15	1,121
64	1,741	47,5	1,484	31	1,281	14,5	1,117
63,5	1,733	47	1,476	30,5	1,276	14	1,113
63	1,725	46,5	1,469	30	1,271	13,5	1,108
62,5	1,717	46	1,462	29,5	1,265	13	1,104
62	1,709	45,5	1,455	29	1,260	12,5	1,100
61,5	1,701	45	1,448	28,5	1,255	12	1,096
61	1,693	44,5	1,441	28	1,249	11,5	1,091
60,5	1,685	44	1,435	27,5	1,244	11	1,087
60	1,677	43,5	1,428	27	1,239	10,5	1,083
59,5	1,669	43	1,422	26,5	1,233	10	1,079
59	1,661	42,5	1,415	26	1,228	9,5	1,074
58,5	1,653	42	1,409	25,5	1,223	9	1,070
58	1,645	41,5	1,402	25	1,218	8,5	1,066
57,5	1,637	41	1,396	24,5	1,213	8	1,062
57	1,629	40,5	1,389	24	1,208	7,5	1,058
56,5	1,621	40	1,383	23,5	1,203	7	1,053
56	1,613	39,5	1,377	23	1,198	6,5	1,049
55,5	1,605	39	1,371	22,5	1,193	6	1,045
55	1,597	38,5	1,365	22	1,188	5,5	1,041
54,5	1,589	38	1,359	21,5	1,183	5	1,037
54	1,581	37,5	1,354	21	1,178	4,5	1,033
53,5	1,574	37	1,348	20,5	1,174	4	1,029
53	1,566	36,5	1,342	20	1,169	3,5	1,025
52,5	1,559	36	1,336	19,5	1,164	3	1,021
52	1,551	35,5	1,330	19	1,159	2,5	1,017

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1°C . vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spec. Gew. einer Phosphorsäure

von 56 bis 68 Proc. ungefähr um 0,001

von 46 — 55 " " " 0,00082

von 36 — 45 " " " 0,00068

von 26 — 35 " " " 0,00052

von 15 — 25 " " " 0,0004.

Anwendung. Die Phosphorsäure wird als eine milde Mineralsäure angesehen. Sie findet nur eine medicinische Anwendung als durstlöschendes Mittel bei Fieberzuständen, Typhus, Diabetes etc. Obgleich nach der chemischen Ansicht diese Säure das Blut verflüssigen soll, so wird sie doch auch ge-

gen Blutungen gegeben. Bei krankhaften Ossifikationsprocessen soll sie die Auflösung der Koncremente bezwecken, während Andere dafür halten, dass sie eher die Kalkphosphatablagerung begünstige. In der Technik gebraucht man die Phosphorsäure zur Maceration von Knochen, Elfenbein etc., um diese Substanzen weich zu machen.

Aufbewahrung. Die Phosphorsäure ist gegen Luft und Licht eine sehr stabile Säure. Es genügt ihre Aufbewahrung in mit Glasstopfen versehenen Glasflaschen und das Fernhalten einer Ammonatmosphäre.

Prüfung auf Reinheit. Fixe Stoffe bleiben als Rückstand, wenn man 1 bis 2 Tropfen der Säure auf einem Platinbleche über der Weingeistflamme bis zum Glühen erhitzt. Durch Vermischen der Säure mit dem doppelten Volum Weingeist werden die fixen Stoffe abgeschieden. Eine geringe Trübung entsteht immer. Sie rührt von der Substanz der Gefässe her, worin die Phosphorsäure bereitet wurde. Salpetersäure verrieth sich durch eine rothbraune Zone, wenn man wasserleeres schwefelsaures Eisenoxydul oder eine konc. Lösung desselben in die Phosphorsäure schüttet und dann konc. Schwefelsäure langsam an der Wandung des Probirgläschens dazu fliessen lässt. Schwefelsäure wird durch einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag erkannt, welcher auf Zusatz einer salpetersauren Barytlösung zu der mit Wasser verdünnten Säure entsteht. Die Verunreinigung mit Schwefelsäure kann aus einem schwefelhaltigen Phosphor herrühren. Sie lässt sich durch Digestion mit Bleioxyd, Filtriren und dann Ausscheiden des Bleis durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff beseitigen. Chlorwasserstoff ist schwerlich als Verunreinigung vorhanden. Sie wird durch den käsigen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag erkannt, welchen salpetersaure Silberoxydlösung in der verdünnten Phosphorsäure erzeugt. Entstände eine bräunliche Trübung, so wird dadurch phosphorige Säure angezeigt. Entsteht durch Vermischen der Phosphorsäure mit ihrem doppelten Volum Schwefelwasserstoffwasser gleich oder auch nach längerer Zeit eine gefärbte Trübung oder ein solcher Niederschlag, so können Kupfer, Zinn, Blei etc. als Verunreinigungen vorhanden sein. Ein gelber Niederschlag oder eine gelbe Färbung deutet aber auf einen Gehalt an arseniger Säure oder Arsensäure. (Eine weissliche Trübung ist ausgeschiedener Schwefel in Folge der Gegenwart von phosphoriger Säure.) Ist die Reaktion auf Arsen zweifelhaft, so bedient man sich der *Marsh'schen* Methode. Zur Fällung des Apparats wird alsdann ein arsenfreies Zinkstück und die Phosphorsäure mit gleichviel reiner Chlorwasserstoffsäure vermischt angewendet. Siehe das Weitere unter *Acidum hydrochloratum*. Durch Uebersättigung der stark verdünnten Phosphorsäure mit Aetzammon fallen erdige Basen nieder. Entsteht durch Zusatz von Schwe-

felwasserstoffwasser zu der mit Aetzammon übersättigten Säure eine grünliche oder schwärzliche Trübung, so zeigt diese Eisen an, womit bisweilen der Phosphor verunreinigt ist. In einem solchen Falle muss der Phosphor mit stark verdünnter Salpetersäure übergossen einige Male umgeschmolzen werden, ehe man ihn zur Phosphorsäurebereitung verwendet. Ammon wird durch die weissen Nebel erkannt, welche sich um einen mit nicht zu concentrirter Essigsäure befeuchteten Glasstab bilden, wenn dieser der mit kaustischer Kalilauge stark übersättigten und dann gelind erwärmten Phosphorsäure genähert wird. Kaum merkliche Spuren Ammon machen die Säure nicht verwerflich, wie aus der S. 119 geschehenen Bemerkung folgt. Eine äusserst schädliche selbst giftige Verunreinigung ist phosphorige Säure. Diese entdeckt man leicht dadurch, dass man die Phosphorsäure mit Quecksilberoxyd schüttelt. Bei Gegenwart der phosphorigen Säure wird die Farbe des Oxyds grau. Erst bildet sich hierbei phosphorsaures Quecksilberoxyd, welches weiss ist, und dann giebt beim gelinden Erwärmen das Oxyd seinen Sauerstoff an die phosphorige Säure, welche dadurch zu Phosphorsäure wird, und feinzertheiltes Quecksilber wird als ein graues Pulver ausgeschieden. Nimmt man statt des Quecksilberoxyds etwas Quecksilberchlorid, so wird bei Gegenwart von phosphoriger Säure Quecksilberchlorür abgeschieden.

Acidum phosphoricum dilutum.

Verdünnte Phosphorsäure.

Ph. Hass. Eine Mischung aus gleichen Theilen Phosphorsäure (von 1,130 spec. Gew.) und destill. Wasser. Spec. Gew. 1,065.

Das spec. Gew. ist nicht richtig, sondern 1,062 bei 17,5° C.

Acidum phosphoricum siccum.

Acidum phosphoricum fustum Ph. Hass. Acidum phosphoricum glaciale. Eisartige Phosphorsäure.

Ph. Hann. Phosphorsäure wird in einer Platinschale so lange erhitzt, bis ein herausgenommener Tropfen nach dem Erkalten erstarrt. Dann giesst man auf eine mit etwas Fett gestrichene Steinplatte aus und bringt die noch warme Masse in ein wohl zu verschliessendes Glas. Dosis 2–4 Gran.

Ph. Hass. Reine Phosphorsäure wird in einem bleiernen oder porcellanen Kessel bis zur Syrupkonsistenz abgedampft, dann in einen platinenen oder einen porcellanen oder einen Hessischen Tiegel gegossen und bis zur dunklen Rothgluth er-

hitzt und in dieser Hitze erhalten, bis die Masse ruhig fliesst. Dabei hat man zu verhüten, dass nicht Kohlenstückchen in den Tiegel fallen. Die Masse giesst man auf einen Stein aus und bewahrt sie nach dem Erkalten in trocknen gut verstopften Gläsern.

Wasserfreie Phosphorsäure kann nur beim Verbrennen des Phosphors im Sauerstoff erzeugt werden. Durch Glühen der durch Eindampfen eingedickten wässrigen Säure wird diese nur auf einen geringen Wassergehalt gebracht. Das Eindicken der dünnen reinen Phosphorsäure kann in einem Kasserol aus echtem Porcellan geschehen. Hat sie die Konsistenz eines Syrops erlangt, so bringt man sie in das Glühgefäss. Zu Glühgefässen eignen sich am besten Platingefässe, silberne, besonders aber porcellanene werden sehr angegriffen, und Bestandtheile dieser Gefässe gehen in Menge in die Phosphorsäure als Verunreinigungen über. Man hat auch Porcellantiegel mit Feldspathglasur, die sich für den vorliegenden Zweck ganz besonders eignen. Das Glühen der Phosphorsäure darf nur bei sehr schwacher Rothglühhitze geschehen. Nicht zu grosse Mengen lassen sich in Platintiegeln durch eine Weingeistflamme sehr leicht erhitzen und austrocknen. In Porcellangefässen ist ein längeres Erhitzen nöthig. Mit der zur Syrupkonsistenz eingedampften Phosphorsäure wird das Gefäss kaum zur Hälfte gefüllt, denn in Folge der stärkeren Hitze verdampft das Wasser unter Spritzen. Dies zu mindern, wird die Hitze nur nach und nach vermehrt, denn auch ohne Kochen verdunstet das Wasser, bis die Säure die Konsistenz des Ricinusöls erlangt hat. Nun wird die Temperatur bis zur schwachen Rothglühhitze gesteigert und einige Minuten darin erhalten. Jetzt nimmt man an einer Platindrath-Oese einen Tropfen heraus und sieht, ob er beim Erkalten hart und glasig erstarrt. Das Platingefäss mit der Säure muss so über die Weingeistflamme oder das Kohlenfeuer gestellt werden, dass keine Unreinigkeiten, wie Staub, Kohlenstückchen hineinfallen. Es kann dadurch die Säure braun gefärbt werden, aber auch das Platingefäss Schaden erleiden, indem unter Reduktion von Phosphorsäure die Bildung von Platinphosphor begünstigt wird. Die Austrocknung der Säure geht auch ohne Schwierigkeit in einem leicht bedeckten Gefässe vor sich. Sobald ein mit einem Glasstabe oder zu einer Oese gebogenen Platindrath herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt, giesst man die Masse auf eine glatte Fläche von Stein, Porcellan oder blankem Kupfer. Ein flacher porcellanener Teller eignet sich am besten, denn man kann diesen alsbald mit einer Glasscheibe bedecken, um während des Erkaltes der Masse das Auffallen von Staub zu verhüten und auch feuchte Luft abzuhalten. Die Fläche, worauf ausgegossen wird, muss entweder dicht vor dem Ausgießen mit einem warmen trocknen wollenen Lappen gut abgerieben

oder noch besser mit so viel Oel bestrichen oder berieben sein, dass darauf gedrücktes Postpapier nicht ölig wird. Besser ist es den Teller heiss zu machen und mit einer höchst dünnen Lage Paraffin zu bestreichen, natürlich dann den Teller erkalteten zu lassen. Die Masse wird nicht auf einen Fleck, sondern wie der Gerstenzucker zu dünnen parallelen Streifen ausgegossen. Sobald diese soweit erkaltet sind, dass man sie mit den Fingern anfassen kann, werden sie abgelöst, in Stücke zerbrochen und sogleich in die trocknen Vorrathsgefässe gethan.

Erhitzt man die Phosphorsäure bis zum Rothglühen, so verdampft sie zum Theil in Form eines weissen Dampfes.

Wenn es auf einen Thonerde- und Kieselsäuregehalt der Säure nicht ankommt, so ist es am besten in Ermangelung eines Platingefässes die im Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz eingedickte Säure in ein Salbentöpfchen von echtem Porzellan zu geben, dasselbe in einen passenden mit Sand angefüllten (Hessischen) Tiegel zu setzen, diesen zu bedecken und dann zwischen Kohlen so lange zu erhitzen, bis eine herausgenommene Probe erstarrt. Man nimmt dann das Töpfchen mit einer vorher etwas heiss gemachten Zange heraus und giesst die Masse, wie oben angegeben ist, auf einen Teller.

Eigenschaften der glasigen Phosphorsäure. Diese ist eine harte farblose, fast durchsichtige, dem Eise ähnliche, an der Luft leicht Feuchtigkeit anziehende und zuletzt zu einem Syrup zerfliessende Substanz von sehr saurem Geschmack, nicht ätzend, sehr langsam in gleichviel Wasser und 4 Th. höchst-rectif. Weingeist löslich. Ihre wässrige ohne Wärmeanwendung bereitete Lösung fällt Eiweiss. Spec. Gew. = 2 (nach Ph. Hass.). Sie enthält 16 bis 20 Proc. Wasser und ist daher entweder eine Mischung aus $\text{PO}^5 + \text{HO}$ und $\text{PO}^5 + 2\text{HO}$ oder Pyrophosphorsäure $= \text{PO}^5 + 2\text{HO}$. Eine flüssige Säure von 1,893 spec. Gew. enthält (nach analytischen Versuchen) 27,30 Proc. Wasser, entspricht also der Formel $\text{PO}^5 + 3\text{HO}$. Diese Säure hat Honigkonsistenz.

Die Prüfung auf Reinheit wird mit der in 15 Th. Wasser gelösten Säure in derselben Weise vorgenommen, wie unter *Acidum phosphoricum purum* angegeben ist. Ein geringer Gehalt an Kieselerde, Thonerde, Magnesia, Kali, von den Gefässen herrührend, macht das Präparat nicht verwerflich. Diese Verunreinigungen machen sie stabiler gegen Feuchtigkeit der Luft und auch spröder. Ph. Hann. verlangt eine sehr reine Säure, dagegen sagt Ph. Hass., dass ein Gehalt von kleinen Mengen Kalk, Magnesia, Schwefelsäure für den pharmaceutischen Gebrauch von keiner grossen Bedeutung seien. Ist die Säure zu stark gegläht worden, so ist sie zur Metaphosphorsäure geworden. In diesem Falle ist sie geschmacklos und wird erst wieder durch Aufnahme von Feuchtigkeit sauer.

Aufbewahrung. Die glasige Phosphorsäure ist sehr hy-

groskopisch und zerfließt an der Luft zu einer Flüssigkeit von Syrupkonsistenz. Sie wird daher in Glasflaschen, wozu sich starke und weithalsige am besten eignen und welche mit guten Korkstopfen verschlossen werden müssen, aufbewahrt. Um alle Luftfeuchtigkeit abzuhalten, werden die Flaschen mit dünnem Kautschukblatte tektirt.

Dispensation. Da die glasige Phosphorsäure hin und wieder zu Pillenmassen verordnet wird und ihre Mischung mit anderen trockenen Substanzen wegen ihrer Zähigkeit und ihrer hygroskopischen Eigenschaft schwierig ist, so ist es Gebrauch geworden, statt der glasigen eine Phosphorsäure von der Konsistenz eines sehr dickflüssigen Syrups vorrätig zu halten und davon $\frac{1}{6}$ mehr, als die Vorschrift des Arztes verlangt, zu den Mischungen zu nehmen. Ist jedoch nur eine dünne Säure vorrätig, so dampft man diese in einem porcellanenen Kasserol zur Syrupkonsistenz ein. 5 Th. einer Säure von 1,130 spec. Gew. entsprechen ungefähr 1 Th. glasiger Phosphorsäure.

Diese Säure ist wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaft eine Last für den Apotheker. Sie wird im Ganzen sehr wenig gebraucht, so dass sie sich anderen obsoleten Arzneimitteln anreihet. Durch eine flüssige Säure von ungefähr 1,890 spec. Gew. würde sie genügend vertreten werden können. Die feste glasige Beschaffenheit ist ohne allen Werth und nur ein Luxus, der sehr beschwerlich für den Apotheker ist und dem Arzte und Patienten ganz gleichgültig sein kann.

Acidum succinicum.

Acidum succinicum depuratum. Sal Succini (volatile). Acidum succinicum crudum *Ph. Hann.* Bernsteinsäure. Bernsteinsalz.

Ph. Bor. Die Bernsteinsäure soll etwas gelblich, im Feuer völlig flüchtig, von jedem Ammonsalze frei sein und sich in 24 Theilen kaltem und in 2 Theilen kochendem Wasser lösen.

Ph. Hass. Die Bernsteinsäure in weisslich gelblichen, durchscheinenden Krystallen, in zusammenhängenden Krusten, vom Geschmack und Geruch des Bernsteinöls.

Ph. Hann. Die Bernsteinsäure in mehr oder weniger gelbgefärbten Krystallkrusten von Bernsteinölgeruche.

Die Bernsteinsäure kannte schon Agricola (1546) als Bernsteinsalz. Boyle erkannte sie gegen Ende des 17ten Jahrhunderts als Säure und Lowitz reinigte sie am Ende des folgenden Jahrhunderts mittelst Kohle.

Die Bernsteinsäure ist hauptsächlich im Bernstein, dann in einigen Terpenthinarten, in manchen Braunkohlenarten, enthalten, auch in einigen Pflanzen, wie *Artemisia Absinthium*, *Lactuca virosa*, angetroffen worden. Sie wird aber auch als Oxy-

dationsprodukt aus Wachs, Wallrath, den Fetten, Magarinsäure, Stearinsäure dargestellt. Sie tritt als Gährungsprodukt aus verschiedenen anderen Pflanzensäuren besonders der Aepfelsäure auf.

Zum medicinischen Gebrauche wird sie nur (?) aus dem Bernstein (siehe *Succinum*) durch trockne Destillation gewonnen. Gläserne kurzhalssige untubulirte Retorten, auch kupferne oder eiserne Blasen mit Glashelmen werden zur Hälfte mit gepulvertem Bernstein (Firnisssteinen) gefüllt, die Retorten in ein Sandbad in der Art gelegt, dass auch ihre Wölbungen mit Sand bedeckt sind und geräumige Vorlagen löse ohne Lutum angefügt, damit die Gasarten (Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure) entweichen können. Anfänglich wird gelinde erwärmt und das Feuer nur allmählig verstärkt, bis der Bernstein geschmolzen ist, diese Temperatur (280°) unterhalten und die Destillation fortgesetzt, bis der geschmolzene Bernstein aufhört zu schäumen und weisse Dämpfe auszustossen. Während der Destillation geht nämlich ein weisser Dampf über, welcher sich in der sehr kühl zu haltenden Vorlage zu einer sauren Flüssigkeit, einem Oel, dem Bernsteinöl, und der Bernsteinsäure verdichtet. Diese letztere setzt sich theils im Retortenhalse und in der Wölbung der Vorlage krystallinisch ab, theils löst sie sich in der übergehenden wässrigen Flüssigkeit, welche auch Essigsäure enthält. Der Rückstand ist das Bernsteinkolofon, *Colophonium Succini*, welches in Terpenthinöl gelöst, den Bernsteinfirniss liefert. Wird die Destillation bei noch stärkerem Feuer fortgesetzt, so geht anfänglich ein dunkles zuletzt pechartiges Oel in Begleitung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgasen über, ein goldgelbes Harz (Bernsteinkampfer) sublimirt, und ohne dass die Ausbeute an Bernsteinsäure eine grössere geworden ist, bleibt eine unbrauchbare Kohle als Rückstand.

Das Sublimat wird aus dem erkalteten Apparate herausgenommen, in Wasser und in der Flüssigkeit der Vorlage gelöst. Die durch Filtration von dem Oele befreite Lösung wird durch angefeuchtetes Fliesspapier filtrirt, bis zum Erscheinen des Salzhäutchens abgedampft, was in einem Kolben am geeignetsten ausgeführt wird, und zur Krystallisation gebracht. Die gewonnene Säure beträgt ungefähr $\frac{1}{5}$ von der Bernsteinmenge und zugleich gewinnt man von derselben Menge gegen $\frac{1}{10}$ Bernsteinöl.

Die gewonnene Bernsteinsäure stellt bräunlich gelbe Krystalle dar, welche noch empyreumatisches Oel enthalten, wovon man sie bis auf sehr kleine Mengen durch nochmaliges Auflösen in warmem Wasser, Filtriren und Krystallisiren reinigt. Sie bildet dann gelbliche oder gelblich graue Krystalle, gemeinlich in Krusten zusammenhängend, welche einen bituminösen Geschmack und einen starken Geruch nach Bernsteinöl haben. So beschaffen kommt sie als rohe Bernsteinsäure im Handel vor und ist das Präparat, welches sich durch seine antispastische Wirkung seit einem Jahrhundert bewährt hat und welches in den älteren Arzneimittellehren unter den empyreumatischen Mitteln seinen Platz fand. Die neueren Mentoren der Pharmacie, welche gar zu gern die pharmaceutische Werkstatt in ein chemisches Laboratorium umwandeln möchten, hatten auch die Bernsteinsäure nicht verschont und aus dem guten und nützlichen ein unwirksames, dem erfahrenen und einsichtsvollen Arzte gleichgültiges Arzneimittel geschaffen. Es ist daher anzuerkennen, dass sowohl die *Ph. Bor.*, wie *Ph. Hann.* das alte Präparat wieder aufgenommen haben.

Eine bemerkenswerthe Darstellung der Bernsteinsäure ist die auf dem Wege der Gährung (von *Dessaigne* entdeckt). Bedingungen der Bernsteinsäuregährung sind: Aepfelsäure, als Ferment wirkende Proteinkörper, Wasser und eine Temperatur von 30 bis 40°. Während des Gährungsprozesses wird neben Bernsteinsäure Kohlensäure und Essigsäure gebildet. Der Saft unreifer Vogelbeeren (*Bere von Sorbus aucuparia*) werden nach *Liebig* bis zur schwach sauer verbleibenden Reaktion mit Kalkmilch versetzt und einige Stunden kochen gelassen. Der sich hierbei als ein sandiges Pulver abscheidende äpfelsaure Kalk wird gesammelt, mit etwas kaltem Wasser abgewaschen und getrocknet. 3 Th. dieses Kalksalzes werden mit 10 Th. Wasser von 40° C. und $\frac{1}{4}$ Th. faulem Käse vermischt 6—8 Tage hindurch einer Temperatur von 30—35° C. ausgesetzt. Bei grosser Menge Ferment sowie sehr stürmischer Gährung, die bei 40—45° eintritt, entwickelt sich zugleich Wasserstoff und ein Theil der Aepfelsäure wird zu

Buttersäure. Der gebildete körnige Bodensatz, aus bernsteinsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk bestehend, wird auf einem Kolatorium gesammelt und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als Aufbrausen erfolgt. Dann setzt man noch eine gleich grosse Schwefelsäuremenge, wie die vorhin gebrauchte, hinzu und lässt aufkochen. Die Flüssigkeit wird nun durch Dekantation und Nachspülen des Gypses mit Wasser gesammelt, und durch Abdampfen concentrirt. Bildet sich hierbei eine Krystallhaut, so setzt man noch verdünnte Schwefelsäure zu, bis alle Kalkerde als Gyps gefällt ist. Den Gyps beseitigt man und bringt die Flüssigkeit zur Krystallisation. Die braungefärbten Bernsteinsäurekrystalle werden durch Umkrystallisiren und Behandeln mit thierischer Kohle gereinigt und dann noch mit etwas brauner Bernsteinsäure aus Bernstein umkrystallisirt. 4 Th. äpfelsaure Kalkerde geben 1,4—1,5 Th. Bernsteinsäure. Der chemische Process der Umbildung der Aepfelsäure ist in folgendem Schema verzeichnet

Aepfelsäure Bernsteinsäure Kohlensäure Essigsäure Wasser
 $6C^4H^2O^4$ geben $4C^4H^2O^3$ und $4CO_2$ und $C^4H^3O^3$ und H_2O .
 Diese künstliche Bernsteinsäure ist nicht von der aus dem Bernstein gewonnenen zu unterscheiden.

Eigenschaften der Bernsteinsäure. Die rohe Säure bildet gelbliche oder gelblich graue, prismatische oder nadelförmige, luftbeständige, nach Bernsteinöl riechende und brenzlich-säuerlich schmeckende kleine Krystalle, welche gemeinlich in rindenartigen Krusten zusammenhängen. Sie schmelzen bei $180^\circ C$., doch beginnen sie schon unter dieser Temperatur zu sublimiren. In der Hitze sind sie völlig flüchtig. (Die reine Bernsteinsäure bildet ähnlich gestaltete weisse geruchlose Krystalle). In 25 Th. kaltem, $2\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser, 15 Th. kaltem, $1\frac{1}{2}$ kochendem Weingeist ist 1 Th. Säure löslich, in Aether kaum löslich. Wird die wässrige Lösung mit Ammon neutralisirt und mit Eisenchloridlösung versetzt, so entsteht ein braunrother Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd.

Die Dämpfe der Bernsteinsäure sind brennbar und reizen zum Husten.

Im Handel hat die Bernsteinsäure einen hohen Preis. Sie unterliegt daher vielen Verfälschungen. Man geht sicher eine rohe Säure zu kaufen und durch einfaches Umkrystallisiren etwas zu reinigen.

Die Bernsteinsäure ist eine der beständigsten organischen Säuren. Sie wird durch Chlor, Salpetersäure und in der Kälte auch nicht von der Schwefelsäure zerstört.

Die wasserleere Bernsteinsäure hat die Formel $C^4H^2O^3$. Das Symbol ist S. Die Formel des durch Krystallisation gewonnenen Hydrats ist $C^4H^2O^3 + H_2O$. Die sublimirte Säure ($2S + H_2O$) enthält nur halb so viel Wasser, welches durch wiederholte Sublimation abgetrennt werden kann. Als zweibasische Säure betrachtet erhält die durch Krystallisation gewonnene Säure die Formel $C^8H^4O^6 + 2H_2O$. Einige Chemiker nehmen ein Radikal, Succinyl = C^4H^2 oder C^8H^4 , an und betrachten die Bernsteinsäure als ein Oxyd desselben. Diese erhält daher die wissenschaftliche Benennung: Succinylsäure. Durch Destillation des bernsteinsäuren Kalks wird Succinon erzeugt.

Anwendung findet die Bernsteinsäure nur in der Medicin. Man giebt sie zu 3—15 Gran (0,2—1 Grm.) als ein antispasmodisches, die Schweiss- und Harnsecretion beförderndes Mittel.

Prüfung auf Reinheit. Man hat die Bernsteinsäure mit einer Unzahl fremder Substanzen angetroffen. Zu den in

Weingeist unlöslichen Verfälschungssubstanzen gehören z. B. Salmiak, Alaun, zweifach schwefelsaures Kali, Chlornatrium, Natronsalpeter, Weinstein, oxalsaures Kali, zu den in Weingeist löslichen: Weinsäure, Borsäure, Oxalsäure, Zucker. Behufs der Prüfung ist daher eine Auflösung der Bernsteinsäure in 20—30 Th. heissem alcoholisirten Weingeist zu machen. Die Lösung soll vollständig ausfallen. In 25—30 Th. kaltem Wasser sind nicht löslich: Weinstein, Korksäure. 1 Th. Bernsteinsäure muss mit 25—30 Th. kaltem Wasser eine vollständige Lösung geben. Lässt die Säure beim längeren Glühen auf Platinblech einen feuerbeständigen Rückstand, so ist sie mit feuerbeständigen Stoffen verunreinigt, welche beim Auflösen der Säure in Weingeist meist als unlöslich zurückbleiben. Auflöslichkeit in absolutem Aether verräth Korksäure. Ammon wird beim Vermischen mit Aetzkali durch die weissen Nebel erkannt, welche sich um einen darübergehaltenen mit Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab bilden. Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure erzeugen in der in heissem Wasser gelösten Säure beim Vermischen mit klarem Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion einen weissen Niederschlag oder eine solche Trübung. Entsteht ein Niederschlag erst nach dem Aufkochen, so deutet derselbe auf Citronensäure, denn der citronensaure Kalk ist in heissem Wasser fast unlöslich. Verfälschungen mit Weinsäure und Citronensäure sind keine seltenen. Schwefelsäure erkennt man an dem in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlage, welchen eine Lösung von Chlorbaryum erzeugt. Eine gefärbte Trübung durch Schwefelwasserstoffwasser zeigt eine Verunreinigung mit metallischen Stoffen an. Da von der Weinsäure, nicht aber von der Bernsteinsäure, die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird und dies durch eine Farbenänderung sich kenntlich macht, so entdeckt man auch die Verfälschung mit Weinsteinensäure, indem man gleiche Theile Bernsteinsäure und saures chromsaures Kali zusammenreibt und das Gemisch mit 4 Th. kaltem Wasser übergiesst. Man erhält bei Gegenwart von Weinsteinensäure eine trübe Lösung und die rothe Farbe geht unter Gasentwicklung in eine gelbbraune über. Zucker giebt (wenn Weinsäure und Citronensäure nicht zugegen sind) beim Erhitzen auf Platinblech karamelähnlichen Geruch und eine voluminöse Kohle, die nur allmählig verbrennt.

Acidum sulphuricum.

Acidum sulphuricum *Ph. Bor.* Acidum sulphuricum purum *Ph. Hass.* Acidum sulphuricum concentratum *Ph. Hann.* Acidum sulphuricum rectificatum. Reine Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat.

Ph. Bor. Die (reine) Schwefelsäure soll farblos, von schwefelsaurem Blei, von Arsenik und Salpetersäure frei sein und sich

völlig verflüchtigen lassen. Spec. Gew. 1,840. Enthält 80 Proc. wasserfreie Säure.

Ph. Hass. Von Arsenik freie Engl. Schwefelsäure, sechs Pfund, wird in eine kurz Halsige, nicht tubulirte, hinreichend geräumige Retorte mit Hilfe eines Trichters eingegossen, so dass damit die Retorte nur $\frac{1}{3}$ gefüllt ist. Dann wirft man einen dicken spiralförmig gewundenen Platindrath hinein, stellt die Retorte in eine eiserne Kapelle, legt ihr eine dünne Sandschicht unter, umgiebt sie soviel als thunlich mit Sand, bedeckt sie mit einer eisernen Kapelle, legt nun eine hinreichend geräumige Vorlage ohne Lutum an und schiebt zwischen den Retortenhals und den Hals der Vorlage, einen dicken Platindraht, welcher die gegenseitige Berührung des Glases verhütet. Nun beginnt man die Destillation zuerst bei gelindem, dann allmählig zu vermehrendem Feuer, damit die Säure gelind aufwallt und der Boden der Kapelle eine röthliche Farbe annimmt. Dabei ist die Vorlage immer mit einem kalten Wasserstrahle abzukühlen, auch soll man sich vorsehen, damit nicht bei zu starkem Aufwallen von der in der Retorte befindlichen Säure etwas in die Vorlage überspritzt. Wenn ungefähr $\frac{1}{6}$ der Säure übergegangen ist, welcher Theil verworfen wird, vertauscht man die Vorlage mit einer vorher gelind erwärmten anderen. In dieser Vorlage wird nun die reine Säure aufgefangen. Wenn ungefähr zwei Theile Säure übergegangen sind, wird die Destillation beendigt.

Ph. Hann. Arsenhaltige Schwefelsäure wird nach dem Verdünnen mit gleichviel Wasser mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, mehrere Tage an einem warmen Ort stehen gelassen, wiederholt mit Schwefelwasserstoff behandelt, nach einigen Tagen durch Asbest oder Glaspulver filtrirt und in einer Porcellanschale bis auf ein spec. Gew. von 1,83 abgedampft. Mit der Säure füllt man eine gleichmässig geblasene, wohl abgekühlte, nicht tubulirte Retorte zu $\frac{3}{4}$, legt die Retorte in eine Sandkapelle und umgiebt sie so mit Sand, dass man nur eben das Innere beobachten kann. Der Hals der Retorte soll bis in die Wölbung der ohne Anwendung von Lutum angelegten Vorlage hineinreichen. Man erhitzt langsam, steigert die Hitze bis zum Kochen der Säure und vertauscht die Vorlage, wenn $\frac{1}{10}$ der Säure übergegangen ist, mit einer erwärmten trocknen Vorlage und bewahrt die nun übergehende Säure etc.

Bei Destillation einer nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten Säure, welche daher noch schwefelsaures Bleioxyd enthält, lässt sich das heftige Stossen beim Kochen vermeiden, wenn man die Retorte entweder nur von den Seiten oder von Oben erhitzt, während der Boden von der Hitze nicht getroffen wird, oder man füllt die Retorte zu einem Viertel ihres Inhalts mit grobzerstossenem Quarz oder Sand.

Von den kommentirten Pharmakopöen haben *Ph. Hass.* und *Hann.* Anweisungen gegeben, die rohe käufliche Schwefelsäure durch Rektifikation auf den Wassergehalt des einfachen Schwefelsäurehydrats zurückzuführen und sie zu reinigen. Verunreinigungen der Säure, wie die schwefelsauren Salze des Bleioxyds, Eisenoxyds, Kalis, Natrons, der Kalkerde, Thonerde, bleiben bei der Rektifikation im Rückstande. Salpetersäure, Chlor gehen im Anfange der Destillation über, dagegen begleitet die arsenige Säure das Säuredestillat vom Anfang bis zum Ende. Aus einer arsenhaltigen Schwefelsäure ist demnach durch Rektifikation keine für den medicinischen Gebrauch hinreichend reine Säure zu gewinnen. Ehe man also die rohe Säure der Rektifikation unterwirft, ist es eine Hauptbedingung sie auf Arsengehalt zu prüfen. Dies führt man am bequemsten nach der *Marsh'schen* Methode aus und zwar mit dem Apparate, der bereits Seite 77 erwähnt ist. Die Säure wird zu diesem Zwecke mit der 6fachen Menge reinem Wasser verdünnt, nach dem Absetzenlassen des schwefelsauren Bleioxyds filtrirt und mit chemisch reinem Zink in das Fläschchen (a) gegeben. Das weitere Verfahren ist oben S. 77 angegeben. Da aber die rohe Schwefelsäure meist auch Stickstoffsäuren enthält, die die vorzunehmende Reaktion stören, so müssen diese vorher aus der unverdünnten Säure nach Zusatz von etwas wenigem kohlen-saurem Ammon durch Erhitzen verdampft werden. Es geschieht dies an einem freien Orte über der Weingeistflamme in einem porcellanenen, aber nur halb angefüllten Tiegel (von konischer Form, wie man zum Glühen analytischer Substanzen benutzt). Die Erhitzung wird soweit fortgeführt, bis selbst $\frac{1}{5}$ der Säuremenge verdampft ist. Der erkaltete Säurerückstand wird dann mit dem Wasser verdünnt zur Prüfung verwendet. Man hüte sich die Dämpfe der Schwefelsäure einzuathmen!

Ist die Säure arsenhaltig, so ist sie zu einer Reinigung durch Rektifikation ganz ungeeignet, und nur im grössten Nothfalle, wenn keine arsenfreie rohe Säure zu erlangen ist, unterzieht man sich der Mühe, sie vom Arsengehalt zu befreien und zur Rektifikation geschickt zu machen. Das sicherste bis jetzt bekannte Verfahren hierzu hat auch die *Ph. Hann.* angegeben. Man verdünnt die Säure mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser und leitet in die Mischung bis zur Uebersättigung Schwefelwasserstoffgas. Ist nach ein bis zwei Tagen einer Digestion von ungefähr 40° C. der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, so muss man noch einmal damit übersättigen und wieder an einen warmen Ort stellen. Dann wird durch Asbest und Glaspulver die dekantirte Säure filtrirt. Da bei dieser Filtration sehr leicht etwas von dem Schwefelarsen in das Filtrat mechanisch fortgerissen sein kann, so soll man nothwendig noch eine zweite Filtration ausführen. Beim Abdampfen des Verdünnungswassers aus dem Filtrate, wobei auch das überschüs-

sige Schwefelwasserstoffgas verflüchtigt wird, verhindere man so viel als möglich das Hineinfallen von Kohle und Staub. Ist die Säure wieder auf die Konsistenz eines dünnen Syrups zurückgeführt, so ist sie geeignet der Rektifikation unterworfen zu werden.

Es ist vorgeschlagen worden die Arsensäuren durch Zumischen von konc. Chlorwasserstoffsäure in Chlorarsen zu verwandeln und durch Destillation abzuscheiden. Dies ist ein Verfahren, welches kein sicheres Resultat gewährt. Die Schwefelsäure wird dadurch zwar ärmer an Arsen, aber nur sehr schwierig arsenfrei. Das Hindurchleiten von Chlorwasserstoff durch die arsenhaltige Schwefelsäure ist auch vorgeschlagen worden, doch müsste dieses Gas selbst aus arsenfreiem Material entwickelt sein, und seine Hindurchleitung durch die Säure so lange unterhalten werden, bis sich diese im *Marsh'schen* Apparat total arsenfrei beweist.

Die unteren Oxydationsstufen des Stickstoffs hängen mit Beharrlichkeit der Schwefelsäure an und begleiten die Dämpfe derselben. Sie bilden in medicinischer Hinsicht kein Objekt der Verunreinigung, daher auch die oben angegebenen Vorschriften nicht Veranlassung nahmen, die Beseitigung derselben zu erwähnen. Es liegt also im Belieben des Laboranten, sie in der Säure zu lassen oder sie fortzuschaffen. Nach *Pelouze* setzt man ungefähr $\frac{1}{2}$ Proc. schwefelsaures Ammon (oder dem entsprechend $\frac{2}{4}$ Proc. offic. Aetzammonflüssigkeit) der Säure zu. Unter Einfluss der Hitze zerfällt das Ammon mit den Stickstoffoxyden in Wasser und Stickstoff (z. B. 3NO^2 und 2NH^3 , geben 6HO und 5N). Nach Angabe Anderer soll man etwas Zucker hinzusetzen. Dieser wird verkohlt und veranlasst gleichzeitig die Bildung von schwefliger Säure. Der Ammonzusatz ist vorzuziehen, weil er ohne störende Nebenumstände den Zweck erreichen lässt.

Die Rektifikation der Säure selbst ist eine leichte und gefahrlose Arbeit, wenn man alle die Umstände und Künsteleien an den Apparaten fern hält, welche sie zu einer unangenehmen oder gefährlichen machen können. Folgende Bedingungen sind zu erfüllen:

- 1) Erhitzung in einer Kapelle, so dass die Kochung der Säure an den Seiten, weniger vom Boden der Retorte aus stattfindet.
- 2) Gleichmässige andauernde Erhitzung, so dass die Destillation nicht zur unrechten Zeit aufhört.
- 3) Die Destillation zu beendigen, wenn ein heftiges Stossen der kochenden Säure eintritt.

Die Engl. Schwefelsäure enthält, weil sie (wenigstens bis jetzt) in Bleikammern erzeugt und in Bleigefässen abgedampft wird, immer schwefelsaures Bleioxyd gelöst. Mit dem Maasse der abdestillirenden Schwefelsäure verliert dieses Salz auch sein Lösungsmittel, es scheidet pulvrig ab, legt sich an den Boden

der Retorte an und verursacht dann ein so heftiges Stossen der kochenden Säure, dass nicht nur die Retorte erschüttert wird, sondern auch Säuretheile in den Retortenhalß hineinspritzen. Dies tritt um so eher ein, wenn während der Destillation wegen nicht gleichmässig gehaltener Feuerung das Kochen der Säure aufhört und das schwefelsaure Bleioxyd Zeit gewinnt, sich auf dem Boden der Retorte in dichter Schicht abzulagern. Wird die Säure nun wieder ins Kochen gebracht, so tritt das erwähnte stossende Kochen in stärkerem Maasse wieder ein. Um also diesem Salze die Ruhe zum Absetzen zu wehren, muss man die Kochung der Säure ununterbrochen gleichmässig durchführen. Eine Säure, die sehr wenig schwefelsaures Bleioxyd enthält, ist besonders zur Destillation geeignet. Da bei Reinigung der Säure von Arsen mittelst Schwefelwasserstoff auch das Bleioxyd fast gänzlich beseitigt wird, so ist auch die vom Arsen befreite Säure zugleich vorzugsweise zur Rektifikation geeignet.

Wegen dieses stossenden Kochens muss der Retorte eine gesicherte Lage gegeben werden. Diese erhält sie unbedingt in einer Kapelle und umschichtet von Sand oder Eisenfeile. Damit nun aber die Kochung nicht von dem Boden der Retorte aus stattfinde, sondern vorzugsweise von der Seitenwand, so wird unter dem Boden der Retorte von halber Daumbreite ein schlechter Wärmeleiter, eine Schicht Asbest oder gesiebter Asche, angebracht. Nachdem man die mit der Säure beschickte Retorte auf diese Asbestschicht gestellt hat, füllt man den Raum zwischen Retorte und Kapellenwand mit Sand aus. Als einen besseren Wärmeleiter hat man Eisenfeilspäne vorgeschlagen. Ganz zu demselben Zwecke habe ich dieses billige Material schon viele Jahre früher versuchsweise angewendet, doch schien es mir nicht geeignet, die Säure in einem ruhigen Kochen zu erhalten, so dass sich die ganze Aufmerksamkeit des Arbeiters auf die Regelung des Feuers richten musste. Wenn die Säure zu heftig kocht, so ist ein Ueberspritzen ganz unvermeidlich. Ich empfehle den feinen Sand, wenn die Kapellenwand nur um $\frac{1}{2}$ —1 Daumbreite von der Retorte absteht. Bei einer stärkeren Dimension, wenn also die Kapelle zu gross, die Retorte zu klein ist, mag die Eisenfeile bessere Dienste leisten als der Sand.

Das stossende Kochen der Säure wird theils auch dadurch erzeugt, dass die Schwefelsäuredampfblasen, welche an der heissen Gefässwandung erzeugt werden, nicht nur gross sind, sondern auch der letzteren mit einer gewissen Beharrlichkeit adhären, bis sie durch das bedeutende spec. Gew. der Säure gewaltsam gezwungen werden an die Oberfläche zu steigen. Setzt man daher der Säure harte Substanzen hinzu, welche die Bildung grösserer Blasen verhindern, so kann dieser Uebelstand ganz beseitigt werden. Solche Substanzen sind Platinblech, Platindrath, Glasstückchen, grober Kiessand, Asbest. Die pas-

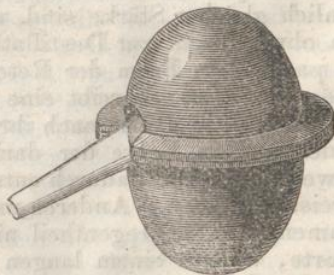
sendsten dieser Körper sind Platin und Glas. Das Platin in Form von Blechstücken oder Drath, der spiralförmig gewunden ist, verdient den Vorzug. Nicht nur verhindert er das stossende Kochen, die Säure destillirt in der That auch schneller über. Wer nicht an Platindrath und Blech einen genügenden Vorrath hat, erreicht auch den Zweck mit Glasstücken. Man nimmt dazu den Bruch des Medizinglases, liest aber sorgsam die dickeren Glasstücke (dicke Böden und Ränder) heraus. Die Grösse der Stücke kann von der Art sein, dass sie sich bequem in die Retorte hineinschütten lassen. Das Stossen beim Kochen der Säure, welches durch das schwefelsaure Bleioxyd oder einen anderen pulvrigen unlöslichen Körper entsteht, wird durch die soeben erwähnten Mittel nicht beseitigt, wohl aber geschwächt. Die kleinen Glasscherben leisten in diesem Falle bessere Dienste als Platindrath.

Die Retorte soll in Form und Art auch zum Aushalten einer Hitze von 325—330° C. (bei 325° destillirt das Schwefelsäurehydrat über) geeignet sein und einiger Maassen einen bedeutenden Temperaturwechsel aushalten. Einer neuen Retorte kann man nun nicht ansehen, ob sie gehörig gekühlt ist, eine bereits gebrauchte Retorte dagegen bietet auch die Garantie ihrer Haltbarkeit. Müsste man eine neue Retorte anwenden, so ist es gerathen sie mit Wasser gefüllt und auf Stroh gebettet in einem Kessel mit Wasser eine halbe Stunde der Siedehitze auszusetzen und in demselben Wasser recht langsam erkalten zu lassen. Grünes Glas springt sehr leicht, weisses Glas ist oft zu weich, dagegen zeigt sich das bessere halbweise Glas besonders dauerhaft für den vorliegenden Zweck. Die Vorschriften geben gewöhnlich eine nicht tubulirte Retorte an und zwar aus dem Grunde, weil das Glas gewöhnlich an dem und um den Tubus der Retorte stärker ist als an den übrigen Theilen und durch eine Erwärmung zusammenhängenden ungleichdicken Glases ein Reißen oder Springen nur zu leicht eintritt. Jetzt kauft man jedoch Retorten, die bis an den Tubusaufsatz von ziemlich gleicher Stärke sind, und solche Tubulatretorten kann man ohne Furcht zur Destillation der Schwefelsäure anwenden. Die passendste Form der Retorte ist die gewöhnliche birnförmige. *Ph. Hass.* schreibt eine Retorte mit kurzem Halse vor, weil die langen Hälse nach ihrer Mündung zu stärker im Glase werden und in Folge der darin niederrinnenden sehr heissen Schwefelsäure und dadurch entstehender ungleicher Erwärmung zerreißen können. Anderen und mir ist dies noch nicht vorgekommen, und im Gegentheil nimmt man gern eine langhalsige Retorte, weil in einem langen Halse die vollständige Verdichtung der Schwefelsäure stattfindet. Gemeinlich wird empfohlen nur kleinere Mengen Säure, 2—4 Pfund, der Destillation zu unterwerfen. Kleinere Mengen lassen sich allerdings leichter in der Kochtemperatur erhalten, ihre Rectifikation ist dann aber

ohne allen Vorthail. Hauptsache ist sich nach der Grösse der Kapelle oder besser nach der für die Kapelle passenden Retorte zu richten.

Die Kapelle muss endlich so in dem Ofen stehen, dass sie sich auch leicht und gut heitzen lässt, im entgegengesetzten Falle ist eine Verschwendung von Feuerungsmaterial ganz unausbleiblich oder die Feuerung kann nicht genug verstärkt werden, um die Destillation überhaupt in Gang zu bringen.

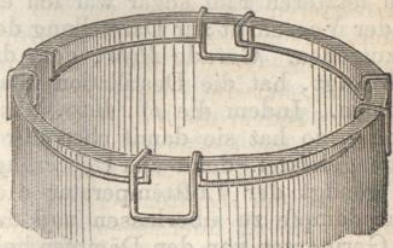
Nach diesen Bemerkungen kommen wir nun zur Rektifikation selbst. Die untubulirte Retorte wird mit den Glasstücken oder den Platinstücken zuerst beschickt, dann wird die Säure nachgegossen. Das Letztere geschieht durch ein langes Trichterrohr oder durch ein langes weites Glasrohr, dem man einen Glastrichter aufgesetzt hat. Nach dem Durchgiessen lässt man die Säure aus dem Rohre gehörig abtropfen und zieht das Rohr so behutsam zurück, dass der Hals nicht mit Säure verunreinigt wird. Dann legt man die Retorte in die Kapelle. Eine tubulirte Retorte lässt sich leichter handhaben. Nachdem man das Glas oder Platin hineingethan hat, setzt man sie in die Kapelle und beschickt sie durch ihren Tubus mit der Säure. Wegen eintretender Volumvermehrung durch die Hitze und wegen des spritzenden Kochens darf sie nur bis zur Hälfte gefüllt sein. Die *Ph. Hass.* schreibt sogar nur die Raumauffüllung bis zu $\frac{1}{3}$, *Ph. Hann.* dagegen bis zu $\frac{3}{4}$ vor.*) Dann wird sie mit trockenem Sande ganz und gar bedeckt und die Kapelle mit einer passenden thönernen Schüssel geschlossen. Dies geschieht, um jede Abkühlung der Retortenwölbung zu verhindern, denn schon bei Kühlung durch die Luft würde hier ein sehr grosser Theil der Dämpfe verdichtet werden und in Tropfen in die Säure zurückrinnen. Die Destillation geht um so schneller, wenn die einmal erzeugten Säuredämpfe alsbald als solche in den Retortenschnabel überfliessen und sich hier verdichten können. Die *Ph. Hass.* lässt die Kapelle mit einer zweiten schliessen, wie dies in beistehender Abbildung zu sehen ist. Es ist dies eben so gut, wie jene Schüssel, wenn man eben eine zweite disponibele und auch passende Kapelle hat. Stösst der Rand



Retorte innerhalb zweier Kapellen.

*) Dieser auffallende Unterschied giebt den sichersten Beweis von dem praktischen Wissen der Verfasser beider Pharmacopöen.

der Schüssel gegen die Wurzel des Retortenschnabels, so darf man ihn nur mit einer Zange zur Genüge ausbröckeln. Statt der Schüssel kann auch ein werthloser irdener nicht zu tiefer Topf Verwendung finden. Der Retorte wird nun ein Kolben vorgelegt, doch so, dass der Retortenschnabel tief hineinreicht. Die Heizung der Kapelle geschieht in allmählicher Steigerung, um zuvörderst eine ruhige Durchwärmung des ganzen Apparates zu erzielen. Bei verstärktem Feuer beginnt die Destillation und zwar gehen die leichter verdampfenden Substanzen der Säure, wie Chlor, Salpetersäure zuerst mit etwas sehr dünner Schwefelsäure über. Da die Engl. Schwefelsäure von 1,830—1,835 durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Aeq. mehr Wasser enthält als das einfache Hydrat, so ist dieses Wasser in dem ersten Zwölftel, welches übergeht, vorhanden. Dieses Zwölftel, welches bei einer Temperatur von 250 — 325 übergeht, enthält also die in der Säure vorhandenen flüchtigen Verunreinigungen und wird desshalb beseitigt. Hatte man eine noch specifisch leichtere Säure in die Retorte gegeben, so ist vielleicht auch nach dem Auffangen des ersten Sechstels oder Fünftels der Zeitpunkt eingetreten, in welchem die Destillation des reinen und einfachen Säurehydrats beginnt. Kennt man das spec. Gewicht der Säure, so kann man auch nach der am Ende dieses Kapitels angeführten Gehaltstabelle berechnen, wie viel das erste wasserreiche Destillat zu betragen habe. Gesezt die Säure habe bei 17,5° C. ein spec. Gew. von 1,815, so enthält sie 90 Proc. Säurehydrat, und von 100 Th. der zu rektificirenden Säure müsste demnach das erste übergehende Zehntel, und rechnet man dazu andere flüchtige Verunreinigungen, also das zuerst übergehende Neuntel beseitigt werden. Man nimmt den Kolben ab und legt einen anderen reinen trocknen und erwärmten Kolben vor. Dieser wird desshalb erwärmt, damit er in Folge der aus dem Retortenschnabel abtröpfelnden Säure, die immer noch fast 300° C. heiss ist, nicht Gefahr läuft zu zerspringen, was einem kalten Kolben unzweifelhaft passiren würde. Dieser Kolben ist an seiner Mündung mit Platin beschlagen, damit beim Eintritt des stossenden Kochens das Glas des Retortenschnabels nicht direkt gegen das Glas der Vorlage stosse. Ein solcher Zufall könnte beide Theile in die Gefahr des Zerbrechens versetzen. Jener Platinbeschlag besteht in einem Bezuge mit Platindrath, wie beistehende Figur angiebt. Die Destillation wird nun so lange weiter geführt, bis ungefähr $\frac{1}{3}$ der Säure in der Retorte zurück-



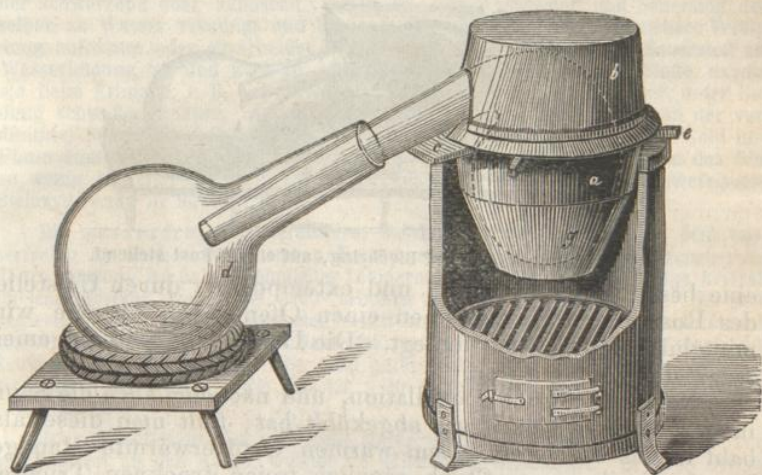
bleibt. Wollte man noch mehr abdestilliren, so würde die Retorte über dem Säureinhalt, zu heiss selbst glühend werden und könnte durch das Gegenspritzen der Säure, die nur die Temperatur ihres Kochpunktes hat, Schaden leiden. Sollte die Säure anfangen sehr heftig stossend zu kochen, so ist es Zeit das Feuer zu entfernen, indem man es entweder aus dem Ofen herauszieht oder mit Asche bewirft.

Träte der Fall ein, dass die Retorte berstete, dass plötzlich Säuredämpfe aus der Kapelle hervorkämen, so ist es rathsam das Feuer unter der Kapelle auszugiessen. Sind aber die hervortretenden Dämpfe zu mächtig, so handelt man klüger sich schnell zu entfernen und von aussen die Fenster des Laboratoriums aufzustossen. Ueberhaupt ist es gut, stets auch bei anderen Arbeiten für solche Zwischenfälle vorbereitet zu sein. *Mohr* empfiehlt erst das Feuer, dann die Retorte aus dem Ofen zu nehmen, und für den nöthigen Fall einige Gefässe mit Wasser zur Hand zu haben. Das Anfassen der heissen Retorte wäre ein Wahnsinn und dem heissen Schwefelsäuredampf kann keine Lunge dieser Erde trotzen, im günstigsten Falle wäre Siechthum die Folge. Das verständigste Handeln ist hier den Säuredämpfen zu entfliehen. Ferner auf eine kochendheisse Schwefelsäure kaltes Wasser zu giessen, würde eine Dampfexplosion hervorbringen, die den Arbeiter total verbrühen müsste. Steigt doch schon beim Vermischen von gleichen Theilen Wasser und einfachem Säurehydrat die Temperatur über den Wasserkochpunkt und nun nehme man eine Säure mehr denn 300° C. heiss! Wer übrigens mit der Vorsicht verfährt, wie ich im Obigen die Operation beschrieben habe, hat kein Unglück zu fürchten. Die Destillation der Schwefelsäure ist in der That ganz gefahrlos.

Von dem Kühlen der Vorlage habe ich bis jetzt nichts erwähnt, obgleich die *Ph. Hass.* sagt: *excipulum semper radio Aquae frigidae refrigerandum est.* *Ph. Hass.* und *Ph. Hann.*, eine jede hat eine Marotte, die an jeder Stelle, wo sie nur anzubringen war, auch angebracht ist, die *Ph. Hass.* das Abkühlen der Vorlage, wo es nicht nöthig ist, und *Ph. Hann.* das Destilliren aus Glasgefässen über freiem Feuer, wo es nicht räthlich ist. Für den letzteren Fall sogar war ich erstaunt, diese Floskel nicht in der Vorschrift zur Darstellung der rektificirten Schwefelsäure anzutreffen. Gerade *Mohr*, dem diese Pharmakopöe oft wörtlich folgt, hat die Destillation über oder im freien Feuer empfohlen. Indem die *Ph. Hass.* das Abkühlen der Vorlage anordnet, so hat sie damit eben nur einer alten Gewohnheit Genüge geleistet, denn aus Ueberzeugung hat sie es nicht gethan. Es genügt der Lufttemperatur die Abkühlung der Schwefelsäuredämpfe zu überlassen und der Arbeiter wird auch nicht im Geringsten von den Dämpfen belästigt. Anderer Seits würde eine Abkühlung der gläsernen Vorlage sicher auch eine Zer-

störung derselben zur Folge haben. Der aus dem Retortenschnabel niederfallende Säuretropfen hat immer noch eine freie Wärme von 300° . Das Glas der Vorlage müsste ausserordentlich dünn sein, um einen Temperaturwechsel von 300° zu ungefähr 15° des Kühlwassers nicht auszuhalten.

Die Kapellen in den pharmaceutischen Laboratorien sind gemeinlich gusseiserne und ziemlich dickwandig. Die Heizung einer solchen Kapelle bis zu einer Temperatur von $350-360^{\circ}$ kostet viel Feuerungsmaterial. Da es unbedingt vortheilhaft ist, die reine Schwefelsäure selbst zu bereiten, man selbst zur Darstellung einer chemisch reinen Säure auch wohl gezwungen ist, so lohnt es sich für diese und auch andere ähnliche Arbeiten eine Kapelle von gutem Ofenblech machen zu lassen. Die Form der Kapelle, wie überhaupt die ganze Zusammenstellung des Apparats für die Schwefelsäurerektifikation ist in beistehender Figur wiedergegeben.



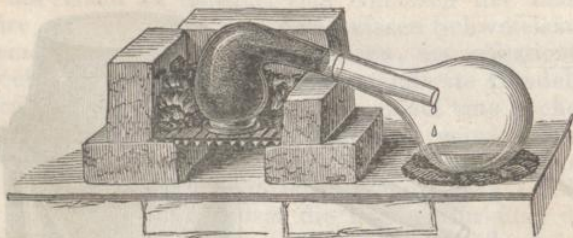
Apparat zur Schwefelsäurerektifikation.

a ist die Kapelle aus Blech. Mit Wegnahme des abstehenden Randes und der den Boden bildenden Blechscheibe ist sie aus einem Blechstücke gemacht. Die konische Verengung des unteren Theiles *g* ist ganz wesentlich behülflich die Kochung der Schwefelsäure von den Seiten aus zu unterstützen, denn die Sandschicht ist an diesem Theile nur sehr dünn. *e* ist ein Ring mit angesetzten Haltestäben, um die Kapelle auf einen Windofen setzen zu können. *b* ist ein irdener Topf, der an der Stelle, wo der Schnabel der Retorte hervortritt, mittelst einer Zange eine entsprechende Auslückung erfahren hat. Damit die aus dem Windofen strömende Hitze nicht gegen den

Retortenschnabel ströme, ist unter diesem auf dem Rande des Ofens ein Thonscherben *c* angebracht. Die Kolbenvorlage *d* liegt in einem Strohkranz auf einer Bank. Zwischen Kolben und Ofen setzt man einen Ofenschirm oder ein Blech, um die Wärmeausstrahlung des Ofens gegen den Kolben zu unterbrechen.

Diese Kapellen aus Blech sind den gusseisernen vorzuziehen, weil in ihnen die Destillation aus Retorten bei weniger Aufwand von Feuermaterial ausführbar ist. Ihre Form schliesst sich auch weit besser der birnförmigen Retorte an. Nur ist es Sache des Laboranten die Retorte so einzusetzen, dass das Glas der Retorte das Blech nicht unmittelbar berührt.

Die Destillation der Schwefelsäure über oder im freien Feuer ist empfohlen worden. Einige lassen die Retorte auf einen mit Sand gefüllten Hessischen Tiegel, der auf dem Roste eines Ofens steht, stellen. Andere legen einen Rost auf Mauersteine, auf den Rost einen kleinen Blechring, auf den Blechring



Beschlagene Retorte auf Blechring, auf einem Rost stehend.

eine beschlagene Retorte*) und extemporieren durch Umstellen des Rostes mit Mauersteinen einen Ofen. Die Retorte wird mit glühenden Kohlen umlegt. Die Destillation soll ungemein rasch und leicht gehen.

Nach beendigter Destillation, und nachdem auch die Säure in der Vorlage sich etwas abgekühlt hat, füllt man diese alsbald in das vorher an einem warmen Orte erwärmte Standgefäß durch einen von Staub gänzlich freien trocknen Trichter. Sollte sich der Arbeiter etwa blosser Körpertheile mit der Säure begiessen, so bespüle er dieselben nicht sogleich mit kaltem

*) Das Beschlagen einer Retorte geschieht dadurch, dass man dieselbe bis ungefähr gegen die Mitte des Schnabels an der äusseren Wandung mit einem frischen und sehr dünnen Brei aus Kreide und Wasserglas dünn überzieht. Nachdem dieser Ueberzug an einem heissen Orte vollständig erhärtet ist und beim gelinden Bereiben mit einem Tuche sich an keiner Stelle eine Abblätterung einstellt, so werden noch 3—4 Ueberzüge gemacht aus einer Mischung von Wasserglas, Töpferthon und etwas Kreide und zwar in der Art, dass der andere Ueberzug nur dann aufgetragen wird, wenn der vorhergehende vollständig erhärtet ist. Solchen beschlagenen Retorten lässt sich ohne Gefahr freies Feuer bieten, auch sind sie von guter Dauer. Blätterte der erste Ueberzug an einzelnen Stellen ab (weil diese Stellen fettig waren), so muss man dieselben mit Kreide trocken reiben und ausbessern.

Wasser, denn dadurch entsteht eine Verbrühung, sondern er wische die Säure mit Fliesspapier ab und dann erst wasche er mit Wasser nach.

Eigenschaften. Die rektificirte Schwefelsäure ist eine geruch- und farblose, klare, starkätzende, saure Flüssigkeit von der Konsistenz eines dünnflüssigen fetten Oels. Spec. Gew. 1,84.

Die rektificirte Schwefelsäure ist das einfache Schwefelsäurehydrat, $\text{SO}^3\text{H}_2\text{O}$. Man nennt sie gemeinhin concentrirte Schwefelsäure. Diese Säure hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser. Beim Vermischen mit Wasser erhitzt sie sich aus diesem Grunde fast bis zum Aufkochen und wenn das Vermischen nicht vorsichtig bewerkstelligt wird, geschieht es selbst unter heftigem Umherspritzen. Vergl. auch *Acid. sulph. dilut.* Vermischt man 100 Theile der Säure mit 18,4 Th. Wasser, so erhält man das zweifache Säurehydrat, $\text{SO}^3+2\text{H}_2\text{O}$, welches bei $+5^\circ$ krystallinisch erstarrt und bis zu 205° erhitzt das zweite Aeq. Wasser wieder abgibt.

Das einfache Hydrat erstarrt bei -30° und kocht bei $+325^\circ$.

Die Schwefelsäure zerstört die meisten organischen Stoffe, dieselben entweder schwärzend oder auflösend, indem sie den Wasserstoff und Sauerstoff derselben zu Wasser vereinigt und Kohlenstoff oder eine kohlenstoffreichere Verbindung aufnimmt oder ausscheidet. Beim Erhitzen giebt sie selbst Sauerstoff zur Wasserbildung ab und wird zu schwelliger Säure. Auch andere Stoffe oxydirt sie beim Erhitzen, z. B. Schwefel Kohle Quecksilber Kupfer Blei Silber, unter Bildung schwelliger Säure. Andere Metalle, wie Zink, Eisen werden von der verdünnten Säure unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst. Auf Gold und Platin äussert sie keine Wirkung. Die Ursache, dass die Schwefelsäure das Blei so wenig angreift, ist darin zu suchen, dass das sich bildende schwefelsaure Bleioxyd wenig in ihr löslich ist.

Die wasserfreie Schwefelsäure, welche man durch Glühen aus dem wasserfreien zweifach schwefelsauren Natron oder durch Erhitzen der rauchenden Säure gewinnt, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine weisse asbestartige krystallinische Substanz, welche bei $+25^\circ$ schmilzt und über 30° schon siedet. Sie zieht begierig Wasser an und kann sich selbst bis zum Glühen erhitzen, wenn sie mit Wasser übergossen wird. Mit Schwefel vermischt stellt sie eine, je nach der Schwefelmenge braun, grün oder blau gefärbte Flüssigkeit dar, welche sich nur langsam in schwellige Säure zersetzt. Die Formel der wasserleeren Schwefelsäure ist SO^3 .

Die Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure und äussert die grösste Verwandtschaft zu den Basen, welche sie vollständig neutralisirt. In ihren neutralen Salzen enthält ihre Menge stets 3mal soviel Sauerstoff als die Base. Aus ihren Verbindungen wird sie durch Baryt gefällt, mit welchem sie eine weder in Wasser noch in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure lösliche Verbindung eingeht.

Anwendung. Die rektificirte Schwefelsäure ist für den innerlichen Gebrauch bestimmt und zwar wird sie stets in Verdünnung gegeben (*Acid. sulphuric. dilutum*, *Mixtura sulphurica acida*) bei dyspeptischen fieberhaften und entzündlichen Krankheiten, gegen kolloquative Schweisse, Diarrhöen, Blutungen, chronische Neuralgien. Aeusserlich unverdünnt als Aetzmittel, verdünnt mit Wasser oder Weingeist, in Salben, zu Waschungen, und Einreibungen bei Neuralgien, rheumatischer Hydrarthrosis, juckenden Hautleiden, zu Mundwässern. In der Pharmacie findet die Säure Anwendung bei Darstellung mehrerer Mischungen und chemischer Präparate. Im Handverkauf kommt sie kaum vor.

Aufbewahrung. Da die rektificirte Schwefelsäure sehr hygroskopisch ist, so wird sie in Glasflaschen mit gut schliessenden Glasstopfen bewahrt. Ehe man die Standflasche öffnet, soll man diese erst in der Art neigen, damit die Tropfen dünner Säure, welche sich aus dem früher beim Ausgießen am Glasrande hängen gebliebenen Tropfen durch Wasseranziehung gebildet haben, auf die Erde oder in eine Schale abfließen. Im anderen Falle begiesst man sich damit beim Oeffnen der Flasche oder diese dünne Säure fließt in die concentrirte der Flasche. Die Säure wird abgesondert neben anderen ätzenden Flüssigkeiten aufbewahrt und ist besonders vor Ammoniakdämpfen zu schützen. Der Salzbesatz des Flaschenrandes, den man zuweilen antrifft, ist nichts Anderes als schwefelsaures Ammon.

Ueber das Verdünnen der Säure mit Wasser siehe unter *Acidum sulphuricum dilutum*.

Prüfung auf Reinheit. Ein ungehöriger Wassergehalt wird durch das spec. Gewicht erkannt. Enthält die Schwefelsäure feuerbeständige Substanzen, so bleiben diese zurück, wenn man einige Tropfen auf Platinblech verflüchtigt. Die mit 3 bis 4 Th. alcoholisirtem Weingeist vermischte Säure giebt in diesem Falle eine trübe Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit einen Bodensatz fallen lässt. Arsen entdeckt man, wenn man die Säure mit ihrem 3fachen Gewichte Wasser verdünnt und mit einem gleichen Volum Schwefelwasserstoffwasser vermischt oder durch die verdünnte Säure bis zur Uebersättigung Schwefelwasserstoff streichen lässt. Man lässt sie an einem mässig warmen Orte $\frac{1}{2}$ bis 1 Tag stehen. Ein citronengelber flockiger Niederschlag ist Schwefelarsen, ein weisslicher rührt nur von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff her. Ein schnelleres Resultat erlangt man bei Anwendung des *Marsh'schen* Apparats (siehe Oben Seite 77). Salpetersäure entdeckt man, wenn man in ein Probirgläschen concentrirte schwefelsaure Eisenoxydullösung bringt und dann von der Säure behutsam an der Wandung des Gläschens nachfließen lässt. An der Scheidegränze beider Flüssigkeiten würde sich bei Gegenwart von Salpetersäure eine braunrothe Zone bilden. Oder man schüttet in ein Probirgläschen eine Messerspitze ausgetrocknetes schwefelsaures Eisenoxydul, und dann giesst man ein doppeltes Volum Säure zu. Eine braunrothe Farbenveränderung verräth die gedachte Verunreinigung. Ist die Reaktion unbedeutend, so ist desshalb die Säure nicht verwerflich. Nach *Erdmann* ist Morphin das allerempfindlichste Reagens auf Salpetersäure in der Schwefelsäure, indem es eine violettrothe Färbung erzeugt, wenn Salpetersäure gegenwärtig ist. Setzt die mit Wasser oder Weingeist verdünnte Säure mit der Zeit ein rothes Pulver ab, so enthält sie Selen.

Tabelle

des Säureprocentgehalts der Schwefelsäure von verschiedenem spec. Gew. Schwefelsäurehydrat = SO_3H_2 ; Schwefelsäureanhydrit = SO_3 . Temperatur 17,5° C.

SO_3H_2	spec. Gew.	SO_3	SO_3H_2	spec. Gew.	SO_3	SO_3H_2	spec. Gew.	SO_3
100	1,841	81,6	66	1,559	53,8	32	1,235	26,1
99	1,840	80,8	65	1,547	53,0	31	1,227	25,3
98	1,839	80,0	64	1,536	52,2	30	1,219	24,5
97	1,838	79,2	63	1,525	51,4	29	1,211	23,6
96	1,837	78,3	62	1,514	50,6	28	1,202	22,8
95	1,835	77,5	61	1,503	49,8	27	1,194	22,0
94	1,833	76,7	60	1,493	49,0	26	1,186	21,2
93	1,830	75,9	59	1,482	48,1	25	1,178	20,4
92	1,826	75,1	58	1,471	47,3	24	1,170	19,6
91	1,821	74,3	57	1,461	46,5	23	1,163	18,7
90	1,815	73,4	56	1,450	45,7	22	1,155	17,9
89	1,808	72,6	55	1,440	44,9	21	1,147	17,1
88	1,800	71,8	54	1,430	44,0	20	1,140	16,3
87	1,791	71,0	53	1,420	43,2	19	1,132	15,5
86	1,782	70,1	52	1,411	42,4	18	1,125	14,7
85	1,774	69,4	51	1,401	41,6	17	1,117	13,8
84	1,765	68,5	50	1,392	40,8	16	1,110	13,0
83	1,755	67,7	49	1,382	40,0	15	1,103	12,2
82	1,744	66,9	48	1,373	39,2	14	1,095	11,4
81	1,733	66,1	47	1,364	38,3	13	1,088	10,6
80	1,722	65,3	46	1,354	37,5	12	1,081	9,8
79	1,711	64,4	45	1,345	36,7	11	1,074	9,0
78	1,699	63,6	44	1,336	35,9	10	1,067	8,1
77	1,688	62,8	43	1,328	35,1	9	1,060	7,3
76	1,676	62,0	42	1,319	34,3	8	1,053	6,5
75	1,665	61,2	41	1,310	33,4	7	1,046	5,7
74	1,653	60,4	40	1,302	32,6	6	1,039	4,9
73	1,641	59,6	39	1,293	31,8	5	1,032	4,1
72	1,629	58,7	38	1,285	31,0	4	1,025	3,2
71	1,617	57,9	37	1,276	30,2	3	1,019	2,4
70	1,605	57,1	36	1,268	29,4	2	1,012	1,6
69	1,593	56,3	35	1,260	28,5	1	1,006	0,8
68	1,582	55,5	34	1,251	27,7	0,5	1,003	0,4
67	1,570	54,7	33	1,243	26,9	0	0,000	0

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spec. Gew. einer Schwefelsäure von

86 bis 100 Proc. Säurehydrat um ungefähr 0,0014

75 — 85 „ „ „ 0,0012

40 — 70 „ „ „ 0,001

30 — 39 „ „ „ 0,00075

20 — 29 „ „ „ 0,00045

10 — 19 „ „ „ 0,00027.

Acidum sulphuricum crudum.

Acidum sulphuricum Anglicum. Olëum Vitrioli. Rohe oder Englische Schwefelsäure.

Ph. Bor. Die rohe Schwefelsäure soll ein spec. Gew. von 1,830

bis 1,833 haben, wonach sie also 75 bis 76 Proc. anhydri-
scher Schwefelsäure oder 94 bis 94,7 Proc. Schwefelsäurehy-
drat enthält. Ist eine Säure von 1,845 spec. Gew. vorgeschrie-
ben, welche 81,7 Proc. anhydrische Säure enthält, aber im Han-
del nicht vorkommt, so soll die käufliche Schwefelsäure durch
Vermischen mit rauchender Schwefelsäure bis auf das spec. Gew.
von 1,845 gebracht werden.

Ph. Hass. Spec. Gewicht 1,840 bis 1,845. Sie soll keine Däm-
pfe ausslossen und von Arsenik und schädlichen Metallen frei sein.

Ph. Hann. Sie hat ein spec. Gew. von 1,843, siedet bei $+326^{\circ}$ C.
und erstarrt bei -34° C., wenn sie die richtige Concentration
hat, d. h. wenn sie aus 1 Aequivalent wasserfreier Schwefel-
säure und 1 Aeq. Wasser besteht. Gewöhnlich enthält sie etwas
mehr Wasser etc.

Acidum sulphuricum fumans.

Acidum sulphuricum Nordhusianum Ph. Hass. Acidum sulph.
Nordhusiense. Nordhäuser oder rauchende Schwefelsäure.

Ph. Hass. Diese Säure ist bräunlich, ölähnlich, stark ätzend,
stösst grauweise erstickende Dämpfe aus, erhitzt sich in Was-
ser getropfelt mit Geräusch. Spec. Gew. 1,860 bis 1,900 und
erstarrt bei 0° zu Krystallen. Sie soll frei von Arsen sein.

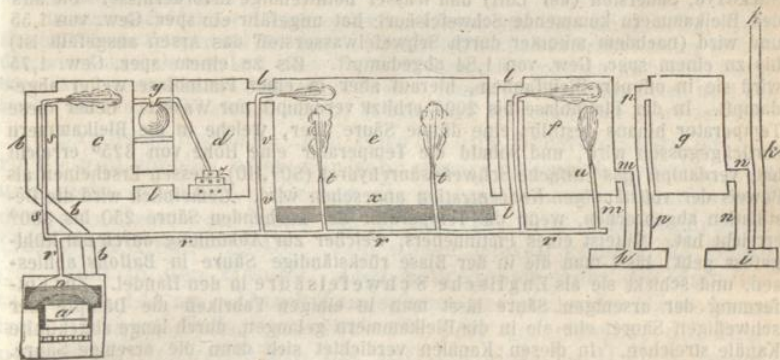
Basilus Valentinus im 15ten Jahrhundert kannte die Berei-
tung des Vitriolöls aus dem Eisenvitriol. In Nordhausen in
Sachsen ist sie zuerst fabrikmässig aus dem Eisenvitriol dar-
gestellt worden, wovon sie auch den Namen „Nordhäuser oder
Sächsische Schwefelsäure oder Vitriolöl“ erhalten hat. Lefebre
und Lemeris erzeugten die Schwefelsäure durch Oxydation des
Schwefels, indem sie Schwefel und Salpeter in grossen gläser-
nen Ballons abbrannten. In England erweiterte man dieses
Verfahren und 1774 wandte Roebuck in Birmingham statt der
Ballons hölzerne mit Blei ausgeschlagene Kammern an.

An Basen gebunden kommt die Schwefelsäure in ausser-
ordentlich grosser Menge in der Natur vor, z. B. im Gyps,
Vitriol, Alaun, im freien Zustande nur in der Nähe von Vul-
kanen. Der am Vulkan Purace in den Anden entspringende
Essigfluss, Rio-Vinagre, enthält in 1000 Th. seines Wassers
1,11 freie Schwefelsäure und 0,91 freie Salzsäure. Eine Quelle
am Paramo de Ruiz, einem Vulkan in Neu-Granada, enthält
gegen 5 Proc. freie Schwefelsäure. In Nordamerika in der
Grafschaft Tennessee giebt es sogenannte saure Quellen, welche
freie Schwefelsäure enthalten.

Die Darstellung der Englischen Schwefelsäure beruht zuvörderst
in der Darstellung schwelliger Säure (SO_2) durch Verbrennen des Schwefels an
der Luft und der Oxydation der schwelligen Säure durch Salpetersäure (NO_5),
welche 1 Aeq. ihres Sauerstoffs abtritt und zu Untersalpetersäure (NO_3) wird. Die
Eigenschaft dieser gasigen Säure mit Wasser in Berührung in Stickoxyd und Sal-

petersäure zu zerfallen, so wie die Eigenschaft des Stickoxyds (NO^2) mit Sauerstoff der Luft wiederum Untersalpetersäure zu bilden, machen eine fast kontinuierliche Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure (SO^3) möglich.

Beistehende Figur stellt den vertikalen Durchschnitt eines in vielen Schwefelsäurefabriken benutzten Apparats dar. *a* ist der Schwefelofen, dessen Boden aus Eisen besteht, auf welchem der Schwefel verbrannt wird. Durch Verbrennen des Schwefels unter Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs bildet sich schweflige Säure, SO^2 , welche in Begleitung der atmosphärischen Luft durch das Rohr *b* in die erste Bleikammer *c* tritt. Das Rohr besteht aus Eisenblech oder Gusseisen. Durch die Hitze des brennenden Schwefels wird zugleich ein Dampfkessel *o* geheizt, welcher mittelst der Röhren *r s t* mit den Bleikammern



in Verbindung steht. Durch den Wasserdampfstrom durch das Rohr *s* in die Bleikammer *c* wird der Zug des durch *b* (aus *a*) eindringenden schwefligsauren Gases befördert. In der Kammer *c* mischt sich die schweflige Säure gleichförmig mit der atmosphärischen Luft und strömt durch das Rohr *l* in die zweite Kammer *d*, in welcher sich mehrere Gestelle aus Steingut befinden, auf welche aus dem Gefässe *y* Salpetersäure fließt, welche über diese staffelförmige Gestelle sich ausbreitend der einströmenden schwefligen Säure eine grosse Berührungsfläche darbietet. Die schweflige Säure nimmt von der Salpetersäure Sauerstoff auf, sich theils zu Schwefelsäure SO^3 oxydirend, theils geht sie mit Untersalpetersäure gemischt durch *l* in die grosse Bleikammer *e*. Durch die aus den Röhren *t* einströmenden heißen Wasserdämpfe zersetzt sich die Untersalpetersäure in Stickoxyd und Salpetersäure. Diese letztere giebt wieder Sauerstoff an die schweflige Säure, sie zu Schwefelsäure oxydirend, das Stickoxyd nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, oxydirt sich zu Untersalpetersäure und diese zerfällt mit Wasser wieder in Stickoxyd und Salpetersäure, welche an schwefligsaures Gas Sauerstoff abgiebt, u. s. f. Die gebildete Schwefelsäure verdichtet sich grössten Theils mit dem einströmenden Wasserdampf und sammelt sich auf dem Boden der Kammer. In den Kammern *f* und *g* wird die Verdichtung des durch *l* weiter strömenden Dampfgemenges mehr vervollständigt. Die in *f* noch nicht verdichteten Dämpfe gehen durch das Rohr *m* in das geschlossene Reservoir *h*, in welchem sie durch verschiedene Abtheilungen cirkuliren, dann durch das Rohr *p* in die Kammer *g*, aus dieser durch *n* in ein ähnliches Reservoir *i* und aus diesem entweichen sie, aus Stickoxyd Untersalpetersäure und dem Stickstoff der atmosphärischen Luft bestehend, durch das Rohr *k* ins Freie, oder man bringt diese Gase mit konc. Schwefelsäure in Berührung, welche die Stickstoffoxyde aufnimmt und welche man alsdann zur Oxydation neuer Mengen schwefliger Säure in die Bleikammern zurückbringt. Bei Mangel an Luft und bei Anwesenheit geringer Mengen Stickoxydgas in den Kammern, wird letzteres zu Stickoxydulgas (NO) desoxydirt, welches als solches entweicht. In einigen Fabriken erzeugt man das Stickoxydgas durch Kochen von Zucker mit Salpetersäure, wobei Oxalsäure

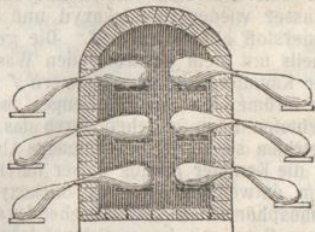
als Nebenprodukt gewonnen wird, oder man mengt dem brennenden Schwefel ungefähr 4 Proc. Salpeter bei.

Aus schwefliger Säure und Salpetersäure (SO^2 und NO^3) bilden sich Schwefelsäure und Untersalpetersäure (SO^3 und NO^2). Mit Wasser in Berührung zerfällt die Untersalpetersäure in Stickoxydgas und Salpetersäure (3 Aeq. NO^2 zerfallen in 1 Aeq. NO^2 und 2 Aeq. NO^3). Das Stickoxyd nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich in Untersalpetersäure (NO^2 mit 2 Aeq. O aus der Luft bildet NO^3). Die Untersalpetersäure zerfällt wieder, mit Wasser in Berührung, in Stickoxyd und Salpetersäure, welche aufs Neue schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt u. s. f.

Zur Darstellung der Schwefelsäure in dieser Art sind also schweflige Säure, Stickoxyd, Sauerstoff (der Luft) und Wasser nothwendige Erfordernisse. Die aus den Bleikammern kommende Schwefelsäure hat ungefähr ein spec. Gew. von 1,55 und wird (nachdem mitunter durch Schwefelwasserstoff das Arsen ausgefällt ist) bis zu einem spec. Gew. von 1,84 abgedampft. Bis zu einem spec. Gew. 1,75 wird sie in offenen Bleipfannen, hierauf aber in einer Platinblase weiter abgedampft. In der Platinblase bis 200° erhitzt verdampft nur Wasser. Ueber diese Temperatur hinaus destillirt eine dünne Säure über, welche in die Bleikammern zurückgegossen wird, und sobald die Temperatur eine Höhe von 325° erreicht hat, verdampft das einfache Schwefelsäurehydrat (SO^3, HO), dessen Erscheinen als Beweis der vollständigen Concentration angesehen wird. Gemeinlich wird die Destillation abgebrochen, wenn die Temperatur der kochenden Säure 250 bis 300° erreicht hat. Mittelt ein Platinhebers, welcher zur Abkühlung durch ein Kühlgefäß geht, lässt man die in der Blase rückständige Säure in Ballons abfließen, und schickt sie als Englische Schwefelsäure in den Handel. Zur Entfernung der arsenigen Säure lässt man in einigen Fabriken die Dämpfe der schwefligen Säure, ehe sie in die Bleikammern gelangen, durch lange abgekühlte Kanäle streichen. In diesen Kanälen verdichtet sich dann die arsenige Säure. Die Säure, welche man aus Sicilianischem Schwefel bereitet, ist meist arsenfrei.

Die Nordhäuser, Sächsische, Böhmisches oder rauchende Schwefelsäure ist eine Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in dem einfachen Schwefelsäurehydrat. Zur Gewinnung dieser Säure benutzt man den Schwefelkies oder Eisenkies, eine natürlich vorkommende Verbindung des Eisens mit Schwefel (FeS^2). Durch Schlämmen von den erdigen Theilen befreit wird er in Thonröhren erhitzt, wodurch 1 Aeq. seines Schwefels als Schwefelblumen gewonnen wird (vergl. *Sulphur*). Der Rückstand wird in Haufen geschichtet der Einwirkung der Luft ausgesetzt, deren Sauerstoff ihn allmählig oxydirt und ihn in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt. Aus FeS und 40 werden $\text{FeO} + \text{SO}^3$. Das schwefelsaure Eisenoxydul wird durch Wasser daraus aufgelöst, zur Krystallisation gebracht und bei ziemlich hoher Temperatur getrocknet oder kalcinirt. Hierbei oxydirt sich das Eisenoxydul zum Theil zu Eisenoxyd und das Salz behält nur gegen 1 Aeq. seines aus 7 Aeq. bestehenden Krystallwassers zurück. Es wird nun in thönerne Retorten von Schmelztiegelmasse gefüllt, welche in einen Galeerenofen so eingelegt werden, dass auf jeder Seite 3 übereinander befindliche Reihen der Retorten dem unmittelbaren Feuer ausgesetzt sind. In einem solchen Ofen werden oft 120 bis 200 Retorten untergebracht. Jede Retorte enthält 40 bis 50 Unz. des kalcinirten Eisensalzes. Im Anfange der Feuerung verwandelt sich das etwa noch vorhandene Eisenoxydul auf Kosten des Sauerstoffs eines Theiles der Schwefelsäure in Eisenoxyd, und schweflige Säure entweicht gasförmig.

$2(\text{FeO}, \text{SO}^3)$ geben $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^2$. Jemehr Eisenoxyd der Eisenvitriol enthält, um so weniger wird schweflige Säure erzeugt. Mit zunehmender Hitze trennt sich die Schwefelsäure vom Eisenoxyd und destillirt in die Vorlagen. Auf diese Weise wird die Nordhäuser Säure gewonnen. In einigen Fabriken, wie in Böhmen, werden die Vorlagen mit Engl. Schwefelsäure beschiedt. Nachdem diese mit was-



serfreier Schwefelsäure geschwängert ist, wird sie als gewöhnliche rauchende Säure in den Handel gebracht. Diese letztere hat gemeinlich ein etwas geringeres spec. Gew. als die Nordhäuser. Ihr hängen natürlich auch alle die Verunreinigungen an, welche in der Engl. Säure gefunden werden. Der kalcinirte Eisenvitriol giebt ungefähr 40 Proc. Säure aus. In den Retorten bleibt Eisenoxyd vermisch mit etwas basischem schwefelsaurem Eisenoxyd als Rückstand, welcher unter dem Namen Englisch-Roth, Todtenkopf, *Caput mortuum*, *Colcothar Vitrioli*, als rothe Malerfarbe benutzt wird. Die grösste Menge an Schwefelsäure wird auf diese Art in Böhmen bereitet. In Frankreich stellt man sie auch durch Destillation des trocknen zweifach schwefelsauren Natrons oder Kalis aus thönernen Retorten dar. Im Rückstande bleibt hierbei einfach schwefelsaures Natron oder Kali.

In wissenschaftlicher Beziehung ist bemerkenswerth, dass die schweflige Säure sich bei höherer Temperatur nur dann mit Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure verbindet, wenn man sie mit Luft über Platinschwamm oder schwach glühendes Platin oder durch poröse heisse Substanzen leitet. Unter denselben Umständen wird bei starker Glühhitze Schwefelsäuredampf in Sauerstoff und schweflige Säure zerlegt.

Eigenschaften. Die Englische Schwefelsäure ist geruch- und farblos oder nur sehr wenig bräunlich gefärbt, klar und nicht rauchend. Sie hat die Konsistenz des Mohnöls und ein spec. Gew. von 1,830 bis 1,833. *Ph. Hass.* fordert ein spec. Gew. von 1,840—1,845. Von dieser Stärke kommt die Säure gar nicht in den Handel. Den Säuregehalt giebt die Gehaltstabelle S. 141 an. Durch Zumischen von rauchender Säure kann man nöthigen Falls, wie auch *Ph. Bor.* vorschreibt, die dünnere Engl. Schwefelsäure bis auf das einfache Hydrat (spec. Gew. 1,845 bei 15°) bringen. Die Engl. Schwefelsäure zieht begierig Feuchtigkeit an und verkohlt organische Gebilde, indem sie ihnen die Elemente zur Wasserbildung entzieht. Beim Vermischen mit Wasser erhitzt sie sich oft über den Kochpunkt des Wassers hinaus. Die Vorsichtsmaassregeln hierzu sind unter *Acidum sulphuricum dilutum* angegeben. Erhitzt entweicht bei beginnendem Sieden erst eine sehr wasserreiche Säure, bis der Kochpunkt auf 325° C. gestiegen ist. Dann hat die Säure den Konzentrationspunkt erreicht, wo ihr die Formel $\text{SO}_3\text{H}_2\text{O}$ gehört, sie also einfaches Säurehydrat ist. Die Nordhäuser oder rauchende Schwefelsäure ist selten völlig farblos. Gewöhnlich ist sie eine wenig bräunliche klare Flüssigkeit von der Konsistenz des Baumöls. Sie dampft oder raucht an der Luft. Durch diese letztere Eigenschaft unterscheidet sie sich von der Englischen. Dieses Rauchen entsteht durch ihren Gehalt an wasserleerer Schwefelsäure, welche wegen ihrer Flüchtigkeit leicht verdampft und sich mit der Luftfeuchtigkeit zu wasserhaltiger Schwefelsäure vereinigt, die weniger flüchtig ist und sich daher zu grauweißen Nebeln verdichtet. Die Nordhäuser Säure ist auch viel ätzender und zerstört die meisten organischen kohlenstoffhaltigen Gebilde oder Stoffe in stärkerem Maasse als die Englische. Hierbei verkohlt sie diese Stoffe und färbt sich dunkelbraun oder schwarz. Daher muss sie vor dem Hineinfallen von Stroh, Staub etc. geschützt werden. Aus der Luft zieht sie Wasser an, wird dünner und hört auf zu rau-

chen. Beim Verdünnen mit Wasser erhitzt sie sich sehr stark unter heftigem Geprassel und Umherschleudern von Säure. (Vergl. *Acid. sulphur. dilutum*). Das spec. Gew. der rauchenden Säure ist 1,850 bis 1,860. Eine rauchende Säure bis zu 1,9 spec. Gew. ist gewiss eine Seltenheit. Ein hohes spec. Gew. lässt auf eine starke Verunreinigung mit zweifach schwefelsaurem Natron schliessen. Der Wassergehalt beträgt ungefähr 10 bis 15 Proc. Schon bei einigen Kältegraden, oft schon bei 0° erstarrt die rauchende Säure, indem sie halbgewässerte, eine krystallinische Verbindung von 2 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasser = $2\text{SO}^3 + \text{HO}$, ausscheidet. Dieser Umstand wird dem unerfahrenen Pharmaceuten oft gefährlich. Die Erstarrung oder Gefrierung geht nicht durch die ganze Menge der Schwefelsäure, sondern es setzt sich das Erstarrte als eine zusammenhängende Masse an den Boden des Gefässes an. Beim Ausgiessen in andere Gefässe fällt plötzlich in der zum Ausgiessen geneigten Flasche das Erstarrte gegen die Oeffnung und schleudert den flüssigen Theil gewaltsam aus dieser heraus, wobei man gefährliche Brandverletzungen erleiden kann. Diese erstarrte Säure bedarf eine Temperatur von wenigstens 20°, um zu schmelzen, daher sie sich noch oft im Frühjahr in der im Winter durch den Handel bezogenen Säure vorfindet. Ueberhaupt gehe man beim Einfassen der conc. Schwefelsäure behutsam zu Werke, damit man sich durch Spritzen derselben nicht das Gesicht oder die Kleider beschädige. Die Englische Schwefelsäure erstarrt zwischen -25 bis 35° C.

Verunreinigungen. Die *Ph. Bor.* fordert einfach die unreine Säure des Handels und wo die Anwendung einer arsenfreien Säure nöthig wird, giebt sie dies besonders an. *Ph. Hann.* führt in ihrer Redseligkeit die Verunreinigungen an, ohne eine von dieser oder jener Verunreinigung freie Säure zu verlangen. Dagegen sagt *Ph. Hass.*, dass die Säure von Arsen und schädlichen Metallen frei sein soll. Es ist dies sehr leicht gesagt, denn in manchen Gegenden hält es sehr schwer, eine solche Säure auf dem Markte anzutreffen. Bleioxyd enthält mehr oder weniger jede Engl. Säure. Nach derselben Pharmakopöe soll auch die rauchende Säure frei von Arsen sein. Diesem Verlangen zu willfahren wird oft mehr denn schwer werden.

Die Entfernung der Verunreinigungen aus der rohen Engl. Schwefelsäure. Diese enthält oft mehr Wasser, als sie enthalten soll, dann auch wohl Kali, Natron, Eisenoxyd, Kalk, Bleioxyd, Salpetersäure, Stickstoffoxyde, arsenige Säure, Selen, kohlige Stoffe. Die Entdeckung dieser Verunreinigungen ist unter *Acidum sulphuricum* S. 140 angegeben. Zu manchen Zwecken eignet sich der Gebrauch der rohen Säure, oft ist jedoch die eine oder die andere Verunreinigung hierin hinderlich und man ist genöthigt, diese erst zu entfernen. Erhitzt man die

Säure in einer Retorte oder einer Porcellanschale bis zu 320° , so kann man auf diese Weise die Säure auf das einfache Hydrat zurückführen, denn bis zu dieser Temperatur verdampft das überflüssige Wasser mit wenig Schwefelsäure und das einfache Säurehydrat bleibt zurück. Enthält die Säure arsenige Säure, so verdünnt man sie mit einem gleichen Gewichte Wasser und übersättigt sie mit Schwefelwasserstoffgas, lässt an einem warmen Ort einen Tag stehen, leitet auch wohl noch einmal Schwefelwasserstoff hinein, digerirt und lässt absetzen, dann filtrirt man durch Schiessbaumwolle oder Asbest oder gepulvertes Glas und bringt die Säure durch Abdampfen in einer porcellanen Schale auf ihr früheres spec. Gewicht. Bei dieser Reinigung wird auch der grösste Theil des Bleioxyds entfernt. Oder man vermischt sie, mit gleichviel Wasser verdünnt, mit $\frac{1}{600}$ — $\frac{1}{800}$ Schwefelbaryum. Schwefelarsen und etwas Schwefelblei, welche in der verdünnten Säure wenig löslich sind, setzen sich in Begleitung des schwefelsauren Baryts als Bodensatz ab, von welchem man die klare Säure abgiesst. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und durch Abdestilliren dieser Säure und des gebildeten Chlorarsens lässt sich die Säure kaum arsenfrei machen. Der Grund liegt darin, dass die heisse Schwefelsäure zersetzend auf das Chlorarsen wirkt und daraus wieder arsenige Säure erzeugt. Zur Fällung des Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoffs wird die Säure zuvor mit der 2 bis 3fachen Wassermenge verdünnt. Wenn es nöthig ist, so verdampft man das zugesetzte Verdünnungswasser. Eisenoxyd und Kalk lassen sich nur durch Rectifikation der Säure entfernen, indem sie als nicht verdampfbare Stoffe im Rückstande bleiben. Salpetersäure und Stickstoffoxyde zerstört man durch Erhitzen der Säure (bis 180°), nachdem man dieser $\frac{1}{500}$ schwefelsaures Ammon oder ungefähr $\frac{1}{1000}$ Zucker zugesetzt hat. Nach ersterem Zusatze vereinigt sich der Sauerstoff der Salpetersäure oder der anderen Stickstoffoxyde mit dem Wasserstoff des Ammons zu Wasser, und Stickstoff entweicht. Ist die Säure sehr gefärbt, so versetzt man sie mit etwas Salpetersäure und erhitzt, wodurch sie am leichtesten entfärbt wird. Denselben Zweck erreicht man auch durch alleiniges Erhitzen bis fast zu 200° ohne Salpetersäurezusatz. Hierbei wirken Schwefelsäure und die organischen färbenden Stoffe zersetzend auf einander, und Kohlensäure und schweflige Säure entweichen. Durch Gefrierenlassen die bis auf ein spec. Gew. von 1,770 verdünnte Säure zu reinigen, ist eine Methode, welche kein zufriedenstellendes Resultat giebt. Alle jene Reinigungsmethoden stehen mit dem Preise der rohen Schwefelsäure in keinem ökonomischen Verhältnisse. Sie werden selten und nur im Nothfalle in Anwendung kommen, weil man auch eine einigermassen reine, so wie von Arsen freie Schwefelsäure im Handel antrifft.

Aufbewahrung. Die konc. Schwefelsäure muss in starken mit Stein- oder Glaspfropfen dicht verschlossenen Stein- oder Glasgefäßen aufbewahrt werden, theils um das Hineinfallen von Staub zu verhüten, theils um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten, welche sie bis über das 2fache ihres Gewichtes anzuziehen vermag. Zum Standort der rauchenden Säure eignet sich ein Raum, dessen Temperatur selbst im Winter nicht unter $+4^{\circ}$ sein darf.

Das Dispensiren der Schwefelsäure muss mit aller nur möglichen Vorsicht geschehen, denn obgleich sie kein Gift ist, so ist sie doch wegen ihrer korrodirenden Eigenschaft den Giften zuzurechnen. Jeden Falls ist es die Pflicht des Apothekers über den Gebrauch der im Handverkauf zu dispensirenden Säure Erkundigung einzuziehen, und wenn es nöthig ist, zur Vorsicht zu mahnen. Niemals möchte er aber die Säure in Tassen, Schnaps- oder Trinkgläsern und am allerwenigsten an Kinder verabreichen. Für den gewöhnlichen Gebrauch genügt die Engl. Schwefelsäure. Nur Färber und andere Techniker verlangen mitunter die rauchende. Die Säure zu den Platinfeuerzeugen darf nicht Salpetersäure und Arsen enthalten. Im ersten Falle leidet die Zündkraft des Platinschwammes, im zweiten Falle entwickelt sich das der Gesundheit äußerst schädliche Arsenwasserstoffgas. Auch hüte man sich die konc. Schwefelsäure mit Terpenthinöl oder anderen ätherischen Flüssigkeiten zu mischen, wenn man nicht Gefahr laufen will, sich durch eine Explosion oder Entzündung des Gemisches zu beschädigen. In der Kälte gelingt oft die Mischung, so dass diese sich kaum erwärmt, aber nach kurzer Zeit erhitzt sie sich plötzlich und sprengt die Gefäße auseinander, sich oft dabei entzündend. Viele Viehkurirer verlangen ähnliche Mischungen. In einem solchen Falle mischt man unter Umrühren in einem sehr geräumigen Steintopfe die Schwefelsäure mit ihrer doppelten bis dreifachen Menge fetten Oels, lässt stehen bis das Oel sich schwärzlich gefärbt hat, und setzt dann das Terpenthinöl in kleinen Portionen hinzu. Die dabei sich entwickelnden Dämpfe sind den Lungen schädlich. Die Mischung wird unter freiem Himmel ausgeführt.

Acidum sulphuricum dilutum.

Acidum sulphuricum dilutum. Spiritus Vitrioli.

Verdünnte Schwefelsäure.

Ph. Bor. Ein Th. Schwefelsäure wird behutsam in fünf Theile destill. Wasser, welches so umgerührt wird, dass es einen Wirbel bildet, gegossen. Spec. Gew. 1,113 bis 1,117.

Ph. Hann. Ein Theil Acid. sulphuric. pur. concentratum soll vorsichtig unter fortwährendem Umschwenken in fünf Theile

destill. Wasser gegossen werden. Spec. Gew. 1,11—1,12.
Dosis 5—30 Tropfen.

Ph. Hass. Fünf Unz. destill. Wasser werden in eine porcellanene Schale gegeben und ihnen allmählig und vorsichtig eine Unze reine Schwefelsäure zugetröpfelt. Spec. Gew. 1,126.

Obgleich das Verhältniss der Mischung ein und dasselbe ist, so habe ich dennoch die einzelnen Vorschriften aufgeführt, damit der Leser drei verschiedene Verfahren bei der Mischung kennen lerne. Die deutsch geschriebene *Ph. Hann.* hat sich so deutsch ausgedrückt, dass man zum Verstehen eine Kommentatation nöthig hat. Sie will wahrscheinlich die Säure nicht an einer Stelle in das Wasser gegossen wissen, sondern unter Bewegung der Säureflasche in einem Kreise die Säure auf verschiedenen Stellen einfließen lassen. Es ist dies natürlich nur eine Vermuthung von mir. Das Wort Umschwenken schliesst die Bedeutung einer raschen oder schnellen Bewegung und das Umkehren von Vorn nach Hinten oder von Oben nach Unten in sich, welche Bedeutung aber gar nicht hierher passt. Es ist wahrlich ein arrogantes Wagniss, eine Pharmakopöe in deutscher Sprache zu schreiben, und dennoch den deutschen Ausdruck nicht zu verstehen.

Die Mischung geschieht am besten in der Art, dass man in eine porcellanene Schale oder einen steinzeugnen Topf das Wasser giebt, dieses durch Umrühren mit einem Glasstabe in eine wirbelnde Bewegung versetzt und während dieser Zeit die Säure in einem dünnen Strahle dazu fließen lässt. Ist das Gefäss eine Porcellanmensur oder ein Medicinglas, so setzt man zuerst von der Säure etwas unter Umrühren hinzu, damit sich die eintretende Erwärmung auf die ungleich dicke Gefässwandung vertheile. Nach mehreren Minuten giesst man allmählig das Uebrige der Säure hinein. Wollte man die Säure auf einmal zu giessen, so würde eine so plötzliche Erhitzung eintreten, dass das Gefäss in Folge der ungleichen Erwärmung Gefahr läuft zu zerspringen.

Hat die Darstellung der Mischung keine Eile, so ist es am besten, die konc. Säure an der Wandung des Gefässes in einer dünnen Schicht allmählich in das Wasser gleiten zu lassen. Unter geringer Erwärmung sammelt sich hierbei die schwere Säure auf dem Boden des Gefässes unter dem Wasser. Sie nimmt bei ruhigem Stehen allmählich das Wasser auf. Nach einigen Stunden vervollständigt man die Mischung dadurch, dass man mit einem Glas- oder Porcellanstabe die Flüssigkeit in eine sanfte rotirende Bewegung bringt. Ist die Wasserquantität kleiner als die der damit zu vermischenden Schwefelsäure, so ist die Erhitzung um vieles bedeutender. Beim plötzlichen Mischen von 1 Th. Wasser und 2 Th. konc. Säure (spec. Gew. 1,841) steigt z. B. die Temperatur von $+17,5^{\circ}$ C. bis auf 115°

bis 120°, beim Mischen von gleichen Th. Wasser und Säure dagegen nur bis auf 105 bis 110°. Die Temperatur fällt aber nach der Mischung schnell bis auf 60 bis 70°.

Das spec. Gewicht einer Schwefelsäure mit 16,66 Proc. Schwefelsäurehydratgehalt ist bei 17,5° C. 1,114, bei 15° C. 1,1146. *Ph. Bor.* gewährt dem spec. Gew. den richtigen Spielraum, weniger die *Ph. Hann.* (von der man übrigens nicht erfahren hat, unter welcher Temperatur sie das Licht der Welt erblickte). Das spec. Gew., welches *Ph. Hass.* angiebt, ist rein aus der Luft gegriffen, und gewährt einen Nebenbeweis, wie Pharmacopöen gemacht werden.

Eigenschaften. Die verdünnte Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose sehr saure Flüssigkeit, welche auf Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterlassen, auch vermischt mit Schwefelwasserstoffwasser weder gleich noch nach einigem Stehen eine gelbe oder bräunliche Trübung geben darf.

Ueber die Anwendung siehe S. 139 unter *Acidum sulphuricum*.

Acidum tannicum.

Acidum tannicum. *Acidum gallo-tannicum.* *Acidum scytodaphicum.* *Tanninum.* Gerbsäure. Tannin.

Ph. Bor. Acht Theile feingepulverte Galläpfel werden in ein zu verstopfendes Gefäß mit zwölf Theilen Aether und drei Theilen höchstrectificirtem Weingeist übergossen. Oft umgeschüttelt giebt man der Einwirkung zwei Tage Zeit und giesst dann ab. Es wird in gleicher Weise noch einmal eine Mischung aus Aether und Weingeist aufgegossen. Die abgegossenen Flüssigkeiten werden filtrirt und ihnen der dritte Theil destill. Wasser, das mit einer Mensur abgemessen ist, zugesetzt, nach öfterem Umschütteln der Abscheidung überlassen und die wässrige Schicht abgesondert. Die ätherhaltige Flüssigkeit wird noch zweimal auf diese Weise mit Wasser behandelt. Hierauf werden die wässrigen Flüssigkeiten, wenn sie nicht klar sind, filtrirt, im Dampfbade abgedampft und der Rückstand zu einem feinen Pulver zerrieben. Die Gerbsäure soll ein gelblichweisses, in Wasser klar lösliches Pulver sein.

Ph. Hass. Grobgepulverte Galläpfel werden in einen Scheidetrichter mit langer Röhre, die gegen ihre Basis mit einem Kork verschlossen und mit Baumwolle angefüllt ist, geschüttelt und mit einer Mischung aus gleichem Volumen Aether und höchstrectificirtem Weingeist soweit übergossen, dass sie davon bedeckt sind. Dann wird mit einem Korkstopfen verschlossen. Nach 24stündigem Stehen an einem kalten Orte, nimmt man den unteren Korkstopfen weg, öffnet ein wenig den oberen, damit die Flüssigkeit in ein passendes gläsernes Gefäß abfließen kann. Diese Operation wird mit einer neuen Quantität obiger Mischung wiederholt. Die erhaltenen Flüssigkeiten

werden zusammengemischt und kurze Zeit bei Seite gestellt. In eine weite porcellanene Schale dünn ausgegossen setzt man sie an einen genügend warmen Ort des Herdes und verdampft zur Trockne. Die erkaltete Gerbsäure, in Form des Bimsteins, lässt sich leicht pulvern.

Ph. Hann. giebt eine ähnliche Vorschrift, lässt aber auf acht Unz. zerquetschter Galläpfel zweimal eine Mischung aus sechs Unz. Aether und acht Unz. Weingeist anwenden. Die durch Absetzenlassen geklärten Auszüge werden, nachdem Aether und Weingeist am besten aus einer Infundirbüchse abdestillirt sind, in gelinder Wärme soweit ausgetrocknet, dass der feste Rückstand gepulvert werden kann. Schwach gelb gefärbtes Pulver.

Mit dem Namen Gerbsäuren umfasst man eine grosse Anzahl Stoffe, welche saure Eigenschaften besitzen, adstringirend schmecken, mit Eisenoxyd schwarze oder grüne Färbungen oder solche Niederschläge erzeugen, mit Alkaloiden und Proteinsubstanzen unlösliche oder wenig lösliche Verbindungen eingehen, Leim fällen und mit thierischen Häuten Leder erzeugen (thierische Häute gerben, daher der Name Gerbsäuren). Man schichtet sie als Eisenoxyd schwarzfällende und als Eisenoxyd grünfällende Gerbsäuren. Die Säuren ein und derselben Klasse sind indess mit einander nicht identisch, wenn auch scheinbar sehr ähnlich. So lässt sich z. B. aus der Gerbsäure der Eichenrinde keine Gallussäure und keine Pyrogallussäure darstellen, während dies aus der Galläpfelgerbsäure gelingt. Dagegen erzeugt die Eichenrindengerbsäure ein besseres dauerhafteres Leder als die Galläpfelgerbsäure. Beide Gerbsäuren fällen Eisenoxyd schwarz und stammen von derselben Pflanzengattung.

Von den Gerbsäuren ist die der Galläpfel unter dem Namen Tannin *) oder Tanninsäure, *Acidum tannicum*, in den Arzneischatz aufgenommen.

Behufs der Darstellung der Gerbsäure aus den besten Qualitäten der Galläpfel, worin diese Säure fertig gebildet an 45 bis zu 75 Proc. der Galläpfelsubstanz enthalten ist, haben alle drei kommentirten Pharmakopöen Vorschriften gegeben, die im Ganzen übereinstimmen, von denen aber die der *Ph. Hass.* und *Hann.* nichts weniger denn überdacht sind. Man gewinnt nach denselben ein unreines Präparat, das eher die Bezeichnung „aether-weingeistiges Extrakt aus den Galläpfeln“ verdient, als den Namen *Acidum tannicum*. Die Vorschrift der *Ph. Bor.* bezweckt ein von Fettsubstanz, Harz, Weichharz, Chlorophyll ziemlich freies Präparat. Man gewinnt über den Werth dieser

*) Von dem französischen *tanner*, gerben. *Acidum scytodepsicum* od. *seytodepsicum* ist abgeleitet von *σῦτρος*, *τό*, die Haut, und *δέψω* od. *δέψω*, gerben; *στυροδεψικός*, *ή*, *όν*, zum Gerben gehörig.

Vorschriften eine Ansicht, wenn man auf die in *Editio VI.* der *Ph. Bor.* recipirte Vorschrift zurückgeht.

In einem Scheidetrichter, der an seiner unteren Mündung mit einem lockeren Baumwollenstopfen und einem Kork geschlossen ist, werden die grobgepulverten Galläpfel mit einer Mischung aus Aether und $\frac{1}{10}$ Wasser übergossen. Nach 24 Stunden des Stehenlassens entfernt man den Kork und lässt den Auszug in ein Gefäss abfließen. Es wird noch einmal eine ähnliche Quantität wasserhaltigen Aethers auf die Galläpfel gegossen und der Auszug zu dem ersten gegeben. Diese beiden gemischten Auszüge scheiden sich in zwei Schichten, in eine schwerere dickflüssige und eine leichtere darüber schwimmende. Die erstere ist eine klare konzentrirte Lösung der Gerbsäure in Aether und Wasser, ungefähr aus 8 Th. Gerbsäure, 9 Th. Aether und 4 Th. Wasser bestehend. Diese eigenthümliche Lösung hat ganz den Charakter einer Verbindung, indem sie in der Wärme bei ungefähr 60–70° C. ihren Aethergehalt abdunsten lässt, sie auch in Wasser, aber nur sehr wenig in Aether löslich ist. Die leichtere obenaufschwimmende Flüssigkeitsschicht ist Aether, welcher etwas Wasser, wenig (2–3 Proc.) Gerbsäure, Gallussäure, Fett, Harz und Chlorophyll gelöst enthält. Die syrupdicke Flüssigkeit wird ausgetrocknet und liefert die officinelle Gerbsäure der *Ph. Bor. editio VI.* An dieser Vorschrift war nur zu tadeln, dass man etwas zu wenig Wasser nahm oder dass man nicht etwas Weingeist zusetzte, um die syrupdicke Gerbsäurelösung flüssiger zu machen und dadurch ihr Abfließen von den Galläpfeln zu erleichtern und dass man endlich nicht länger als 24 Stunden also nicht wenigstens 2 Tage stehen liess. Diese *Pelouze'sche* Vorschrift ist zwar eine empirische, aber man muss sie auch als eine sehr bequeme und brauchbare ansehen, wofern man eben das noch hinzugebt, was ihr fehlt. In diesem Fall kann man den Galläpfeln ohne Schwierigkeit ihren vollen Gerbsäuregehalt entziehen.

In Folge einer Kritik, die diese Vorschrift durch *Mohr* in seinem Kommentar erfuhr, die auf ganz unrichtigen Voraussetzungen und den Resultaten aus fehlerhaften Versuchen beruhte, ist ein gewisser Wirrwar entstanden, der über die *Pelouze'sche* Vorschrift hinwegstreifend auf die oben angeführten Vorschriften der Pharmakopöen übergegangen ist.

Mohr, der mit einem von ihm für wasserfrei gehaltenen Aether von 0,725 spec. Gew. operirte, behauptete in seinem Kommentar, dass die Gerbsäure in Aether löslich, und dass die oben erwähnte dickliche Gerbstofflösung eine Lösung des Gerbstoffs in Aether sei. Zur grösseren Verflüssigung dieser Gerbsäurelösung und um mit dieser die darüberstehende Aetherschicht zu einer gleichförmigen Flüssigkeit zu mischen, schlug er die Anwendung von einer Mischung aus gleichen Volumen

Aether und Weingeist vor. Weil man die *Pelouze'sche* Vorschrift nicht verstand und verbesserte, so war es natürlich, dass man mit der *Mohr'schen* Vorschrift zu einer grösseren Ausbeute gelangte, jedoch nur auf Kosten der Reinheit des Präparates, denn die mit gleichen Theilen Weingeist und Aether ausgezogene Gerbsäure enthält nicht nur die sämtliche Gallussäure, die sich neben der Gerbsäure in den Galläpfeln befindet, sie enthält auch fettes Oel, Harz, Farbstoff (Chlorophyll) der Galläpfel. Deshalb giebt Gerbsäure mit Wasser immer trübe Lösungen und ist auch bräunlich gefärbt. Bei Anwendung der *Pelouze'schen* Vorschrift wird der grösste Theil des Oels und Harzes mit der leichteren über der dicklichen Gerbsäurelösung schwimmenden Aetherschicht entfernt. Uebrigens enthielt diese Vorschrift, soviel mir erinnerlich ist, die Abänderung, dass die dickliche konzentrierte Gerbsäurelösung durch Schütteln mit Aether und Dekantiren abgewaschen werden solle. Man sieht also, dass die *Pelouze'sche* Vorschrift alle die Umstände andeutet, unter welchen man eine ziemlich reine Gerbsäure gewinnen kann. Die *Pelouze'sche* verbesserte Vorschrift befindet sich in meinem *Manuale pharmaceuticum*, und wäre ihr eben noch zuzufügen, die dickliche Gerbsäurelösung mit etwas Aether zu schütteln und abzuwaschen.

Die *Ph. Hass.* und *Hann.* haben sich, wie man sieht, nicht daran gewagt jene Vorschrift auch nur im geringsten zu verstehen, sie sind vielmehr blindlings dem *Mohr'schen* Vorschlage gefolgt. Die *Ph. Bor.* dagegen will eine gereinigtere Säure, die sie nach ihrer alten Vorschrift nicht zu erlangen glaubte, dargestellt wissen. Widersinnig scheint die Extraktion der Galläpfel mit Aether. Ein Lösungsmittel der Gerbsäure ist dieser nicht, denn die Gerbsäure ist in wasser- und weingeistfreiem Aether kaum löslich. Ferner wird in jenen Vorschriften die Erzeugung jener dickflüssigen Gerbsäurelösung, welche man nach der *Pelouze'schen* Vorschrift gewinnt, nicht bezweckt. Das wahre und stärkste Lösungsmittel der Gerbsäure ist der Weingeist. Wasserfreier Weingeist (so wasserfrei wie er im Handel vorkommt) löst mehr als sein eigenes Gewicht Gerbsäure und bildet damit eine klare syropsdicke Flüssigkeit. Ein Aetherzusatz vermehrt die Lösungsfähigkeit des Weingeistes wenig, weil eben Aether nicht ein Lösungsmittel der Gerbsäure ist. Was er davon löst, verdankt er hauptsächlich seinem Wassergehalt und Weingeistgehalt. Nimmt man höchstrectificirten Weingeist zur Extraktion der Galläpfel, so enthält der Auszug Extraktivstoff, der die Gerbsäure braun färbt und sich nicht wegschaffen lässt. Ein Auszug mit fast wasserfreiem Weingeist enthält ein in Wasser theilweise, in Aether nicht lösliches Harz und die Gerbsäure fällt etwas gelbbraunlich aus. Wird dagegen eine Mischung aus Aether und Weingeist zur Extraktion verwendet, so ist der Auszug um vieles freier von Extrak-

tivstoff und Halbharz, und er giebt ein ziemlich hellfarbiges Präparat. Da auch eine ätherhaltige Gerbsäurelösung beim Eintrocknen eine leichtere porösere Masse liefert, so sind das Gründe genug die Extraktion der Galläpfel unter Mithilfe von Aether zu befürworten.

Von den Galläpfeln sind die sogenannten Chinesischen (od. Japanesischen) Galläpfel an Tannin am reichsten. Sie gewähren nicht nur bei billigem Preise die grösste Ausbeute, das daraus gewonnene Tannin ist auch von vorzüglich schöner Qualität. Die weit theuern Türkischen Galläpfel geben nur durchschnittlich $\frac{2}{3}$ soviel Gerbsäure aus. Bei Verwendung der Chinesischen Galläpfel hat man darauf zu sehen, dass die Extraktionsflüssigkeit das Pulver gehörig durchdringe und bescpüle. Man erreicht dies um so sicherer, wenn man dem Galläpfelpulver etwas kleinfasrigen Asbest untermischt und ohne Zusammenrütteln in das Extraktionsgefäss einträgt, oder wenn man das mit dem Aether und Weingeist übergossene Galläpfelpulver während des ersten Auszuges mit einem porcellanen Stabe



Extraktionsvorrichtungen behufs Darstellung der Gerbsäure aus Galläpfeln.
 Stechheber mit Korkstopfen auf einem Stativ ruhend. Scheidetrichter mit eingeschlifffenem Stopfen und Hahn.

umrührt. Im anderen Falle bildet sich in der Mitte der Galläpfelpulvermasse eine kaum fließende klebrige Gerbsäure-Lösung, an deren Seiten die Extraktionsflüssigkeit abrinnt, ohne sie zu durchdringen oder doch wenigstens hinreichend aufzulösen. Dieses Umstandes halber ist auch ein gröbliches Galläpfelpulver dem feinen Pulver vorzuziehen.

Die Einrichtung des Extraktionsapparates richtet sich ganz nach der Menge der auszuziehenden Galläpfel und nach der Methode, welche man zur Darstellung der Gerbsäure benutzt. Für kleinere Quantitäten genügt ein Scheidetrichter oder ein flaschenähnlicher Deplacirtrichter oder auch ein Stechheber, die mit dem Galläpfelpulver und der Extraktionsflüssigkeit beschickt werden. Die Trichterröhre des Stechhebers ist mit recht lose gezupfter Baumwolle angefüllt und ihre untere Mündung mit einem Korkstopfen geschlossen, ebenso das obere Mundstück des Gefäßes. In einem Scheidetrichter mit Hahn wird über dem Hahnstück eine Lage lose gezupfter Baumwolle, darauf eine dünne Schicht Asbest angebracht, und auf den Asbest das Galläpfelpulver geschüttet. Man lässt ein bis zwei Tage maceriren und nach Entfernung des oberen und unteren Stopfens die mit Gerbsäure gesättigte Flüssigkeit alsbald in ein Gefäß abrinnen (in einen kurzhalsigen Stehkolben), aus welchem man nach Aufsatz von einem gläsernen Gasleitungsrohr den Aether und Weingeist zum Theil abdestilliren kann. Dies ist natürlich nur beim Arbeiten nach Vorschrift der *Ph. Hass.* und *Hann.* möglich. Die gedachte Maceration führt man noch einmal mit einer neuen Menge Flüssigkeit aus. Nun soll man aus dem extrahirten Galläpfelpulver den Rückhalt von Aether und Weingeist mit Wasser deplaciren (*Ph. Hann.*), es ist dies aber eine unvollkommen zu effectuirende Operation und nur dann zu empfehlen, wenn man keinen sogenannten Dunstsammler zur Hand hat. Ebenso ist die Bemerkung der *Ph. Hann.*, den Aether und Weingeist aus einer Infundirbüchse in der Wasserbadwärme abzudestilliren eine sehr überflüssige, denn an einer Infundirbüchse fehlt eine solche Vorrichtung und anderer Seits könnte man verleitet werden, eine zinnerne Infundirbüchse dazu anzuwenden. Bei der Darstellung der Gerbsäure ist es ein fester Grundsatz des Arbeiters, keine metallene Geräthschaften, in Sonderheit keine eisernen zu benutzen. Die Gerbsäure nimmt nur zu leicht Metalle auf und mit Eisen in Berührung wird sie schwarz. Bei kleinen Mengen, für welche die Infundirbüchse ausreicht, lohnt sich die Destillation kaum. Da ist es besser den Aether in die Luft zu jagen. Durch Destillation aus einem Stehkolben lässt sich nur ungefähr die Hälfte der Flüssigkeiten wieder gewinnen, weil die Gerbsäurelösung immer noch so weit flüssig bleiben muss, dass sie aus dem Destillationsgefäß ausgegossen werden kann. In einem Dunstsammler dagegen lässt sich fast der ganze Aether und Weingeist wieder gewin-

nen. Da dieser Apparat nicht nur ohne besondere Umständlichkeiten zu handhaben ist und in ihm alle Reste flüchtiger neutraler Flüssigkeiten, wie Aether, Chloroform, Weingeist aus den verschiedenen Substanzen gesammelt werden können, selbst, wenn diese letzteren sich in porcellanen Abdampfschalen befinden, so dürfte es hier schon am Platze sein, eine Beschreibung und Gebrauchsanweisung dieser Vorrichtung zu geben. Die beistehende

Figur ist das Bild des

Dunstsammlers, der auf einen Einsatzkessel (i) des sogenannten Dampfapparats gesetzt ist. Der Dunstsammler ist ein

konisches Hohlgefäß (der Winkel des Kegels beträgt $85-90^\circ$) aus

Weissblech (c e d), umgeben von einem zweiten konischen Hohlgefä-

ße, das durch den Trichter f und das Rohr g die Einrichtung des

Liebig'schen Kühlers erhalten hat, so dass also

der Kegel e ununterbrochen gekühlt werden kann. Innerhalb

des Kegels e ist in einer etwas schiefen Ebene eine Rinne (h) angelöthet, die durch ein Rohr (c) nach aussen mündet. Der

innere Hohlkegel hat einen Falz oder einen vorstehenden Rand, vermittelst dessen er dicht auf einen Kessel des Dampfapparats aufgesetzt wird. Es ist erklärlich, dass alle Dämpfe,

welche bis an die Wandung des Kegels (e) gelangen, dort zu Tropfen verdichtet werden, sich in der Rinne (h) sammeln und

durch das Rohr c abfließen. Dieses Rohr verlängert man durch ein winklig gebogenes Glas- oder Blechrohr, um die abfließende Flüssigkeit in ein in der Nähe aufgestelltes Gefäß zu leiten. Will man nun den Aether und Weingeist aus der

Gerbsäurelösung abdestilliren, so füllt man damit eine porcellanene Schale halb voll und stellt diese in den Kessel i, der im Dampfapparate steht, setzt den Dunstsammler auf den Kessel und sorgt für einen gehörigen Zufluss von kaltem Wasser durch den Trichter f. Das warm gewordene Kühlwasser fließt

im gleichen Maasse durch das Rohr g wieder ab. In diesem Dunstsammler ist es möglich weingeistige Flüssigkeiten bei einer Temperatur von $40-50^\circ \text{C.}$ zu destilliren. Da seine Anwendung keine Vorbereitung und Umstände verursacht und er



Dunstsammler.

den Zweck, die Verdichtung und Sammlung der Dämpfe neu-

traler Flüssigkeiten vollständig und sogar bei einer Temperatur, die weit unter dem Kochpunkte jener Flüssigkeiten liegt, erreichen lässt, so verdient er mit Recht die Aufmerksamkeit der Pharmaceuten.

Die Gerbsäure bildet, nachdem der grösste Theil des Aethers und Weingeistes abdestillirt ist, warm eine mehr oder weniger poröse gummiähnliche durchscheinende Masse, die erkaltet sich pulvern lässt, nach Angabe der *Ph. Hann.* also schon genügend ausgetrocknet wäre. In dieser Form enthält das Präparat noch 10—15 Proc. Wasser ausser seinem Hydratwasser. Um es aber vollständig auszutrocknen, zerzupft man die Masse noch warm mit den Fingern zu dünnen Flocken, die man in einer Porcellanschale in den Trockenofen stellt, bis sie vollständig undurchsichtig und mürbe geworden ist. In diesem Zustande lässt sich das Präparat ungemein leicht zerreiben. Findet man noch glasige dunkelfarbige harte Stücken darunter, so ist die Austrocknung keine vollständige gewesen. Ist die Gerbsäure sehr warm und man zerreibt sie im Porcellanmörser, so wird sie nicht selten elektrisch und ihre Partikel gruppiren sich aneinander wie die Eisenfeilspäne am Magnet. Sie hat dann das Aussehen feucht zu sein, welches aber mit dem Erkalten des Pulvers verschwindet.

Die Vorschrift der *Ph. Bor.* bezweckt hauptsächlich die Darstellung einer von Fett und Harz möglichst freien Gerbsäure. 8 Th. feingepulverte Galläpfel werden in ein Gefäss, einen Stechheber, einen Scheidetrichter, in der Art und Weise wie oben S. 155 angegeben ist, geschüttet und mit einer Mischung aus 12 Th. Aether und 3 Th. höchstrectif. Weingeist übergossen. Diese Flüssigkeit durchdringt das Pulver, wenn es eben nur locker eingeschüttet war, leicht und rasch. Nach 2 Tagen lässt man die Flüssigkeit ablaufen und übergiesst das Pulver mit einer gleichen Quantität der Mischung aus Aether und Weingeist, lässt wiederum zwei Tage maceriren und dann den Auszug zu dem ersten gesammelten ablaufen. Dieser Auszug soll filtrirt werden. Hatte man bereits im Macerationsgefäss die Vorsicht gebraucht das Pulver auf eine Lage loser Baumwolle und Asbest zu schütten, so wird auch der Auszug klar ausfallen, also eine Filtration nicht erfordern. Letztere kann durch Fliesspapier, natürlich nur in einem mit Deckel versehenen Glastrichter ausgeführt werden. Das Filtrum wäscht man mit einer ähnlichen Mischung aus Aether und Weingeist nach. Die klare Flüssigkeit wird in einer Flasche mit dem dritten Theil ihres Volums destill. Wassers vermischt, öfters anhaltend und stark durchschüttelt und dann eine Nacht der Ruhe überlassen. Die Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten, in eine gelbliche wässrige schwere, etwas dickflüssige, an Gerbsäure reiche und eine leichtere grünbraune obenaufschwimmende, vorzugsweise aus Aether bestehende. Diese letztere

enthält noch etwas Gerbsäure, und um dieselbe noch zu gewinnen, soll man diese Aetherschicht absondern und wiederum mit einem Drittel ihres Volums Wasser schütteln. Die aus dieser Mischung sich abscheidende Aetherschicht, soll wieder so mit Wasser behandelt werden, was aber in der Praxis nicht der Mühe lohnt, besonders, wenn bei den beiden ersten Operationen ein anhaltendes und kräftiges Durchschütteln nicht verabsäumt wurde. Uebrigens kann bei einer sehr gerbsäurereichen Lösung auch der Fall eintreten, dass schon nach der ersten Mischung mit Wasser, die sich abscheidende gefärbte Aetherschicht eine sehr geringe ist, dass sie kaum den zehnten Theil der schweren Schicht ausmacht. In einem solchen Falle wäre es nur Mühe- und Zeitverschwendung die Waschung mit Wasser fortzusetzen. Der Zweck dieser Operationen ist, durch das wiederholte Schütteln der aetherweingeistigen Gerbsäurelösung mit Wasser dieser die Gerbsäure zu entziehen und die Bildung jener oben erwähnten dickflüssigen Lösung der Gerbsäure in aetherhaltigem Wasser zu erzeugen. Der sich abscheidende Aether behält Fett, Harz, Chlorophyll etc. an sich. Enthält dagegen die dickliche Gerbsäurelösung diese Stoffe, wie bei Darstellung der Gerbsäure nach *Pelouze's* Methode, so lassen sie sich daraus durch Schütteln mit Aether nur sehr schwierig entfernen. In dieser Hinsicht ist also die Vorschrift der *Ph. Bor.* der *Pelouze's*chen vorzuziehen. Dass übrigens auch die dickliche Gerbsäurelösung immer noch kleine Mengen jener Stoffe enthält, ergiebt sich beim Schütteln mit Aether, der abgeschieden eine gelbliche Farbe zeigt. Die Absonderung der gefärbten Aetherschicht muss nothwendig vollständig geschehen, damit die verunreinigenden Stoffe soviel als möglich entfernt werden. Aus demselben Grunde ist es auch rathsam, die Gerbsäurelösung nochmals mit etwas Aether zu schütteln und diesen abzugießen. Die Absonderung der Aetherschicht geschieht entweder mittelst eines Scheidetrichters, oder in Ermangelung eines solchen mit einer Vorrichtung, die einer Spritzflasche ähnlich ist und Saugfläschen genannt wird. Steckt man die Rohröffnung *b* in die wegzunehmende Flüssigkeitsschicht



Saugfläschen.

und saugt nun an dem Rohr *a*, so wird die Flüssigkeit durch das Rohr *b* in das Fläschchen überfließen. Mit einem zu jeder Zeit leicht herzustellenden Saugfläschchen lässt sich die Scheidung ebenso genau ausführen als mit dem Scheidetrichter.

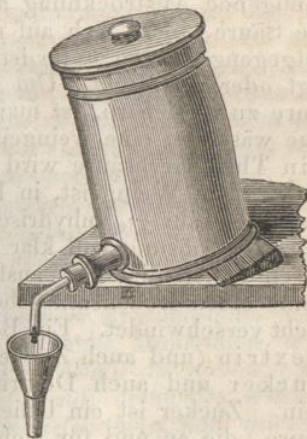
Die aus den beschriebenen Operationen erhaltenen wässerig-ätherischen Gerbsäurelösungen werden filtrirt und in einer porcellanen Schale im Wasserbade abgedampft und ausgetrocknet. Geschieht dies unter dem Dunst-

sammler, so gewinnt man den Aether und Weingeist dieser Lösungen. Diese Flüssigkeiten durch Destillation abzuscheiden ist nur bei der Arbeit im Grossen lohnend. Zeigt die eingetrocknete Gerbsäurelösung die Konsistenz einer durchscheinenden Masse, die sich mit den Fingern ohne anzukleben kneten lässt, so zupft man sie zu dünnen Flocken auseinander und trocknet sie so lange aus, bis sie völlig undurchsichtig geworden ist und dickere Stücke beim Zerbrechen in ihrer Mitte keinen glasigen durchscheinenden Kern mehr zeigen. Die Gerbsäure soll in ein feines Pulver verwandelt werden. Kleinere Mengen werden im porcellanen Pulvermörser zerrieben, grössere Mengen durch ein Haarsieb geschlagen.

Auch bei der Bereitungsmethode der *Ph. Bor.* sind Verluste an Aether und Weingeist nicht zu vermeiden, wenn ein Dunstsammler nicht zu Gebote steht, dennoch ist die Selbstbereitung lohnend. Zur Darstellung eines Zollpfundes Tannin gebraucht man $1\frac{2}{3}$ Pfd. Chinesische Galläpfel. Diese kosten inklusive der gröblichen Pulverung 14 Sgr., Verlust an Aether und Weingeist 20 Sgr., für Gefässe 5 Sgr., Feuerung 3 Sgr. Wird die Arbeit nicht berechnet, so kostet das Pfund Gerbsäure höchstens 42 Sgr. In den Preiscouranten der Drogui- sten ist sie mit 53–54 Sgr. notirt. Der Galläpfelrückstand enthält noch 6–10 Proc. Gerbsäure und ist zur Tinte verwendbar. Kann man ferner durch Anwendung des Dunstsammlers den Verlust an Aether und Weingeist bis auf ein Drittel seines Umfanges reduciren, so ist der Vortheil einleuchtend. Die Darstellung aus den Türkischen Galläpfeln ist nicht lohnend, denn diese sind gemeinlich theurer als die Chinesischen und enthalten auch weniger Gerbsäure.

Behufs Darstellung grösserer Mengen Gerbsäure bedient man sich eines steinzeugenen Sedimentirtopfes mit gut schliessendem Deckel. In das untere Zapfloch setzt man mittelst eines durchbohrten Korkes ein weites winkeliggebogenes Glasrohr, dessen innere dem Topfraume zugekehrte Oeffnung mit einer dünnen losen Schicht Watte und Asbest gegen das Eindringen der Pulversubstanz geschützt ist. Die äussere Oeffnung wird mit einem Kork geschlossen.

Eigenschaften. Die Gerbsäure bildet ein geruchloses, amorphes, etwas glänzendes, weisses blassgelbliches (*Ph. Bor.*) oder ein weisslich gelbes (*Ph. Hann.* und



Topf zur Extraktion des Galläpfelpulvers.

Hass.), nicht hygroskopisches Pulver von stark zusammenziehendem Geschmacke, welches mit 5–10 Th. destill. Wasser eine klare sauer reagirende Lösung giebt (*Ph. Bor.*) oder nach den Vorschriften der *Ph. Hann.* und *Hass.* sich trübe löst. Sie ist in Aether wenig, in Weingeist leicht und vollständig löslich, unlöslich in fetten und flüchtigen Oelen. Die *Ph. Hass.* erwähnt irrthümlich, dass sie in Weingeist etwas schwer löslich sei. Mit verdünnter Eisenchloridlösung erzeugt sie eine blauschwarze Färbung und durch Leimlösung wird sie weissflockig gefällt.

Die Galläpfelgerbsäure erhält die Formel $C^{56}H^{130}O^{119} + 3HO$ und die Symbole $\overline{Qt}$ oder $Tn + 3HO$. Sie ist eine dreibasische Säure und gehört der Reihe der Glucoside an. Durch Einwirkung von Säuren, Alkalien, Fermenten zerfällt sie nämlich in Gallussäure und Zucker.

Gebrauch. Die Gerbsäure ist ein mächtiges Adstringens und findet in Dosen zu 1–10 Gran Anwendung bei Krankheiten des Magens, übermässiger Säurebildung, bei Sodbrennen, Wasserbrechen, bei Krankheiten des Darmkanals, Durchfällen, Ruhr, bei chronischen Katharren, Keuchhusten, Asthma, gegen profuse Blutungen, Schleimflüsse, Albuminurie und Morbus Brighthii. Aeusserlich wirkt sie dynamisch zusammenziehend oder chemisch, indem sie mit dem Eiweiss des Blutes und serösen Flüssigkeiten ein Koagulum bildet. Man bedient sich ihrer daher bei Blutungen, eitrigen Wunden, Augenblennorrhöen, Frostbeulen, in Gurgelwässern, Salben gegen das Ausfallen der Haare etc. Mit Alkaloiden, metallischen Salzen, und in schleim- und eiweisshaltigen Flüssigkeiten, Emulsionen, Gelatinen bildet sie unlösliche Verbindungen. Daher wird die Gerbsäure auch als Gegengift der Alkaloide angewendet.

Prüfung. Ein Aethergeruch, sowie auch untermischte glasse Stückchen (durch die Loupe erkennbar) zeigen eine ungenügende Austrocknung an. Auf Platinblech erhitzt schmilzt die Säure, bläht sich auf und verbrennt ohne Rückstand, im entgegengesetzten Falle ist sie mit fixen Substanzen verunreinigt oder verfälscht. Um sich der Reinheit der Galläpfelgerbsäure zu versichern, ist man genöthigt 3 Lösungen zu machen: eine wässrige, eine weingeistige und eine solche in Essigäther. Ein Theil Gerbsäure wird in 10 Th. Wasser, in 10 Th. anhydri-schem Weingeist, in 15 Th. Essigäther der *Ph. Bor.*, dem man ungefähr $\frac{1}{10}$ anhydri-schen Weingeist zusetzt, gelöst. Die wässrige Lösung soll klar oder ziemlich klar, die beiden anderen vollständig klar ausfallen, keine derselben darf in der Ruhe einen Bodensatz geben, der auch nach dem Erwärmen nicht verschwindet. Ein Bodensatz in der weingeistigen kann Dextrin (und auch Zucker), in der Essigätherhaltigen Lösung Zucker und auch Dextrin oder ein anderer ähnlicher Stoff sein. Zucker ist ein beliebtes Verfälschungsmittel der Gerbsäure, die an und für sich unter Erwärmen wie Zucker kalische Kupferoxydlösung reducirt.

Acidum tartaricum.

Acidum tartaricum. Sal essentielle Tartari. Weinsäure.
Weinsteinensäure.

Ph. Bor. Nur die farblosen, an der Luft unveränderlich bleibenden, von Schwefelsäure, zweifach schwefelsaurem Kali, Kalkerde und Metallen freien Krystalle der Weinsäure dürfen Anwendung finden.

Ph. Hass. Die Weinsäure wird in chemischen Fabriken durch Zersetzung der weinsauren Kalkerde mittelst der Schwefelsäure bereitet.

Ph. Hann. Ein Theil gepulv. gereinigter Weinstein wird in einem zinnernen oder verzinnnten kupfernen Kessel mit fünf Theilen Quellwasser bis zum Sieden erhitzt und nach und nach soviel Kalkerdehydrat (ungefähr $\frac{1}{10}$ Theil) hineingegeben, bis die saure Reaktion verschwunden ist. Man nimmt vom Feuer, lässt den Niederschlag absetzen und zersetzt das in der Flüssigkeit enthaltene neutrale weinsaure Kali durch eine hinreichende Menge einer Auflösung von 1 Th. Chlorcalcium in 3 Th. Wasser.

Der Inhalt des Kessels wird in einen Steintopf gegeben, einige Tage der Ruhe überlassen und die klare über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit entfernt. Der Niederschlag aus weinsaurem Kalk bestehend, wird einige Male mit Wasser aufgerührt, das Wasser abgossen, dann auf Leinen gesammelt und vollständig getrocknet. Sechzehn Theile dieses trocknen, aus weinsaurer Kalkerde bestehenden Niederschlages werden in einem irdenen Gefässe mit achtzig Theilen Wasser übergossen und mit sechs Theilen konc. Engl. Schwefelsäure versetzt. Dann lässt man 48 Stunden unter öfterem Umrühren mit einem hölzernen Spatel digeriren, während das verdunstete Wasser zu ersetzen ist. Die saure Flüssigkeit wird mittelst eines leinenen Kolatorium oder eines leinenen Spitzbeutels getrennt, der Rückstand ausgepresst, mit Wasser angerührt und abermals ausgepresst, und dieses Auswaschen so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit fast geschmacklos abläuft.

Die gemischten klaren Flüssigkeiten werden in einer Porcellanschale zur dünnen Syrupskonsistenz verdampft, dann 24 Stunden hingestellt, von dem sich gebildeten Absatze kolirt, wiederum verdampft, bis eine herausgenommene Probe grössten Theils erstarrt, und dann einige Tage der Krystallisation überlassen. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wird wiederholt verdampft, so lange noch Krystalle anschliessen. Die Krystalle werden in der doppelten Menge destillirten Wassers gelöst, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kalk getrennt und durch Verdampfen zur Krystallisation gebracht. Sollten die Krystalle nicht frei sein von Schwefelsäure und schwefel-

saurem Kalk, so müssen sie durch nochmaliges Auflösen und Krystallisiren gereinigt werden. Gabe 5–15 Gran.

Scheele und auch Rouelle stellten um 1770 die Weinsäure zuerst aus dem Weinstein dar.

Die Weinsäure kommt als Hydrat selten frei, gewöhnlich aber an Kali oder Kalkerde gebunden in dem vegetabilischen Reiche vor z. B. in dem Saft der Weinbeeren, Tamarinden, Ananas, Himbeeren, den Beeren von *Rhus Coriaria*, in der Queckenwurzel, der Wurzel von *Leontodon Taraxacum*, in der Meerzwiebel, dem Quassiaholz etc. Bei der Oxydation des Milchzuckers zu Schleimsäure findet sich in den Mutterlaugen dieser Säure auch Weinsäure. In grösster Menge scheidet sie sich an Kali gebunden als Weinstein aus dem Weine ab.

Der Weinstein wird hauptsächlich zur Darstellung der Weinsäure verarbeitet. Selten geschieht dies noch in den pharmaceutischen Laboratorien. Der Verbrauch der Weinsäure ist ein so grosser, dass sie fabrikmässig dargestellt und daher zu billigen Preisen gut und rein in den Handel gebracht wird. Aus verschiedenen Arbeiten häufen sich jedoch im pharmaceutischen Laboratorium Reste von weinsaurer Kalkerde an, welche allerdings mit Vortheil zur Darstellung der Weinsäure verbraucht werden können. Aus einem billigen rohen Weinstein lässt sie sich ebenfalls mit Vortheil abscheiden.

Die *Ph. Hann.* hat zur Darstellung der Weinsäure aus dem gereinigten Weinstein eine alte Vorschrift gegeben. Sie mag damit weniger gemeint haben, dass die Weinsäure im pharmaceutischen Laboratorium zu bereiten sei, als vielmehr die Wissenschaft ihrer Urheber in die Welt zu tragen und der Kritik einigen Stoff zu geben.

Die Vorschrift ist eine ganz ungenügende, insofern sie bei aller Weitschweifigkeit in der Beschreibung der Manipulationen den Hauptpunkt, die Zersetzung der weinsauren Kalkerde mittelst Schwefelsäure, nicht scharf genug auffasst und im Betreff des Zuviel und Zuwenig an Schwefelsäurezusatz keine Details für nothwendig hielt, dass sie ferner auf den Eisengehalt des Kalkerdehydrats, und auf einen möglichen Eisengehalt der Schwefelsäure keine Rücksicht genommen hat.

Das Verfahren bei Darstellung der Weinsäure ($\bar{T}$) aus dem reinen Weinstein oder dem zweifach weinsauren Kali ($KaO, \bar{T} + HO, \bar{T}$) bezweckt zuvörderst die Bindung der Weinsäure an Kalkerde (CaO) und Erzeugung von weinsaurer Kalkerde ($CaO, \bar{T}$). Aus diesem Grunde wird Kalkerdehydrat dem im heissen Wasser gelösten zweifachweinsauren Kali zugesetzt. Es bildet sich weinsaurer Kalkerde, die sich als ein unlösliches Pulver abscheidet, und einfach weinsaures Kali ($KaO, \bar{T}$), welches in Lösung bleibt. — $KaO, T + HO, \bar{T}$ und CaO geben $KaO, \bar{T}$ und

$\text{CaO}, \bar{\text{T}}$. — Das einfach weinsäure Kali ($\text{KaO}, \bar{\text{T}}$) kann nicht durch Kalkerde zerlegt werden wohl aber durch Chlorcalcium (CaCl). Das Kali (Kaliumoxyd) tritt seinen Sauerstoff an das Calcium ab und verbindet sich mit dem Chlor des letzteren zu Chlorkalium (KaCl), das erzeugte Calciumoxyd (Kalkerde) nimmt dagegen die Weinsäure auf und bildet damit weinsäure Kalkerde, die als Niederschlag abscheidet, während das Chlorkalium in dem Wasser gelöst bleibt. $\text{KaO}, \bar{\text{T}}$ und CaCl geben KaCl und $\text{CaO}, \bar{\text{T}}$. — Die von der Lösung des Chlorkalium befreite weinsäure Kalkerde wird abgewaschen, getrocknet (das Trocknen ist hier eine sehr überflüssige Operation) und mit Schwefelsäure (SO_3HO) so zersetzt, dass sich unlösliche schwefelsäure Kalkerde ($\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2\text{HO}$) bildet und die Weinsäure frei wird. — $\text{CaO}, \bar{\text{T}}$ und Wasser und SO_3HO geben $\text{CaO}, \text{SO}_3 + 2\text{HO}$ und $\bar{\text{T}}$.

Im pharmaceutischen Laboratorium wird die bei der Reinigung des Weinstein gewonnene weinsäure Kalkerde gewöhnlich gesammelt und auf Weinsäure verarbeitet. 16 Th. trockne weinsäure Kalkerde werden in einem irdenen Topfe in der 5fachen Menge Wasser zertheilt und mit $6\frac{1}{2}$ Th. konc. Schwefelsäure, die nicht mit Eisen verunreinigt ist, und die man mit der 3fachen Menge Wasser vorher verdünnt hat, vermischt. Hat die Schwefelsäure ein spec. Gew. von ungefähr 1,830, so würde die angegebene Quantität gerade ausreichen, es ist jedoch besser etwas der Säure zurückzuhalten, um nach öfterem Umrühren mit einem Glasstabe oder Holzstabe und nach einer zweitägigen Digestion davon zusetzen zu können. Die Weinsäure krystallisirt nämlich unendlich schwierig aus einer Lösung, die zugleich weinsäure Kalkerde enthält. Um dieses Salz also vollständig zu zersetzen, ist ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure nothwendig. Man nimmt eine Probe der Flüssigkeit, verdünnt sie mit einem gleichen Volum Weingeist und filtrirt. Man verdampft aus dem Filtrat den Weingeist, versetzt es nach Zusatz von Wasser und etwas Salpetersäure mit Chlorbaryumlösung. Tritt keine Fällung von schwefelsaurer Baryterde ein, so ist noch Schwefelsäure zuzusetzen. Nach dem Erkalten wird die Weinsäurelösung von der schwefelsauren Kalkerde durch Koliren, Abwaschen, Auspressen befreit, in einem porcellanen Gefäss bis zur dünnen Syrupkonsistenz abgedampft und zum Absetzenlassen des etwa aufgelöst gewesenen Gypses bei Seite gestellt. Nach dem Filtriren wird sie durch Abdampfen concentrirter gemacht und zur Krystallisation gebracht. Hatte man bei Zersetzung der weinsäuren Kalkerde eine zu grosse Menge Schwefelsäure zugesetzt, so erhält man braungefärbte Krystalle und auch sehr dunkelgefärbte Mutterlaugen. Durch Behandeln der Lösung mit gereinigter thierischer Kohle oder durch Kochen der concentrirten Lösung un-

ter Zusatz von chlorsaurem Kali (1 auf 5000 Weinsäure) oder unter Zusatz von etwas Salpetersäure, bis die Lösung Weinfarbe angenommen hat, entfernt man die braune Färbung.

Die Darstellung aus dem rohen Weinstein ist lohnend. Der Weinstein wird gepulvert und ganz nach der unter Natro-Kali tartaricum angegebenen Weise durch rohe krystallisirte Soda, die im Ueberschuss zu verwenden ist, und durch Krystallisation in weinsaures Kalinatron verwandelt. Die Lösung dieses Salzes (100 Th.) in der 4fachen Menge Wasser wird mit schwefelsaurer Kalkerde (gepulvertem Gyps, 62 Th.) gekocht. Es entstehen hierbei weinsaure Kalkerde, die als Niederschlag zu Boden fällt und schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron, die gelöst bleiben und sich durch Krystallisation von einander trennen lassen. Die weinsaure Kalkerde wird abgewaschen und auf Weinsäure verarbeitet. Aus 3 Th. rohem Weinstein gewinnt man 2 Th. reiner Säure. Statt der schwefelsauren Kalkerde kann man auch Chlorbaryum anwenden, in welchem Falle weinsaure Baryterde als Niederschlag erhalten wird. Die fabrikmässige Darstellung weicht wenig von diesen angegebenen Bereitungsmethoden ab.

Eigenschaften. Die officinelle krystallisirte Weinsäure bildet durchsichtige farblose geruchlose, sehr sauer schmeckende trockne prismatische oder tafelförmige Krystalle oder Krystallkrusten, welche sich an der Luft nicht verändern. Sie sind in $1\frac{1}{2}$ Theil kaltem und $\frac{1}{2}$ Th. heissem Wasser, sowie auch in 3 Th. Weingeist löslich.

Das spec. Gew. der Weinsäurekrystalle ist 1,75. Gelind erwärmt werden dieselben polarelektrisch, wie der Turmalin. In den Auflösungen der Kalisalze erzeugt die Weinsäure weisse krystallinische Niederschläge von saurem weinsaurem Kali (Weinstein). Die wässrige Lösung schimmelt mit der Zeit unter Essigsäurebildung.

Die Weinsäure erhält die Formel $C^4H^2O^5$. Das Symbol ist $\bar{T}$; die Aeq. Zahl 66. Die krystallisirte Säure ist das Hydrat, $\bar{T} + HO$. Aeq. Zahl desselben ist 75.

Einige Chemiker betrachten die Weinsäure als eine 2basische Säure. In diesem Falle verdoppelt sich ihre Aequivalentzahl, $C^8H^4O^{10} = 132$. Die krystallisirte Säure erhält alsdann die Formel $C^8H^4O^{10} + 2HO = 150$. Wird hiernach nur 1 Aeq. des Hydratwassers durch 1 Aeq. Base ersetzt, so entstehen die sauren Salze z. B. der Weinstein, sind dagegen beide Aeq. Hydratwasser durch gleichviel Aeq. Base ersetzt, so entstehen die sogenannten neutralen Salze z. B. *Kali tartaricum*, *Natro-Kali tartaricum*.

Die Weinsteinsäure wird auch als das Oxyd eines Radikals, des Tartryls C^4H^2 oder C^8H^4 , betrachtet, daher sie den wissenschaftlichen Namen Tartrylsäure erhalten hat.

Wird sie im Oelbade bis 130° erhitzt, so verliert sie ihr Hydratwasser. Sie hat alsdann andere Eigenschaften und äussert keine Verwandtschaft zu den Basen. In Berührung mit Wasser geht sie jedoch wieder in das Säurehydrat über. Dieses Anhydrid scheint mit dem Säurehydrat sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden zu können, welche Verbindungen sich durch besondere Eigenschaften charakterisiren.

Das Pulvern der Weinsäurekrystalle wird im steinernen oder porcellanenen Mörser vorgenommen. Im eisernen Mörser nimmt sie gar zu leicht ein schmutziges Aussehn an. Die

Krystalle sind sehr hart und ihre Pulverung daher sehr schwierig. Um diese Arbeit leichter zu machen, übergiesst man die Krystalle in einem porcellanen, im Wasserbade stehenden Kessel mit $\frac{1}{2}$ Th. kochendem destill. Wasser und dampft unter Umrühren die Lösung zur Trockne ein. Man erhält auf diese Weise eine krümlige krystallinische Masse, welche, nachdem sie im Wasserbade vollständig ausgetrocknet ist, sich sehr leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lässt. Während dieser Behandlung hat man sie sorgfältig vor Staub zu bewahren.

Anwendung. In therapeutischer Beziehung wird die Weinsäure wie die Citronensäure angewendet, besonders aber ist sie ein gewöhnlicher Bestandtheil der Brausepulver. Aeusserlich soll sie in Strümpfe gestreut gegen übelriechende Fusschweisse nützlich sein. Technische Anwendung findet die Weinsäure besonders in der Färberei und Kattundruckerei.

Prüfung. Die häufigste Verunreinigung ist Schwefelsäure, welche auch die Ursache ist, wenn die Weinsäure an der Luft feucht wird. Man löst die Säure in der zehnfachen Menge Wasser, setzt etwas Salpetersäure dazu und prüft mit Chlorbaryum. Eine weisse Trübung zeigt Schwefelsäure an. Verunreinigungen mit Kupfer und Blei verrathen sich durch eine farbige Reaktion auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zur wässrigen Lösung. Die Lösung der Weinsäure in 3 Th. destill. Wasser soll völlig klar und ungefärbt sein und auch keinen Niederschlag fallen lassen, wenn man ein doppeltes Volum alkoholisirten Weingeist hinzusetzt (weinsäure Kalkerde, Gyps, zweifach schwefelsaures Kali). Diese fixen Substanzen bleiben bei der Einäscherung einer Probe auf dem Platinblech zurück.

Acidum valerianicum.

$C^{10}H^9O^3, HO + 2HO$. Acidum valerianicum. Baldrianjäure.
Valerianjäure.

Ph. Hann. Zwanzig Theile zerschnittene Baldrianwurzel werden mit einhundertzwanzig Th. Wasser übergossen und, nachdem sechzig Th. abdestillirt sind, wiederum mit sechzig Th. Wasser übergossen. Man destillirt zum zweiten Male sechzig Th. ab. Das Destillat sättigt man, nachdem man das aufschwimmende flüchtige Oel entfernt hat, mit krystallisirtem kohlensaurem Natron und verdampft die Flüssigkeit in einem kupfernen oder eisernen Kessel, zuletzt bei gelinder Wärme, zur Trockne.

Fünf Th. des trocknen Salzes werden in fünf Th. Wasser gelöst und in einer Retorte mit einem Gemisch aus vier Th. konc. Schwefelsäure und acht Th. Wasser aus dem Sandbade bis zur Trockne destillirt. Das Destillat besteht

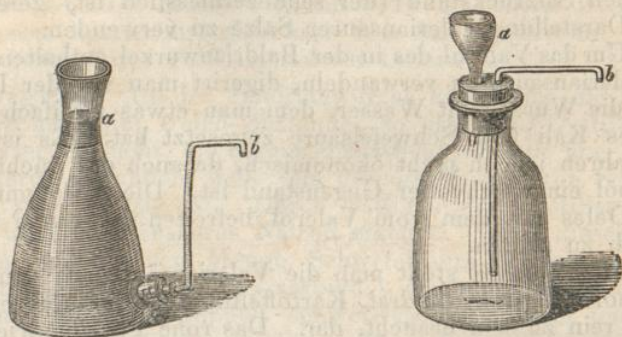
aus zwei Schichten, einer wässerigen und einer darauf schwimmenden ölähnlichen. Die letztere ist Valeriansäure, die man durch einen Trichter trennt und in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt. Die wässrige Flüssigkeit ist eine Auflösung von Valeriansäure in Wasser, die zur Darstellung valeriansaurer Salze verwendet werden kann. Aus 240 Th. Baldrianwurzel giebt es 2—3 Th. Ausbeute. Dosis 2—10 Tropfen.

Die Valeriansäure ist neben ätherischem Oele ein hauptsächlichster Bestandtheil der Baldrianwurzel, auch ist sie im Baldriankraute, in der Angelikawurzel, in der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum*, in den Beeren von *Viburnum Opulus*, in der *Asa foetida* etc. nachgewiesen. An Glyceryloxyd gebunden findet sie sich ferner im Fette der Delphine, Seehunde und einiger Fische, in welcher Verbindung man sie früher als Phocensäure bezeichnete. Sie entsteht bei Oxydation des Valeraldehyds, des Amylalkohols und des Valerols, auch entsteht sie aus dem Amylalkohol in Berührung mit Platinschwarz, wie die Essigsäure aus dem Weingeist. Ausserdem erzeugt sie sich bei Fäulniss und Oxydation von Proteinsubstanzen. Der Geruch des fauligen Käses rührt zum Theil von Valeriansäure her. Beim Schmelzen des Indigos und des *Lycopodium* mit Kalihydrat wird auch Valeriansäure gebildet.

Die Valeriansäure wird entweder aus der Baldrianwurzel ausgeschieden oder aus dem Kartoffelfuselöl mit Vortheil dargestellt. Die Darstellung aus der Baldrianwurzel ist nur dann lohnend, wenn man die Gewinnung des flüchtigen Baldrianöls damit verbindet. Da mit dieser Darstellung auch der Arbeitsraum mit dem nichts weniger denn angenehmen Baldriangeruch angefüllt wird, so müssen alle Substanzen fern gehalten werden, die diesen Geruch an sich ziehen können.

Das Aufgiessen einer so grossen Menge Wassers auf die Baldrianwurzel nach oben angegebener Vorschrift und das wiederholte Destilliren ist deshalb nöthig, weil die Valeriansäure sehr wenig in Wasser löslich ist und einen den Kochpunkt des Wassers weit übersteigenden Siedepunkt (174° C.) hat. Vortheilhaft ist es übrigens dem zuerst auf die Wurzeln aufgegossenen Wasser $\frac{1}{4}$ Proc. Schwefelsäure zuzusetzen und dann auch die Destillation so einzurichten, dass man sie durch hingleitenden gespannten Wasserdampf bewerkstelligen kann. Das überdestillirende valeriansäurehaltige Wasser ist zugleich von dem ätherischen Oele der Baldrianwurzel begleitet. Um dieses zu sammeln wird eine sogenannte Florentiner Flasche als Vorlage benutzt. Diese ist eine Flasche mit etwas langem Halse, in Form einer Wasserkaraffe, welche in der Nähe ihres Bodens einen Tubus hat, in welchen mittelst eines Korkes die an beiden Seiten offene Röhre *b* eingesetzt ist. Während das Destillat in die Oeffnung *a* einfliesst und das ätherische Bal-

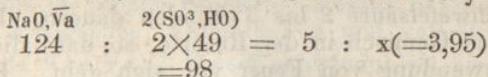
drianöl, welches leichter als Wasser ist, auf der Oberfläche des vorhandenen Wassers absetzt, fließt dieses letztere aus der Röhre in ein untergestelltes Gefäß. Ist eine Florentiner Flasche nicht zur Hand, so wird sie durch ein Glasgefäß, in das



Mit Destillat gefüllte Florentiner Flasche.

Ersatz einer Florentiner Flasche.

man fest einen Kork mit Trichter und Glasrohr, wie in vorstehender Abbildung angegeben ist, einsetzt, ersetzt werden. Das im Trichter *a* sich sammelnde Oel lässt sich mit der Seite 158 beschriebenen Saugflasche abheben. Das Einkochen des mit Natroncarbonat neutralisirten Wassers kann in einem eisernen, kupfernen oder verzinnnten Kessel geschehen. Das Austrocknen des valeriansauren Natrons geschieht alsdann im Sandbade, nachdem man das erhärtete Salz zu Pulver zerrieben hat. Das Salz völlig wasserfrei zu machen, ist nicht nothwendig. Wollte man dies bezwecken, so müsste man es bis zum Schmelzen (bis 140° C.) erhitzen. Die Valeriansäure wird durch Schwefelsäure aus dem valeriansauren Natron abgeschieden. Auf 5 Th. des trocknen Salzes sind 4 Th. Schwefelsäurehydrat nöthig



um zweifach schwefelsaures Natron zu erzeugen. Nimmt man nur soviel Schwefelsäure, dass einfach schwefelsaures Natron gebildet wird, so geht die Destillation unter Stossen und Spritzen der kochenden Destillationsmasse vor sich, wie wir dies im ähnlichen Falle bei der Bereitung von *Acidum aceticum dilutum* kennen gelernt haben und die Abscheidung der Valeriansäure würde auch nicht vollständig werden. Die Valeriansäure sondert sich nach dem Schwefelsäurezusatz als ein braunes auf der Mischung schwimmendes Oel ab. Als Destillationsapparat eignet sich ein solcher wie er zur Bereitung von *Acidum aceticum dilutum* angegeben ist. Das Destillat bildet zwei Schichten. Die obere ölähnliche ist die officinelle Valeriansäure, das

dreifache oder das zweite Hydrat, $C^{10}H^9O^3.HO + 2HO$. Man scheidet es entweder mittelst eines Scheidetrichters (vergl. S. 154) oder mit einer Saugflasche. Ausbeute durchschnittlich 1 Proc. der Wurzelmenge. Die wässrige Flüssigkeit neutralisirt man mit reinem kohlensauren Natron und trocknet die Lösung ein, um den Salzlückstand (der sehr zerfließlich ist) gelegentlich zur Darstellung valeriansaurer Salze zu verwenden.

Um das Valerol des in der Baldrianwurzel enthaltenen Oels in Valeriansäure zu verwandeln, digerirt man vor der Destillation die Wurzel mit Wasser, dem man etwas zweifach chromsaures Kali und Schwefelsäure zugesetzt hat. Es ist dieses Verfahren jedoch nicht ökonomisch, da auch das flüchtige Baldrianöl ein werthvoller Gegenstand ist. Die Verdünnung dieses Oeles mit dem vom Valerol befreiten ist einem Betrage gleich zu achten.

Mit Vortheil stellt man die Valeriansäure aus dem Amylalkohol (Amyloxydhydrat, Kartoffelfuselöl), der übrigens nicht ganz rein zu sein braucht, dar. Das rohe Fuselöl, wie man es aus den Spiritusfabriken bezieht, schüttelt man einige Male mit einer dünnen kohlensauren Natronlösung, sondert es ab und rektificirt es aus einer Retorte im Sandbade, wobei man das zuerst übergehende Zehntel oder Achtel als wässerigen unreinen Amylalkohol bei Seite stellt. Eine tubulirte Retorte wird zu $\frac{1}{3}$ mit 4 Th. Wasser und 5 Th. saurem chromsauren Kali in ganzen Stücken angefüllt, in ein Sandbad gelegt, ohne Luthirung eine Vorlage angelegt und durch den Tubus eine oberhalb trichterförmig erweiterte Glasröhre eingepasst, so dass deren unteres Ende $\frac{1}{2}$ Zoll tief in das Wasser reicht. Durch diese Glasröhre wird nun ein erkaltetes Gemisch aus 1 Th. gereinigtem Kartoffelfuselöl und 4 Th. konc. Schwefelsäure in sehr kleinen Portionen (anfangs nur drachmenweise, später zu 2 Drachmen) eingetragen. Hat man 50 Drachm. Fuselöl in Arbeit genommen, so würde das Eingiessen der Mischung desselben mit Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden dauern. Hierbei erwärmt sich das Gemisch in der Retorte, so dass die Destillation ohne Anwendung von Feuer vor sich geht. Erst nachdem der letzte Rest der Fuselölmischung eingegossen ist, wird Feuer untergelegt. Sobald 4 Th. übergegangen sind, lässt man halb erkalten, leert die Vorlage, legt sie aber sogleich wieder an und giesst durch den Tubus ein noch warmes Gemisch aus 4 Th. konc. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser. Die Destillation wird durch Feuerung wieder in Gang gebracht und dann 6 Th. übergezogen. Beide Destillate werden gemischt und mit kohlensaurem Natron gesättigt, der aber hierbei sich als leichtere Schicht abscheidende valeriansaure Amyläther (bekannt durch seinen angenehmen Aepfelgeruch) wird abgesondert, durch Erhitzen im Wasserbade (in einer Retorte) von dem bei 97° siedendem Valeraldehyd befreit und dann mit Wasser abgewa-

sehen und aufbewahrt. Mit dem gewonnenen valeriansauren Natron wird, wie oben angegeben ist, weiter verfahren. Während der Destillation muss die Vorlage durch kaltes Wasser kühl gehalten werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des angewendeten Fuselöls. Die als Nebenprodukt abfallende Chromalaun-haltige Masse wird mit 2 Th. gesiebttem Bleioxyd und Wasser digerirt und giebt nach dem Auswaschen mit Wasser ein brauchbares Farbmateriale für Oelanstriche.

Vorgang. In der Baldrianwurzel findet sich die Valeriansäure meist im freien Zustande, so dass eine Destillation mit Wasser hinreicht, sie daraus abzuscheiden, theils aber auch an Kalkerde gebunden, daher ein geringer Zusatz von Schwefelsäure zweckmässig ist. Durch Sättigen des Destillats mit Natron wird valeriansaures Natron erzeugt. Wird dieses mit der oben angegebenen Menge Schwefelsäure übergossen der Destillation unterworfen, so verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Natron zu doppelt schwefelsaurem Natron und die flüchtige Valeriansäure geht über. Wird Kartoffelfuselöl oxydirt, so zerfällt dasselbe in Valeriansäure und Wasser.

1 Aeq. Kartoffelfuselöl oder Amyloxydhydrat $=C^{10}H^{11}O + HO$ und 4 Aeq. Sauerstoff $=4O$ geben 1 Aeq. Baldriansäure $=C^{10}H^9O^3$ und 3 Aeq. Wasser $=3HO$. Den Sauerstoff hierzu liefert das zweifach chromsaure Kali, welches durch die Einwirkung der Schwefelsäure in schwefelsaures Kali und schwefelsaures Chromoxyd (also Chromalaun) umgewandelt wird, indem 2 Aeq. Chromsäure ($2CrO^3$) Sauerstoff an das Fuselöl abgeben und zu Chromoxyd (Cr^2O^3) werden. Weil dieser Process mit Heftigkeit vor sich geht, so muss man, um ein Uebersteigen der Flüssigkeit oder wohl gar ein Zersprengen der Retorte durch die dabei freiwerdende Wärme zu verhüten, die Schwefelsäuremischung nur allmählig dem 2fach chromsauren Kali zumischen. Derselbe Grund erfordert die Anwendung des Chromsalzes in ganzen Stücken. Ausser Baldriansäure bilden sich noch Essigsäure, Valeraldehyd und valeriansaurer Amyl-äther ($C^{10}H^{11}O + \bar{V}a$). Dieser schwimmt als eine dünne ölige Schicht auf dem ersten Destillat. Der nach Abscheidung der Valeriansäure zurückbleibende wässrige Theil enthält Essigsäure und etwas Baldriansäure.

Eigenschaften der officinellen Baldriansäure. Diese ist eine farblose, einem ätherischen Oele ähnliche Flüssigkeit von durchdringend käseartigem, zugleich an Baldrian erinnerndem Geruch und ähnlichem sauren scharfen widrigen Geschmack. Ihr spec. Gew. ist ungefähr 0,95. Sie ist in 30 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich und lässt sich in jedem Verhältnisse mit Weingeist und Aether mischen. Sie ist das dreifache oder zweite Hydrat der Baldriansäure $=\bar{V}a + 3HO = C^{10}H^9O^3.HO + 2HO$ und siedet bei 132° . Wird dieses Hydrat destillirt, so geht zuerst das Wasser mit etwas Baldriansäure trübe über und bei 175° folgt das einfache Hydrat in klaren Tropfen. Dieses erfordert 30 Th. Wasser zur Lösung.

Die Salze schmecken zum Theil süß, riechen mehr oder weniger nach Valeriansäure, fühlen sich fettig an und sind mehr oder weniger in Wasser löslich.

Anwendung. Die Valeriansäure wird hauptsächlich zur Darstellung valeriansaurer Salze gebraucht. Nur selten findet sie zu 3–10 Tropfen pro dosi in Verbindung und verdünnt mit Weingeist, weingeistigen Tropfen in Stelle der Baldrianwurzel therapeutische Anwendung.

Verunreinigungen und Auffindung derselben. Chlorwasserstoff, herrührend von einer Rektifikation über Chlorcalcium, Schwefelsäure, metallische Unreinigkeiten werden in derselben Art, wie bei der Essigsäure angegeben ist, gefunden. Behufs der Prüfung mit Reagentien wird die Säure in Wasser gelöst.

In gut verschlossenen, mit Glaspfropfen versehenen Flaschen wird die Baldriansäure aufbewahrt.

Aconitinum.

$C^{60}H^{17}NO^{14} = \overset{*}{A}c$. Aconitinum. Aconitina. Aconitin.

Ph. Hann. Das frische Kraut von *Aconitum Napellus* wird fein zerstampft und ausgepresst, der Pressrückstand mit Wasser zu einem Brei gestossen, gepresst und diese Operation noch einmal wiederholt. Durch Aufkochen, Absetzen und Koliren wird das Einweiss entfernt, dann Aetzkalk bis zur alkalischen Reaktion hinzugesetzt und die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Man trennt den Aether und wiederholt das Ausziehen mit Aether einige Male. Der Aether wird im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit etwas Wasser und verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Nach dem Filtriren fällt man das Aconitin durch kohlsaures Kali, sammelt auf einem Filter und trocknet in gelinder Wärme. Dosis $\frac{1}{50} - \frac{1}{16}$ Gran.

Das Aconitin wurde 1833 von Geiger und Hesse zuerst dargestellt. Es findet sich mit Pflanzensäuren verbunden in verschiedenen *Aconitum*arten.

Alle Species der Gattung *Aconitum*, die einen scharfen Geschmack haben, können als Material zur Darstellung des Aconitins gebraucht werden, können auch für diesen Zweck zu jeder Zeit des Sommers gesammelt sein. Die Wurzelknollen sind übrigens sehr reich an Aconitin. Der Gehalt des frischen Krautes an Aconitin ist sehr verschieden, man kann aber 0,15–0,20 Proc. annehmen, doch lohnt die Darstellung nur dann, wenn man sich eben die Aconitpflanzen billig beschaffen kann, oder wenn man altes trocknes Aconitkraut noch verwerthen will. Dieses giebt immer noch 0,3–0,5 Proc. Aconitin aus.

Zur Darstellung des Aconitins hat man mehrere Vorschriften. Die von der *Ph. Hann.* gegebene ist insofern eine unvoll-

kommene, als der Aether beim Schütteln der akonitinhaltigen Flüssigkeit nicht die ganze Menge des Aconitins aufnimmt und dieses auch sehr gefärbt gewonnen wird. Der durch Aufkochen, Absetzenlassen und Koliren (besser Abpressen) vom Eiweiss befreite Pflanzensaft ist nothwendig im Wasserbade auf den dritten Theil seines Volums einzuengen, das mit kohlen-saurem Kali gefällte Aconitin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu lösen und mit Ammon nochmals zu fällen, um das Präparat nicht nur reiner, sondern auch völlig frei von Nape-lin, einem geschwisterlichen Alkaloid des Aconitins, zu gewin-nen. Das Napellin ist von *Hübschmann* entdeckt, nach *Schroff* soll es aber in der Wirkung dem Aconitin gleich sein.

Das meiste Aconitin des Handels wird in England aus einer ostindischen Drogue, den Wurzelknollen von *Aconitum ferox* Wall. dargestellt. Diese Dro-gue kommt in zwei verschiedenen Arten in den Handel und zwar innen von hornartiger harter Struktur und bedeutender spec. Schwere, die andere Sorte von geringerer Schwere, im Inneren von kreidigem Aussehen und lockerer Struktur, so dass sie sich pulvern lässt. Diese letztere Sorte enthält 1,25—1,5 Proc. Ako-nitin, die erstere dagegen nur 0,7—0,9 Proc. Wahrscheinlich stammen beide Sorten von jenem *Aconitum ferox* und sind nur zu verschiedenen Zeiten einge-sammelt. Die Darstellung des Aconitins aus diesen Wurzelknollen geschieht auf folgende Weise. Die grobepulverten Knollen (100 Th.) werden in einer Destil-lirblase mit (500 Th.) höchstrectif. Weingeist 4—6 Stunden digerirt, der Wein-geist durch Koliren getrennt, diese Digestion des Rückstandes wird mit gleichen Mengen Weingeist noch zweimal wiederholt und zuletzt das Wurzelpulver ausge-presst. Die Tinkturen werden gemischt, filtrirt und, nachdem der Weingeist ab-destillirt ist, im Wasserbade bis zur dünnen Syrupkonsistenz gebracht. Diesen dickflüssigen Rückstand vermischt man nun mit einem doppelten Volum Wasser, welches mit ($\frac{1}{4}$ Th.) Schwefelsäure angesäuert ist. Unter Umschütteln lässt man eine Stunde stehen und filtrirt, das Filtrum mit etwas Wasser nachspülend. Das Filtrat wird nun wieder im Wasserbade bis zur dünnen Syrupkonsistenz gebracht, in eine Flasche gegeben, die damit zu $\frac{1}{3}$ gefüllt ist, und nach dem völligen Erkalten mit einem Ueberschuss Aetzammonflüssigkeit versetzt und damit durchschüt-telt. Der dadurch entstandenen weissen Masse wird nun ein gleiches Volum Aether zugesetzt und nach dichtem Verschluss der Flasche mit einem Korkе an-haltend und kräftig geschüttelt. Man lässt hierauf absetzen, dekantirt die Aether-schicht und giesst dann wieder eine ähnliche Menge Aether auf, schüttelt um etc. Das Behandeln der Masse mit Aether geschieht 3—4 Mal. Von den Aetheraus-zügen destillirt man den Aether ab, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwas-serstoffsäure, fällt das Aconitin noch einmal durch überschüssiges Aetzammon, sammelt den Niederschlag in einem Filter, wäscht denselben mit kaltem Wasser aus, trocknet ihn an einem Orte von höchstens 30° C., löst ihn noch einmal in der kleinsten Menge Aether und überlässt die Lösung an einem lauwarmen Orte der freiwilligen Verdunstung.

Dies Verfahren der Darstellung hat folgende Erklärung. Das Aconitin befindet sich in den Knollen wahrscheinlich als akonitsaures Aconitin, das in Weingeist leicht löslich ist. Wird von den Tinkturen der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit Wasser verdünnt, so werden die im Wasser unlöslichen Harze und harzähnlichen Substanzen ausgeschieden und können durch Filtration beseitigt werden. Der Zusatz von Schwefelsäure zu jenem Wasser hat den Zweck das Aconitin aus seiner pflanzensauren Verbindung aufzunehmen und in der Form von schwefelsaurem Aconitin in dem Wasser in Lösung zu erhalten. Das Am-mon nimmt die Akonitsäure auf und entzieht dem schwefelsauren Aconitin die Schwefelsäure, damit schwefelsaures Ammon bildend. Das in kaltem Wasser un-lösliche Aconitin scheidet sich als Niederschlag ab. Wird dieses Gemisch mit Aether geschüttelt, so löst letzter das Aconitin, und lässt das schwefelsaure Am-

mon, aconitsaures Ammon und Extraktivstoff unberührt. Die nochmalige Lösung und Fällung des Aconitins hat den Zweck, dasselbe zu reinigen und von Napeolin, das von Ammon unvollständig gefällt wird, zu reinigen.

Bei der Darstellungsweise des Aconitins nach der Vorschrift der *Ph. Hann.* wird durch den Kalkzusatz das Aconitin abgeschieden und dieses durch den Aether aus der Mischung ausgezogen. Das nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Alkaloid wird in schwefelsaures Salz verwandelt und daraus durch kohlensaures Kali wieder abgeschieden.

Eigenschaften. Das aus der ätherischen (und weingeistigen) Lösung gewonnene Aconitin bildet eine amorphe durchscheinende glasähnliche weissliche oder licht gelbliche Substanz ähnlich einem guten Gummi Arabicum. Aus der wässrigen Lösung gefällt und getrocknet bildet es ein krümliches, mehr oder weniger weissgelbliches scheinbar krystallinisches Pulver. Es ist in ungefähr 200 Th. kaltem und 50 Th. heissem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether und in Chloroform löslich. Es ist luftbeständig, geruchlos, aber von äusserst bitterem, hintennach scharfem kratzenden Geschmack. Bei 80° C. schmilzt es, bei 120° bräunt es sich und wird bei höherer Temperatur vollständig zersetzt, ohne beim Glühen einen Rückstand zu hinterlassen. Es wirkt sehr giftig und erweitert die Pupille. Von konc. Schwefelsäure wird es gelb, dann violett gefärbt.

Das Aconitin ist ein Alkaloid von der Zusammensetzung $C^{60}H^{17}NO^{14}$ (nach *Planta*). Das symbolische Zeichen ist Ac . Das Aconitin reagirt alkalisch und giebt mit den Säuren schwierig oder nicht krystallisirbare Salze. Aus seiner Salzlösung wird es durch Kali, Natron, Ammon, kohlensaures Kali flockig und weiss ausgeschieden. Durch kohlensaures Ammon, zweifach kohlensaures Natron, phosphorsaures Natron und Platinchlorid wird es nicht gefällt. Goldchlorid giebt damit einen dichten gelblich weissen, in Chlorwasserstoffsäure kaum merklich löslichen Niederschlag, Jodtinktur einen kermesbraunen, Gerbsäure einen schwer löslichen Niederschlag.

Anwendung. Das Aconitin vereint in sich die narkotische Wirkung des Aconits in intensiver Form ohne die Wirkung des flüchtigen Acre der Pflanze. Es ist ein intensives Gift und erfordert bei der innerlichen Anwendung die grösste Vorsicht. Dosis $\frac{1}{50}$ Gran, allmählig steigend bis zu $\frac{1}{25}$ Gran gegen Rheumatismus und rheumatische Neuralgien. Die Dosis von $\frac{1}{16}$ Gran, welche *Ph. Hann.* angiebt, ist schon eine *periculosa*. Rathsamer ist die äusserliche Anwendung als ein lokales Anodynum in weingeistiger Lösung oder in Salben und Linimenten (1 Aconitin auf 50–100 Weingeist, Fett, Salbe).

Aufbewahrung. Das Aconitin gehört zu den direkten Giften und wird in einem verschlossenen Schranke aufbewahrt.

Prüfung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt das Aconitin zuerst, die aufsteigenden Dämpfe entzünden sich und die bleibende Kohle verbrennt ohne allen Rückstand. Die mit Hilfe von etwas Chlorwasserstoffsäure bewirkte wässrige Lösung darf durch Lösungen des kohlensauren Ammon und zweifach kohlensauren Natrons, sowie auch durch Platinchlorid

nicht gefällt werden. Beim Uebergiessen mit konc. reiner Schwefelsäure darf es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder doch nur schwach gelblich färben.

Adeps suillus.

Adeps. Axungia Porci. Axungia porcina. Schweineschmalz.

Ph. Bor., Hass. Nur das gut ausgewaschene Schweineschmalz darf angewendet werden.

Ph. Hann. Das Bauchfett des Schweines wird von der zähen Haut befreit, einige Male mit Wasser abgewaschen, zerschnitten, bei gelinder Wärme in einem zinnernen Kessel ausgeschmolzen, durch Leinwand kolirt und in Steintöpfen aufbewahrt.

Sus Scrofa L. Schwein.

Säugethiere (Mammalia). Ord. Dickhäuter (Pachydermata).

Das Schweineschmalz wird jetzt in Schweinsblasen oder in hölzerne Fässer gefüllt in bedeutenden Massen in den Handel gebracht. Vorzuziehen ist das in Blasen gefüllte, das sich in dieser Verpackung auch besser und länger aufbewahren lässt. Das aus Amerika zu uns gebrachte Fett ist gewöhnlich von zu weicher Konsistenz. Da das Schweinefett des Handels häufig nicht von der gehörigen Güte ist, ja sogar mit verschiedenen Substanzen verfälscht angetroffen wird, so ist die Ausschmelzung im pharmaceutischen Laboratorium der sicherste Weg in den Besitz eines guten Schweineschmalzes zu gelangen.

Das Schwein (*Sus Scrofa domesticus*) hat hinsichtlich der Konsistenz zweierlei Fett. Das eine, Speck genannt, liegt unmittelbar unter der Haut und ist oleinreicher und daher weicher als das andere in der Bauchhöhle, in der Nähe der Rippen und Nieren in dicken Schichten abgelagerte, welches im gewöhnlichen Leben mit dem Namen Schmer (Lieser, Lendenfett) unterschieden wird. Dieses letztere Fett liefert das officinelle Schweineschmalz. Das Schmer besteht aus häutigen Zellen, welche das reine Fett einschliessen und behufs der Ausschmelzung des Fettes zerrissen werden müssen. Daher schneidet man das Fett vor dem Schmelzen in kleine Würfel. Durch Abwaschen mit Wasser wird es dann von etwa anhängendem Blute und Schleim sorgfältig befreit und in zinnernen oder verzinneten, besser in porcellanen Gefässen im Dampfbade (also bei 100° C.) geschmolzen. Wenn ein Dampfbad nicht zu Gebote steht, so kann man auch die Schmelzung mit Vorsicht über einem sehr gelinden Kohlenfeuer und unter Umrühren bewerkstelligen. Das Fett ist ein schlechter Wärmeleiter und nimmt in Berührung mit der Metallfläche des Gefässes sehr leicht einen hohen Hitzgrad und damit einen eigenthümlichen Fett- oder Bratengeruch an; um eine starke Erhitzung zu vermeiden setzen

einige Pharmaceuten eine grosse Quantität Wasser zu. Das Wasser scheint jedoch der Haltbarkeit des Schmalzes nicht dienlich zu sein. Es ist besser, den Wasserzusatz zu unterlassen, will man das Schmalz auf längere Zeit aufbewahren. Weil die Fette, also auch das Schmalz, sehr leicht in Berührung mit Kupfer von diesem Metall auflösen, so vermeidet man das Schmelzen in unverzinnnten kupfernen Gefässen. Nachdem das Fett geschmolzen, wird es durch einen feinflöcherigen Durchschlag von Weissblech oder ein leinenes (nicht dicht gewebtes) Tuch gegossen und der Rückstand, die Grieben, nochmals in höherer Temperatur ausgeschmolzen, um dann das durch Pressen abgesonderte Fett zu schlechteren Salben, wie *Ungt. contr. Pedicul. etc.* zu benutzen.

Das Schmer, welches zur Bereitung des officinellen Schmalzes verwendet werden soll, muss frisch sein. Man bestellt dasselbe bei den Fleischern mit der Bedingung, dass es nicht gesalzen werde, denn um es vor dem Verderben zu schützen, wird es gewöhnlich von diesen sogleich mit Salz durchstreut. Das Salz ist sehr schwierig daraus auszuwaschen, so dass ein gesalzenes Schmer nicht zur Bereitung des officinellen Schmalzes verwendet werden kann. Das Salz entdeckt man sehr leicht, wenn man die Fettschichten des Schmer auseinanderlegt und durch Tasten die härteren Salzkörner von den weichen Fethäuten zu unterscheiden sucht oder indem man die zwischen dem Schmer sitzende Feuchtigkeit kostet.

Die Jahreszeit ist von wesentlichem Einflusse auf die Konsistenz des Schmer. Dieses giebt im Winter und Frühjahr das konsistenteste Fett aus, wesshalb man sich auch in dieser Zeit mit dem nöthigen Vorrath für das Jahr versieht. Auch die Fütterung und der Gesundheitszustand des Schweines ist nicht ohne Einfluss auf die Konsistenz des Fettes, so dass man auch in der kalten Jahreszeit mitunter ein weiches schmieriges Fett findet. Dieses Fett wird weit schneller ranzig. Das Schmalz von finnigen Schweinen ist gleichfalls weniger haltbar und dasjenige ausschliesslich mit Eicheln gemästeter Schweine ist immer etwas gelblich. Das Schmer junger Schweine giebt die grösste Ausbeute und das beste Schmalz in Rücksicht auf Konsistenz und gutes Aussehen.

Eigenschaften des officinellen Schmalzes. Es ist eine weisse geruchlose fette Substanz von süsslich fettem Geschmack und bei mittlerer Temperatur von Müsskonsistenz, zwischen den Fingern gerieben zerfliessend. Der Schmelzpunkt ist ungefähr bei 30°. In Aether, wasserfreiem Weingeist und vielen ätherischen Oelen ist es grössten Theils löslich. Das spec. Gew. 0,930 bis 0,940. Mit der Luft in Berührung und besonders unter gleichzeitiger Einwirkung des Lichts wird es unter Sauerstoffaufnahme ranzig, indem es einen scharfen widerlichen Geruch und kratzenden Geschmack annimmt. Weder

das in zu hoher Temperatur ausgeschmolzene, noch das ranzige Fett eignet sich zum Arzneigebrauch. Vermischt mit alkalischen Basen wird die Rancidität beschleunigt, daher die Methode, dem Schmalze zu seiner Konservation etwas dünne kohlen saure Kalilösung zuzumischen, sehr verwerflich ist. Die Rancidität durch Schütteln des geschmolzenen Schmalzes mit Wasser zu beseitigen, ist eine vergebliche Mühe.

Das Schweineschmalz besteht hauptsächlich aus Margarin, das als ein Gemisch von Stearin mit Palmitin angesehen wird, und Olein, und enthält keinen Stickstoff.

Aufbewahrung des Schmalzes. Obgleich es eine sehr alte Erfahrung ist, dass das Schmalz unter Einfluss der Luft und auch des Lichtes ranzig wird, so ist es nichts Ungewöhnliches, dasselbe gegen den Lufteinfluss in den Vorrathsräumen des Apothekers am wenigsten geschützt zu finden. Die Aufbewahrung in steinzeugnem oder thönernem Geschirr ist der Haltbarkeit des Fettes am schädlichsten, weil diese Gefässe in ihre poröse Masse trotz der besten Glasur Fett aufsaugen, welches ein stehendes Material bleibt, die Rancidität auf jede eingefüllte frische Fettquantität zu übertragen. Solche Gefässe können noch so gut gereinigt und ausgekocht werden, sie schwitzen erhitzt immer Fett aus. Dergleichen von Fett durchdrungene Standgefässe werden an feuchten Standorten auch schimmelig. Die *Ph. Hann.* schreibt zwar die Aufbewahrung in Steintöpfen vor, doch glaube ich nicht dass ihre Verfasser einen triftigen Grund für die bessere Haltbarkeit des Schmalzes in diesen Töpfen vorführen können. Die geeignetsten Gefässe sind porcellanene. Um sich im Winter für das ganze Jahr oder für mehrere Jahre ein vorzügliches geruchloses Fett aufzubewahren, nimmt man reine, völlig trockne Flaschen (Brunnenflaschen) und füllt sie mit dem frischen im Wasserbade ohne Wasserzusatz ausgeschmolzenen fast erkalteten aber noch flüssigen Fette bis an den Hals, verstopft sie bestens mit einem trocknen Korke und tecktirt mit dichtem Papier. Nach vielen Jahren wird man das Fett in diesen Flaschen in vorzüglicher Beschaffenheit finden. Zum Gebrauch stellt man die Flaschen in warmes Wasser oder auf den Dampfapparat, bis der Inhalt geschmolzen ist. Den Keller oder einen anderen dunklen und kühlen Ort wählt man zum Aufbewahrungsort.

Mischungen aus weissem Wachs und Fett werden sehr schnell ranzig, mit gelbem Wachs weniger, am wenigsten aber Mischungen aus Fett und dem Cacaoöl. Geschmolzene Mischungen aus Wachs und Fett müssen bis zum Erkalten gerührt oder agitirt werden, denn die in der Ruhe erstarrte Mischung hat eine härtere Konsistenz und lässt sich schwierig zu einer gleichmässigen Mischung zerreiben. Wenn in einer Salbe unzerriebene Theile zwischen den zerriebenen sich finden, so sagt man: die Salbe ist stückig. Auch geschmolzene

Mischungen aus Stearin und Fett müssen ebenso behandelt werden, weil sich im anderen Falle das Stearin körnig absondert. $\frac{1}{5}$ neutrale wässrige Flüssigkeit lässt sich durch Agitiren dem durch Wärme erweichten Fette untermischen; durchschnittlich auch $\frac{1}{6}$ weingeistige Flüssigkeit, ohne dass ein Ausscheiden derselben zu gewärtigen ist. Zu Salben, welchen Jodkalium, Quecksilberoxyd, Bleiessig beigemischt wird, besonders aber zu Augensalben muss stets ein Fett von bester Qualität verwendet werden.

Prüfung. Die Prüfung des Schmalzes, welches man durch den Handel bezieht, auf Reinheit und Verfälschungen ist eine Nothwendigkeit geworden. Man schmilzt einige Drachmen des Fettes in einem Probirgläschen und lässt an einem warmen Orte eine halbe Stunde stehen. Eine zu grosse Menge Wasser scheidet sich ab. Dieselbe Probe wird mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure und Wasser versetzt geschüttelt und absetzen gelassen, das Fett abgegossen und einige Tropfen der wässrigen Flüssigkeit auf einem Platinblech erhitzt. Ein Rückstand würde fixe Beimischungen, wie Kochsalz, Kali, Natron, Kreide etc. verrathen. Man vermehrt das Gewicht des Schmalzes durch Untermischung von dünner Sodalösung oder dünner Natronlauge, die auch dem Schmalz ein sehr weisses Ansehen giebt. Enthält das Schmalz Kochsalz, so wird jene abgesetzte wässrige Flüssigkeit mit Silbernitratlösung eine starke Trübung geben. Eine nur unbedeutende Trübung kann man unberücksichtigt lassen. Eine Probe Fett löst man unter Erwärmen in gleichviel Terpenthinöl und setzt der Lösung ein dreifaches Volum Aether zu. Beimischungen wie Stärke, Mehl, weisser Thon, geschlämmter Talkstein, Alaun und ähnliche Substanzen werden sich aus dieser Lösung absetzen und können durch Filtration und Abspülen mit Aether behufs der specielleren Prüfung abgesondert werden. Da das Schmalz immer etwas Feuchtigkeit enthält, so fällt die Lösung zwar trübe aus, dennoch lassen sich die etwa am Grunde der Flüssigkeit angesammelten fremden Substanzen leicht erkennen. Wird diese Lösung geschüttelt und ein Theil derselben mit Schwefelwasserstoff gemischt, so tritt eine Färbung ein oder es scheidet sich auch eine dunkelfarbige Substanz ab, wenn das Schmalz Kupfer (von den Schmelzgefässen) oder Blei (von bleihaltigen Glasuren herrührend) enthält. Ranziges Schmalz wird durch den Geruch erkannt.

Aerugo.

Aerugo. Viride Aeris. Cuprum subaceticum. Cuprum aceticum crudum. Grünspan. Spangrün.

Ph. Hass. Ein Präparat chemischer Fabriken. Es wird vorzüglich im südlichen Frankreich aus Kupfer, das man durch

Essigdämpfe ätzt, bereitet. Es ist eine feste, schwer zu durchbrechende zerreibliche undurchsichtige bläulichgrüne, in Wasser theilweise, in Essigsäure ohne Aufbrausen vollständig lösliche Masse, von unangenehmen metallischem Geschmacke.

Der Grünspan ist ein basisches essigsaures Kupferoxyd mit Krystallwasser, doch sind darin Kupferoxyd, Essigsäure und Wasser in verschiedenen quantitativen Verhältnissen mit einander verbunden. Im Handel unterscheidet man eine blaue (grünlichblaue) und eine grüne (bläulichgrüne) Sorte Grünspan. In der blauen Sorte ist hauptsächlich das zweifach basische essigsaure Kupferoxydhydrat ($\text{CuO}, \bar{\text{A}} + \text{CuO}, \text{HO} + 5\text{HO}$), in der grünen aber das dreifach basische essigsaure Kupferoxydhydrat ($\text{CuO}, \bar{\text{A}} + 2[\text{CuO}, \text{HO}] + \text{HO}$) vorwaltend. Der grünen Sorte giebt man in pharmaceutischer Beziehung den Vorzug, weil sie am wenigsten mechanische Verunreinigungen enthält. Beim Behandeln des Grünspans mit Wasser bilden sich stets unlösliche basischere und lösliche minderbasische Salzverbindungen.

Der Grünspan wird fabrikmässig besonders im südlichen Frankreich dargestellt. *Montpellier* bringt den blauen, *Grenoble* den grünen in den Handel. Ersterer ist aus dem Kupfer durch gährende Weintrestern, letzterer durch Essigdämpfe erzeugt.

Weintrester, welche Zucker und Weingeist, also die zur Essigbildung nöthigen Stoffe enthalten, lässt man in die saure Gährung übergehen und legt sie mit erwärmten Kupferplatten, die vorher mit Grünspanlösung bestrichen und sich an der Luft mit einer Oxydschicht bedeckt haben, schichtweise übereinander. Nach einigen Wochen werden die Platten, die dann mit einer ziemlich dicken Schicht basisch essigsaurem Kupferoxyd bedeckt sind, aus den nun weiss gewordenen Trestern herausgenommen, an der Luft getrocknet, mit Wasser besprengt, wieder getrocknet, bis durch die Oxydation an der Luft die Kupfersalzschrift dick genug ist. Noch feucht wird diese abgekratzt, in Säcke von weissem Leder gepresst, getrocknet und versandt, oder man formt aus der Masse 3–10 Pfd. schwere Kuchen, die man an der Luft trocknet.

Die Darstellung der grünen Sorte geschieht durch öfteres Besprengen der Kupferbleche mit Essig, oder durch Aufstellen der Kupferbleche in Räumen, die mit Essigsäuredämpfen gespeist werden, bis sich dicke Grünspansichten gebildet haben.

Die Grünspanbildung lässt man im Schatten vor sich gehen, weil sie das Sonnenlicht durch seine desoxydirende Wirkung sehr verlangsamen würde.

Der Name Spangrün oder Grünspan schreibt sich von der früheren Verwendung der Kupferspäne statt der Kupferplatten her.

In neuerer Zeit behandelt man auch Kupferoxyd, das man durch Röstung aus dem Schwefel- und Arsenikkupfer gewinnt, oder kupferoxydhaltige Erze mit Holzessig, concentrirt die dekantirten Lösungen durch Abdampfen, wobei sich das Eisenoxyd abscheidet, fällt das Silberoxyd durch Chlor und bringt die Lösungen dann zur Krystallisation.

Eigenschaften. Der Grünspan bildet grünlich blaue, brodförmige oder unförmliche, dichte, schwer zu zerbrechende Stücke von erdigblättrigem Bruche, mehr oder weniger mit kleinen Krystallblättchen durchsetzt. Er ist in verdünnter Schwefelsäure, in heisser verdünnter Essigsäure fast vollständig löslich und besteht aus basisch essigsaurem Kupferoxyd und Wasser, auch wohl mit geringen Mengen kohlensaurem Kupferoxyd und Kupfer.

Aufbewahrung. Man hält den Grünspan in Stücken und fein gepulvert vorrätig und bewahrt ihn neben anderen heftig wirkenden metallischen Substanzen vor Sonnenlicht geschützt auf.

Anwendung. Der Grünspan ist meist nur noch Handverkaufsartikel, darf aber nur mit Vorsicht zu technischen Zwecken (zum Färben) oder zum äusserlichen Gebrauch (in der Veterinairpraxis als Beizmittel bei Klauensäuche, gegen wildes Fleisch) abgegeben werden. Der gemeine Mann braucht den Grünspan auch in Einreibungen gegen Krätze, in welchem Falle das Mittel der Gesundheit schädlich ist. Der Grünspan ist ein Bestandtheil einiger Pflaster (Hühneraugenpflaster), Salben und des Ceratum viride. Mit einer concentrirten Grünspanlösung bestrichenen Papier wird zum Offenhalten von Fontanellen gebraucht. In Augenwässern, Gurgelwässern, Einspritzungen wird *Aerugo* durch *Cuprum aceticum cryst.* ersetzt.

Prüfung. Man macht eine durch Kochen zu unterstützende Auflösung des Grünspans (1 Grmm.) in verdünnter (25 proc.) Essigsäure (15—18 Grmm.) und filtrirt. Das Unlösliche darf höchstens 4 Proc. des Grünspans betragen. Eine grössere Menge des Unlöslichen würde auf absichtliche Verfälschung, wie z. B. mit Gyps, grünem Ocher, Schwerspath, Talkstein, Thonerde, schliessen lassen. Ein Theil der filtrirten essigsauren Lösung wird mit oxalsaurer Ammonlösung versetzt. Es entsteht ein Niederschlag der in einem Ueberschuss von Aetzammon nicht löslich ist, wenn Kalkerde gegenwärtig war. Das essigsaure Kupferoxyd bildet mit essigsaurer Kalkerde eine Doppelverbindung ($\text{CaO}, \bar{\text{A}} + \text{CuO}, \bar{\text{A}} + \text{CuO}, \text{HO} + 3\text{HO}$), die man schon öfter im Grünspan in grösserer Menge angetroffen hat. Eine nur unbedeutende Reaktion auf Kalkerde wird häufig eintreten und macht den Grünspan nicht verwerflich. Einen anderen Theil der essigsauren Lösung versetzt man mit phosphorsaurer Ammonflüssigkeit und Aetzammon im grossen Ueberschuss. Eine Fällung zeigt sicher Talkerde an, wenn die Reaktion auf Kalkerde erfolglos blieb. Einen anderen Theil der essigsauren Lösung versetzt man mit Chlorbaryumlösung. Eine weisse Fällung zeigt die Gegenwart von schwefelsaurem Kupferoxyd an. Kohlensaures Kupferoxyd verräth sich beim Auflösen des Grünspans in verdünnter Schwefelsäure durch Aufbrausen.

Aether.

Aether sulphuricus. Naphtha Vitrioli. Aether. Schwefeläther.

Ph. Bor. Der Aether, ein Präparat chemischer Fabriken, soll klar, farblos, frei von Säuren und (bei gewöhnlicher Temperatur) völlig flüchtig sein, so dass ein damit getränktes Leinwandläppchen nach der Verdunstung des Aethers keinen Geruch verbreitet. Das spec. Gewicht darf (bei 15° C.) die Zahl 0,728 nicht überschreiten.

Ph. Hass. Fünf Pfund höchstrectificirter Weingeist werden in einen bleiernen oder eisernen in kaltes Wasser oder Eis gestellten Kessel gegeben und vorsichtig und sorgsam unter Umrühren mit einem Glasstabe mit neun Pfund Engl. Schwefelsäure vermischt. Mit dem erkalteten Gemisch füllt man eine gläserne Tubularetorte zu $\frac{2}{3}$ ihres Rauminhaltes an und setzt diese in ein Sandbad. Mit Hilfe eines durchbohrten Korkes, womit der Tubus der Retorte geschlossen wird, setzt man eine 2—3 Linien im Durchmesser haltende, rechtwinklig gebogene, gläserne oder metallene Röhre an. Der längere mit einem Hahne verbundene Schenkel der Röhre wird mit einer gläsernen, Weingeist enthaltenden Flasche in Verbindung gesetzt, den kürzern Schenkel aber, an seiner Spitze bis zu 1 Linie weit ausgezogen, lässt man ein wenig in den Retorteninhalt eintauchen. Die Retorte verbindet man mit einer hinreichend geräumigen, mit kaltem Wasser oder Schnee abzukühlenden Vorlage und nach gutem Verschluss der Fugen mit Blase und Mehlkleister und nach dem Trocknen des Verschlusses geschieht die Destillation zuerst bei mässigem, dann bei verstärktem Feuer, so dass der Retorteninhalt beständig stark aufwallt. Dabei lässt man allmählig von dem Weingeist eine solche Menge zufließen, als die Mischung in der Retorte abnimmt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Fünffache an Weingeist von der Gewichtsmenge der Schwefelsäure verbraucht ist. Das Destillat ist fast immer sauer und wird mit einer kleinen Menge gebranntem Kalk und Manganhypoxyd, die vorher mit einigen Tropfen Wasser zerrieben sind, so lange geschüttelt, bis blaues Reagenspapier, das man in die Flüssigkeit eintaucht, nicht mehr geröthet wird. Dann bringt man die Flüssigkeit in eine genügend geräumige Retorte und rectificirt sie bei sehr gelinder Wärme, so lange das spec. Gew. des Destillats 0,725 nicht überschreitet.

Ph. Hann. giebt eine ähnliche Vorschrift, lässt aber einen Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler oder dem Schlangrohr des Kühlfasses verbunden ist, als Destillationsgefäß anwenden. Das Destillat wird mit seinem gleichen Gewichte Wasser, dem etwas Kalkmilch und feingestossener Braunstein zugesetzt ist, geschüttelt, bis der Aether vollkommen neutral reagirt. Der von der wässrigen Flüssigkeit getrennte Aether wird aus dem Wasserbade rectificirt und das Destillat so lange als brauchbar aufgehoben, als dasselbe noch ein spec. Gew. von 0,73—0,74 zeigt.

Der Aether scheint bereits Raimund Lullius (im 13. Jahrhundert) bekannt gewesen zu sein. Erst in der Mitte des 16. Jahrhunderts gab ein Arzt Valerius Cordus in seinem Dispensatorium die Vorschrift, nach welcher ein Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure durch Destillation das *Oleum Vitrioli dulce* lieferte. Im ersten Drittel des vorigen Jahrhunderts verbesserten Stahl und Hoffmann das Verfahren der Aetherdarstel-

lung, und später 1730 stellte *Frobenius* genauere Untersuchungen darüber an. Endlich im Anfange des jetzigen Jahrhunderts fand der Franzose *Boullay*, dass man durch Zufließenlassen von Weingeist zu der kochenden Mischung von Weingeist und Schwefelsäure den Aetherbildungsprocess bis zu einer gewissen Grenze hin kontinuierlich machen könne. *Geiger* machte 1811 dieses Verfahren in Deutschland bekannter.

Selten und nur in sehr wenigen pharmaceutischen Laboratorien stellt man Aether her, weil man irrthümlicher Weise diese Arbeit für gefährlicher hält, als sie in der That ist. Eher erfordert die Rektifikation des Aethers eine grosse Vorsicht und gerade diese wird häufiger unternommen. Ich erkläre mir dies aus der Unkenntniss und Unerfahrenheit der jüngeren Pharmaceuten in der Aetherdarstellung. Für die vorliegende Kommentation, die ich in enge Schranken halten muss, verweise ich im Betreff des Ausführlicheren auf den Artikel Aether in dem *Hager'schen* Kommentar zu den neuesten Pharmacopöen Nord-Deutschlands.

Die *Ph. Bor.* lässt den im Handel vorkommenden, in chemischen Fabriken erzeugten Aether anwenden. Die beiden anderen Pharmacopöen dagegen geben Vorschriften zur Darstellung und zwar schlechte. Die Vorschrift der *Ph. Hass.* ist für die heutige Zeit ein Blödsinn, wenn ich mich so ausdrücken darf. Diese Vorschrift, der vorigen Ausgabe der *Ph. Bor.* zum Theil entnommen, giebt uns einen Beweis, was man mitunter für unfähigte Fachmänner zur Ausarbeitung von Pharmacopöen aussucht. Der Gegenstand des Blödsinns in dieser Vorschrift ist die Vorlage, welche mit der Retorte durch dichte Lutirung verbunden werden soll. Dass ein solcher Apparat die Darstellung des Aethers überaus gefährlich macht, muss selbst dem klar werden, der nur mit den gewöhnlichsten Gesetzen der Physik vertraut ist. Hoffentlich wird kein Apotheker Hessens von einem solchen Apparate Gebrauch machen. Als Lehrling habe ich die Darstellung des Aethers in dem Apparat der *Ph. Hass.* einige Male zu beobachten Gelegenheit gehabt, aber auch die Aengstlichkeit der Laboranten, und einmal erlebte ich die Explosion eines solchen Apparats, glücklicher Weise ohne dass der übergegangene Aether sich entzündete. Die vorgeschriebene Rektifikation des rohen Aethers aus der Retorte ist eben so wenig rathsam. Das Schlechte an der Vorschrift der *Ph. Hann.* ist das Schütteln des rohen Aethers mit einem gleichen Gewicht Wasser, ohne zu sagen, dass dieses Wasser einen nicht gleichgültigen Theil Aether und auch Weingeist aufnimmt und dass es lohnt daraus beide Flüssigkeiten durch Destillation abzuscheiden. Die *Ph. Hann.* enthält ein Unmaass überflüssiger Explikationen, über welche sie oft das Nöthigere zu erwähnen vergisst.

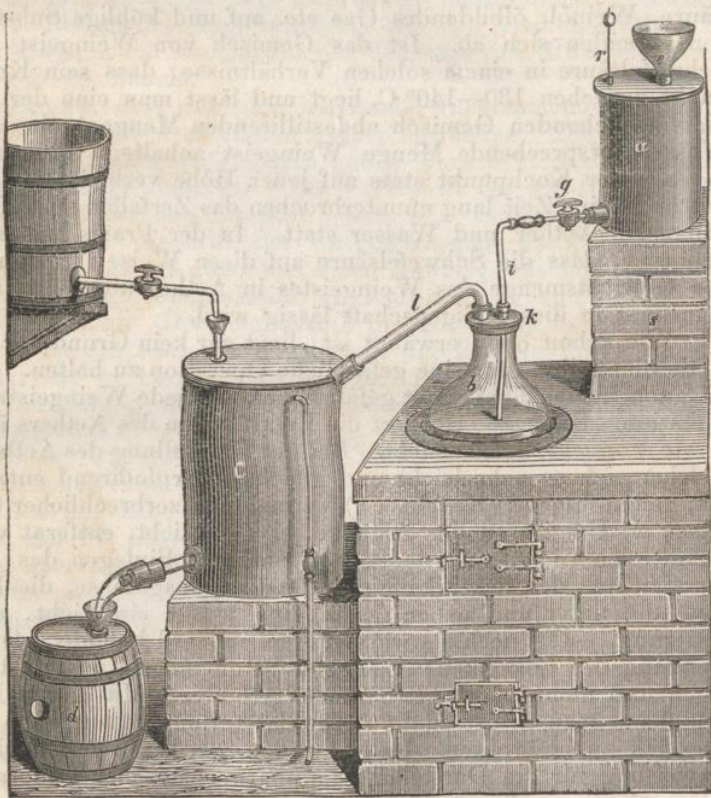
Wird ein Gemisch aus 9 Th. Schwefelsäurehydrat und 5

Th. höchstrectificirtem Weingeist erhitzt, so kommt es bei einer Temperatur von 130—140° ins Kochen und der Weingeist ($C^4H^5O + HO$ oder $AeO + HO$) zerfällt in Aether (C^4H^5O oder AeO) und Wasser (HO). Wird die Erhitzung in einem Destillationsgefässe vorgenommen, so destillirt Aether und Wasser über und das Schwefelsäurehydrat (das bei 325° übergeht) ist wieder fähig weitere Portionen Weingeist in Aether und Wasser zu spalten. Ist die Säure mit einer grösseren Menge Weingeist gemischt, so steigt der Siedepunkt der Mischung herab und je mehr dies geschieht, um so geringer ist die Aetherbildung, so dass mehr oder weniger unzersetzter Weingeist abdestillirt. Ist dagegen die Schwefelsäure mit weniger Weingeist gemischt, so steigt der Kochpunkt und die Schwefelsäure wirkt destruktiv auf den gebildeten Aether, indem sie eines Theiles ihres Sauerstoffs ledig wird. Es treten dann schweflige Säure, Weinöl, ölbildendes Gas etc. auf und kohlige Substanzen scheiden sich ab. Ist das Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure in einem solchen Verhältnisse, dass sein Kochpunkt zwischen 130—140° C. liegt und lässt man eine der aus diesem kochenden Gemisch abdestillirenden Menge Aether und Wasser entsprechende Menge Weingeist anhaltend zufließen, so dass der Kochpunkt stets auf jener Höhe verbleibt, so findet auch eine Zeit lang ununterbrochen das Zerfallen des Weingeistes in Aether und Wasser statt. In der Praxis hat man gefunden, dass die Schwefelsäure auf diese Weise ihre fünffache Gewichtsmenge des Weingeistes in Aether überführt, und dann erst in dieser Eigenschaft lässig wird.

Wie schon oben erwähnt ist, liegt gar kein Grund vor die Aetherdarstellung für eine gefährliche Operation zu halten. Sie ist auch in der That nicht gefährlicher, wie jede Weingeistrectifikation. Dagegen erfordert die Rectifikation des Aethers äusserste Vorsicht und Umsicht. Bei der Darstellung des Aethers, welcher sich so sehr leicht und gleichsam explodirend entzündet, gelten folgende Regeln. 1) Vermeidung zerbrechlicher Gefässe; 2) Umgiessen des Aethers bei Tageslicht, entfernt vom brennenden Lichte oder jeder Feuerung; 3) Einlegen des Aethers behufs der Rectifikation in Destillationsgefässe, die kalt sind und unter und neben denen sich weder ein Licht, eine Feuerung, selbst noch ein warmer Aschenheerd befindet; 4) die Heizung des Rectifikationsgefässes durch einen Kunstverständigen und nicht durch gewöhnliche Arbeiter. Mit diesen Regeln kann man dreist an die Aetherdarstellung gehen, ohne ein Unglück zu befürchten. Im Folgenden werde ich vollständige Anweisung für die Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium geben.

Die Mischung der concentrirten Schwefelsäure mit dem Weingeiste geschieht in einem bleiernen oder irdenen Topfe. Zuerst giebt man den Weingeist hinein und dann lässt man

die Schwefelsäure in einem möglichst dünnen Strahle an der Wandung des Gefäßes in den Weingeist hinabrinne, den man dabei durch ein gläsernes Rohrstück oder einen Glasstab in eine wirbelnde Bewegung versetzt. Die daraus erfolgende Erhitzung ist nicht so stark, wie bei der Mischung der Säure mit Wasser. Nach geschehener Mischung deckt man den Topf zu und lässt erkalten. Es ist nothwendig, dass die konc. Schwefelsäure kein geringeres Eigengewicht als 1,835 habe, so wie dass der Weingeist nicht schwerer als 0,835 sei. Je wasserhaltiger diese Substanzen sind, um so mehr wird der Aetherbildungsprocess gekürzt. Der Weingeist darf übrigens nicht ein völlig fuselfreier, doch aber auch nicht gefärbt sein. Besonders vermeide man einen Runkelrübenspiritus, der einen weniger angenehm schmeckenden Aether liefert.



Den Apparat, den wir zur Aetherdarstellung gebrauchen, ist in vorstehender Abbildung wiedergegeben. Er besteht aus dem blechnen oder eisernen Weingeistreservoir *a*, dem glä-

sernen Destillirkolben *b*, dem Kühlgefäß *c* und der hölzernen Vorlage *d*. Durch das Glasrohr *i* und den messingenen Hahn *g* steht das Weingeistreservoir mit dem Destillirkolben und dieser durch das bleierne oder kupferne Rohr *l* mit dem bleieren oder zinnernen Kühlrohr in Verbindung. Auf einer passenden Seite des Ofens wird aus Backsteinen ein Gerüst *s* aufgebaut und das Weingeistreservoir daraufgestellt. Dieses letztere ist ein gusseiserner Topf oder eine Blechbüchse mit Deckel, in der Nähe des Bodens mit einer Durchbohrung, um mit Hülfe eines durchbohrten Korkes den Hahn *g* fest und dicht einzusetzen. In den Deckel dieses Gefäßes ist ein Trichter eingesetzt, um bequem den Weingeist einzugiessen, und ein Glasröhrchen, in welchem sich der Drath eines Schwimmers locker auf und nieder bewegen kann. Der Schwimmer ist ein Stück Messingdrath, der an seinen Enden mit Korken beschwert ist und den Stand der Flüssigkeit in einem undurchsichtigen Gefäße anzeigt. Der Schlüssel des Hahnes *g* ist so eingerichtet, dass er ohne Absicht nicht aus seiner Hülse herausgezogen werden kann, er hat also an seinem unteren Ende einen Widerhalt. Der Hahn ist durch Kautschuk mit der winklig gebogenen Glasröhre *i* verbunden. Diese Röhre darf nur 1—1½ Linie oder 2—3 Millimeter im Lichten weit und an ihrem unteren Ende, mit welchem sie ungefähr einen Finger breit in die Flüssigkeit des Kolbens eintaucht, zu einer Weite von ½—¾ Linie oder 1—1,75 Millimeter im Lichten verengt sein. Ist diese Röhre weiter, so fließt der Weingeist in einem zu ^{Der} Schwimmer. starken Strahle aus und wird alsbald unter Geräusch und Aufstossen des kochenden Kolbeninhaltes in Dampf verwandelt. Ihre Weite muss mit der Stärke des Strahles des abdestillirenden Aethers korrespondiren. Stückige Unreinigkeiten, die im Weingeist herumschwimmen, können das Glasrohr verstopfen, wesshalb man nöthigen Falles den Weingeist durch ein Haarsieb kolirt. Jene Glasröhre *i* ist mittelst eines durchbohrten Korkes in die engere Tubulatur des Kolbendeckels dicht eingesetzt. Nach anderer Angabe soll diese Röhre nicht in die Destillationsmischung eintauchen. Diese Anordnung ist gegen die Praxis, denn in diesem Falle destillirt verhältnissmässig viel Weingeist über. Der kurzhalsige Kolben ist mit circa 140 Unz. (8 Zollpfd.) einer Mischung aus 9 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Weingeist bis zur Hälfte oder bis zu ⅔ seines Bauchraumes angefüllt. Er steht in einem Sandbade auf einer ¼—⅓ Zoll oder 6—8 Millimeter dicken Sandschicht und ist bis zum Niveau seines Flüssigkeitsinhaltes mit Sand umschüttet. Sein Deckel *k* hat zwei Tubulaturen, eine engere (15 Millimeter weite) für den Kork der Glasröhre *i* und eine 1—1½ Zoll



oder 26—30 Millimeter weite, letztere zum Einsetzen des Dampfleitungsrohres *l*. Dieses ist ein bleiernes oder kupfernes und wenigstens $1\frac{1}{12}$ Zoll oder 24 Millimeter im Lichten weit. Ist sie weit enger, so wird die Spannung der Dämpfe im Kolben vermehrt und die Dämpfe dringen stossweise in dieses Rohr, wobei trotz der besten Abkühlung unverdichtete Aetherdämpfe bis zur Vorlage getrieben werden. Anderer Seits geht aus demselben Grunde die Destillation langsamer, indem ein Theil der Wasser- und Weingeistdämpfe sich schon im Kolbenhals verdichten und in die kochende Flüssigkeit zurückfliessen. Der Deckel *k* fasst mit seinem angesetzten Rande über die Kolbenmündung, aber nicht zu knapp, damit man ihn mit etwas Kleister aus Lein- und Roggenmehl aufkitten kann. Durch einen Streifen Blase und einen Fadenverband wird die Fuge noch besonders geschlossen. Das in den weiteren Tubus genau passende Dampfleitungsrohr *l* wird gleichfalls mit Mehlkitt und feuchter Blase an der Fuge dicht gemacht.

Das Kühlgefäss *c* ist dasjenige, was man auch bei Destillation der Wässer aus einer kupfernen Blase benutzt, oder ein Gefäss mit einem bleiernen Schlangenrohr.

Die Vorlage ist eine kleine durch Einlegen in Wasser dicht gemachte feste Tonne und ungefähr von dem Rauminhalte, dass 550—600 Unz. (32—35 Zollpfd.) Weingeist darin Platz haben. Der Spund ist möglichst dicht und fest eingesetzt und verkittet und in dem Zapfloche steckt ein gläserner Trichter, in welchen die Abflusstille des Kühlrohrs tief hinabreicht.

Die Zusammensetzung des Apparats richtet sich ganz nach den Geräthschaften, die man zur Hand hat. So kann man auch statt des Kolbens eine Tubulatretorte anwenden, doch destillirt in ihr eine zu grosse Menge Weingeist über. Der Deckel des Kolbens lässt sich durch einen guten Korkstopfen ersetzen, doch ist der metallene Deckel bequemer, der überdies auch bei vielen anderen Destillationsoperationen brauchbar wird. Die Vorlage kann von Glas sein, doch ist ein gutes hölzernes Gefäss sicherer. Dieses Gefäss muss stets an einer der Feuerung abgewendeten Stelle seinen Platz haben. Der einfache *Liebig'sche* Kühler ist nur bei Darstellung kleinerer Mengen Aether brauchbar.

Nachdem der Apparat vollständig zusammengesetzt ist, was an einem Nachmittage oder Abend geschehen kann, beginnt man am folgenden Tage in der Frühe die Destillation. Die Heizung des Sandbades geschieht unter allmählicher Verstärkung des Feuers, bis der Kolbeninhalt in ein ruhiges Kochen geräth. Dieser dehnt sich in Folge der Erwärmung aus und man streut nun noch soviel warmen Sand in das Sandbad nach und ebnet denselben, so dass sich die obere Fläche der Sandschicht genau mit dem Niveau des kochenden Kolbeninhaltes in gleicher Höhe befindet. Durch diese Vorsorge bleibt man zu jeder Zeit von dem anfänglichen Flüssigkeits-

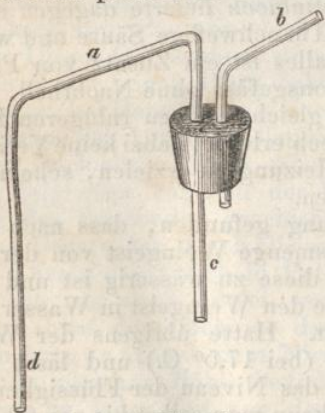
niveau unterrichtet. Die Destillation und die Aetherbildung beginnt schon bei 110° C., nimmt allmählig zu und ist im besten Gange, wenn die Temperatur 130° um etwas übersteigt. Zwischen 130 — 140° C. kocht der Kolbeninhalt, nach dem weiter oben angegebenen Verhältnisse gemischt, ruhig auf. Diesen Standpunkt der Kochung während der ganzen Operation nun zu erhalten, ist die vornehmste Aufgabe des Arbeiters. Durch öfteres Nachlegen kleiner Mengen Feuerungsmaterial wird sie ihm gelingen. Sobald einige Unzen überdestillirt sind, öffnet er den Hahn *g* etwas und beginnt mit der Regelung des Zuflusses des Weingeistes, wobei er sein Auge stets auf die Höhe der Sandschicht und Flüssigkeit gerichtet hält. Diese Regelung bezweckt soviel als möglich das Niveau der Flüssigkeit mit der Sandschicht in gleicher Höhe zu halten, damit die Menge des zufließenden Weingeistes der des Destillats immer gleich bleibt. Lässt man zuviel Weingeist zufließen, um so mehr sinkt der Kochpunkt und viel Weingeist destillirt über. Destillirt aus dem Kolben mehr ab, als Weingeist zufließt, so bilden sich nicht erwünschte Zersetzungsprodukte aus dem Weingeist und Aether, und eine Abscheidung einer kohligten Substanz findet statt, die oft in dicker Lage die heisse Flüssigkeit bedeckt. Wie man hieraus sieht, ist die Aufmerksamkeit des Arbeiters stets beansprucht, und kann er nur auf circa 10 Minuten lange Pausen den Arbeitsraum verlassen.

Das Abscheiden kohligter Substanz in der schwefelsauren Mischung wird merkwürdiger Weise bei Gegenwart von Platinblechstücken ungemein zurückgehalten. Versuchsweise habe ich eine Mischung aus 36 Th. Schwefelsäure und 20 Th. Weingeist über Platinblech (äusserst dünnes) destillirt. Nachdem ich 18 Th. Destillat erhalten hatte, trat eine dunklere Färbung des Retorteninhaltes ein und nur geringe Spuren schwefliger Säure machten sich bemerkbar. Eine ähnliche Mischung aus denselben Materialien ohne Platinblech lieferte dagegen schon nach einem Destillate von $16\frac{1}{2}$ Th. schweflige Säure und wurde stark dunkel gefärbt. Jeden Falles ist ein Zusatz von Platinmetall in das gläserne Destillationsgefäss ohne Nachtheil, auch hilft er die Kochung in einem gleichmässigen ruhigeren Fortgange zu erhalten. Das Platinblech erleidet dabei keine Veränderung. Um eine gleichmässige Heizung zu erzielen, scheint mir die Torfheizung am geeignetsten.

Man hat durch die Erfahrung gefunden, dass nach dem Verbrauch der 5fachen Gewichtsmenge Weingeist von der Gewichtsmenge der Schwefelsäure diese zu wässrig ist und ihre Fähigkeit in genügendem Maasse den Weingeist in Wasser und Aether zu zerlegen verloren hat. Hatte übrigens der Weingeist ein spec. Gew. von 0,835 (bei $17,5^{\circ}$ C.) und lässt man gegen das Ende der Operation das Niveau der Flüssigkeit im Kolben etwas tiefer sinken, so kann man selbst bis zur 6fachen

Weingeistmenge vorgehen. Um das Ende der Aetherbildung zu erforschen, schüttelt man etwas von dem Ueberdestillirenden mit gleichviel Wasser. Giebt es bereits $\frac{2}{3}$ seines Volums an das Wasser ab, so unterbricht man die Destillation, indem man noch ohne Zufluss von Weingeist so lange destillirt, als das Uebergehende von schwefliger Säure ziemlich frei ist, also Lackmuspapier nicht sofort gebleicht wird.

Die Vorlage, hier eine hölzerne Tonne, hält das ganze Destillat und dann noch hinreichend leeren Raum. Das Destillat ist der rohe Aether, das neben Aether, Wasser und Weingeist grössere oder kleinere Mengen schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol und schweflige Säure enthält. Zur Beseitigung dieser letzteren Verunreinigungen setzt man ihm Kalkmilch aus 4—5 Unz. Aetzkalk und 20—25 Unz. Wasser hinzu, entfernt den Trichter, verstopft das Zapfloch dicht mit einem Kork und schüttelt (nachdem übrigens das Feuer unter dem Sandbade völlig gelöscht ist) den Inhalt der Tonne tüchtig durcheinander. Dies wird noch nach längeren Pausen 3—4 mal wiederholt, die Tonne dann aufrecht gestellt und in das Zapfloch ein messingener Hahn eingeschraubt. Nachdem die Tonne einige Stunden der Ruhe überlassen ist, legt man sie auf einem Tische sanft auf ihren Bauch, zapft die über der kalkmilchhaltigen Wasserschicht gesammelte Aetherschicht in grosse Glasflaschen und lässt in diesen die gehörige Sonderung der Aether- von der Wasserschicht vor sich gehen. Ist dies geschehen, so giesst man den klaren Aether in den Fülltubus einer kupfernen, in ihrer Wandung aber dichten Blase, selbstverständlich durch einen Trichter und bei Abwesenheit jeder Flamme in dem Arbeitsraume. Man hüte sich beim Dekantiren, dass auch nicht die geringste Menge von der kalkmilchhaltigen Flüssigkeit in die Blase hineinkomme, denn sie verursacht ein polterndes Kochen, auch erhält der destillirende Aether dadurch einen bitteren Geschmack. Man giesst, weil die Scheidung des Aethers von dieser Flüssigkeit durch Dekantation nicht vollständig möglich ist, den Rest in den Flaschen in eine Flasche zusammen und bedient sich dann eines Hebers zur Scheidung. Man setzt nämlich auf diese Flasche einen Korkpfropfen mit zwei gläsernen Röhren und schiebt das Rohrende *c* der den Heber vertretenden Röhre *a* soweit in die klare Aetherschicht, dass es um 1—2 Linien von der kalkhalti-



Kork mit Heberrohr.

gen Wasserschicht absteht. Bläst man nun in die Röhre *b*, so wird durch den Druck der eingeblasenen Luft die Flüssigkeit in das Rohr *a* gedrängt und letztere fließt dann ohne weiteres Zuthun aus dem Röhrende *d* in eine untergestellte Flasche ab. Hat man eine langhalsige Flasche vor sich, so nimmt man den Pfropfen heraus, giesst behutsam so viel Wasser nach, dass sich der Aetherschichtrest in dem engen Halse zu einer höheren Schicht sammelt, die man wie vorhin abhebt. Da die wässerige Flüssigkeit Weingeist und Aether gelöst enthält und sie noch besonders einer Destillation unterworfen wird, so lässt man die geringfügige darauf schwimmende Aetherschicht unberücksichtigt, da man auf das Sorgfältigste jede Spur der wässrigen kalkhaltigen Schicht in dem zur Rektifikation bestimmten Aether zu vermeiden hat. Die Blase wird vor dem Eingiessen des Aethers mit Helm und Kühlrohr durch Lutirung (nicht allein durch Verschraubung) und mit einer passenden gläsernen Vorlage, in welche das Kühlrohr hineinreicht und welche nur mit einem Papierbausch verstopft ist, gehörig und dicht verbunden. Den Blaseninhalt unterwirft man nun einer fraktionirten Destillation. Das geringe Feuer, welches zu dieser Destillation gehört, wird von dem Laboranten selbst, auch nicht mitten unter der Blase, sondern seitlich angebracht, so dass die Kochung des Aethers nicht durch seine ganze Menge stattfindet. Uebrigens darf die Blase selbst nur zur Hälfte ihres Rauminhaltes gefüllt sein. In den Fülltubus der Blase steckt man mit Hilfe eines durchbohrten Korkes ein Thermometer, das während der Destillation der sicherste Führer wird. Sobald das Thermometer bis auf 30° C. gestiegen ist, hat man die Feuerung besonders zu regeln, damit die Erhitzung des Aethers bis zum Kochpunkt allmählig vorschreite. Hier tritt der eigenthümliche Fall ein, dass die Destillation eher in Gang kommt, als der Aether seinen Kochpunkt erreicht. Die ungemeine Flüchtigkeit des Aethers erklärt diese Erscheinung genügend. Der rohe Aether geräth erst bei 40° – 41° C. in eine schwach wallende Bewegung, die Destillation beginnt aber schon bei 30 – 32° . Man sieht daraus, dass der reine Aether unter seinem Kochpunkte übergeht. Daher kommt es bei der Rektifikation wesentlich darauf an, wenigstens Anfangs die Temperatur, bei welcher die Destillation vor sich geht, niedrig zu halten. Dies ist besonders bei den Wärmegraden zwischen 40 – 43 zu beobachten, weil der bis zu 43° übergehende Aether vereint mit dem vor ihm zuerst übergegangenen durchschnittlich ein spec. Gew. von $0,725$ (bei $17,5^{\circ}$ C.) besitzt. Wird die Destillation bei 43° zu langsam, dann legt man eine andere Vorlage an und verstärkt um ein sehr Weniges die Feuerung. Auch hier hält man möglichst lange die allmählig steigende Temperatur unter 55° . Der Aether dieses Theiles der Destillation hat ein spec. Gew. von $0,735$ – $0,740$ und ist zur Mi-

schung der verkäuflichen Hoffmannstropfen sehr gut verwendbar. Will man jedoch den rohen Aether ganz auf reinen Aether verarbeiten, so macerirt und schüttelt man ihn, nachdem er von der Kalkmilch abgesondert ist, mit 10—20 Unz. geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium, das man nach und nach in Portionen zusetzt, stellt zum Absetzen bei Seite und rektificirt den dekantirten Aether, wie oben angegeben ist. Die Waschwässer des Aethers, von dem Kalk durch Decantiren und Koliren gereinigt, so wie die Chlorcalciumlösung werden nach der Rektifikation dem in die Blase verbliebenen Aetherreste zugegeben und daraus zuerst eine ätherhaltige, dann die weingeistige Flüssigkeit abdestillirt. Beide Flüssigkeiten von etwas bitterem Geschmacke lassen sich für gemischte Tropfen des Handverkaufs verwenden.

Man hat für die Aetherrektifikation sogenannte Vorkühler von verschiedener Konstruktion vorgeschlagen, die den Dephlegmatoren für die Weingeistrektifikation im Grossen entsprechen. Die Dämpfe des rohen Aethers werden nämlich in ein Gefäss geleitet, das durch ein Wasserbad auf der Höhe des Kochpunktes des reinen Aethers (35—40°) gehalten wird. Aus diesem Gefäss sollen also die Aetherdämpfe entweichen, während die Dämpfe des Wassers und Weingeistes eine Verdichtung erfahren, tropfbarflüssig werden und sich entweder in einem besonderen dicht angelegten Gefässe ansammeln oder sie fliessen in die Destillirblase zurück. Wie theoretisch richtig diese Einrichtung ist, so wenig effektiv ist sie in ihren Leistungen. Selbst Aetherfabrikanten haben sie wieder bei Seite gelegt. Der Grund liegt darin, dass die Weingeistdämpfe und Wasserdämpfe in der Mischung mit Aetherdampf nicht schnell genug bei ihrem Eintritt in den Vorkühler verdichtet werden, das Destillat also immer specifisch schwerer ausfällt, als man erwarten sollte, und anderer Seits erfordert die Erhaltung ein und derselben Temperatur des Wasserbades des Vorkühlers eine ununterbrochene Aufmerksamkeit. Im pharmaceutischen Laboratorium sind die Vorkühler gewiss zu entbehren.

Im grossen Aetherfabrikationsbetriebe kocht man die Mischung aus Schwefelsäure und Weingeist in bleiernen oder kupfernen, innen mit Blei überzogenen Blasen. Den Kochpunkt der Mischung regelt man nun nach einem eingesetzten Thermometer. Im Uebrigen ist das Verfahren dasselbe, nur dass grössere und, wo es angeht, hölzerne Gefässe in den Gebrauch kommen. Die Feuerung ist ausserhalb des Arbeitsraums.

Fassen wir noch einmal den Hergang bei der Aetherdarstellung zusammen. Die Mischung aus 9 Th. konc. Schwefelsäure und 5 Th. Weingeist kocht bei einer Temperatur zwischen 130—140° C. Bei dieser Temperatur zerfällt der Weingeist mit der Schwefelsäure in Berührung am vollständigsten in Aether und Wasser. Das Destillat besteht aus Aether, Wein-

geist, der der Zersetzung entging, und Wasser. Es enthält stets etwas schweres Weinöl und auch schweflige Säure. Durch Schütteln des Destillats mit dünner Kalkmilch erleidet theils das Weinöl (ätherschwefelsaures Aetherol) eine Zersetzung, theils nimmt die Kalkerde die schweflige Säure auf, damit schwefligsaure Kalkerde bildend. Ein Zusatz von Manganhyperoxyd oder Bleihyperoxyd, um die schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren, ist überflüssig, weil diese Säure vollständig von der Kalkerde aufgenommen wird. Das Wasser der Kalkmilch nimmt einen Theil des Weingeistes auf. Die sich abscheidende wässrige Schicht enthält die Kalksalze, Kalkerde, den grössten Theil des Wassers und einen Theil des Weingeistes nebst etwas Aether. Der aufschwimmende sogenannte rohe Aether enthält Weingeist und etwas Wasser gelöst. Durch fraktionirte Destillation wird daraus der reinere Aether abgesondert, indem dieser bei einer Temperatur von 36° , die beiden anderen Flüssigkeiten aber bei einer weit höheren Temperatur kochen.

Die Kalkerde eignet sich am besten zur Entsäuerung des Aethers, weil sie nur wenig in Wasser löslich ist, also das Wasser, welches der Aether löst, auch nur Spuren Kalkerde an sich hält. Aetzkali oder Aetznatron, die zu demselben Zwecke empfohlen sind, gehen wegen ihrer grösseren Auflöslichkeit in Weingeist und Wasser in Menge in den rohen Aether über und dieser nimmt über alkalische Substanzen rektificirt einen eigenthümlichen unangenehm bitteren Geschmack an.

Endlich muss ich noch einige Worte über die Rektifikation des Aethers aus Glasretorten und dem Wasserbade des pharmaceutischen Dampfapparates erwähnen. Durch meine Erlebnisse geleitet habe ich es immer für das Rätlichste gehalten, die Aetherrektifikation entfernt und unabhängig von allen anderen Operationen vorzunehmen, bei denen eine Erwärmung oder Heizung ins Spiel kommt. Das Kochen des Aethers verräth sich durch eine wenig merkliche wellenförmige Bewegung der Oberfläche und plötzlich wenige Grade der Temperatur mehr vermögen ihn in eine blasig aufsprudelnde Masse zu verwandeln, die übersteigt und in einem Dampfströme aus dem Kühlrohr hervortritt. Ein solches Spiel ist zu leicht möglich, wenn man die Erhitzung auf einem Dampfbade, auf welchem noch andere Operationen vorgenommen werden, ausführt. Uebrigens ist die Rektifikation des Aethers aus Retorten nur bei kleinen Aethermengen anwendbar.

Die Frage, ob die Darstellung des Aethers im pharmaceutischen Laboratorium vortheilhaft sei, beantwortet folgende Rechnung.

Schwefelsäure	9 Zollpfd.	9 Sgr.
90% Weingeist	50 —	175 —
Feuerung		15 —
Gefässe		10 —

Summa 209 Sgr.

Gewonnen wurden:

22 Zollpfd. Aether	von 0,725 spec. Gew.	220 Sgr.
8 — —	von 0,740 — —	72 —
3 — Weingeist	von 90% — —	10 —
Schwefelsäure zur Auflösung	von Eisen	4 —

Summa 306 Sgr.

Die Arbeit ist nicht berechnet, weil sie der eine bald höher, der andere niedriger veranschlägt. Berechnet man die Unkosten der Fracht und Verpackung, die von dem Preise des vom Droguisten bezogenen Aethers unzertrennlich sind, so ergibt sich der Vortheil der Selbstdarstellung von selbst. Kleinere Mengen Aether kauft man vortheilhafter vom Droguisten.

Eigenschaften des officinellen Aethers. Dieser bildet eine klare und farblose, sehr dünne und bewegliche, völlig flüchtige, leicht entzündliche neutrale Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlich erfrischendem Geruche, flüchtig brennendem Geschmacke und kühlendem, aber kaum bitter zu nennendem Nachgeschmacke. Das spec. Gew. ist bei 17,5° C. = 0,725, bei 15° = 0,728 (*Ph. Bor.* und *Hass.*) oder 0,730—0,740 nach Anforderung der *Ph. Hann.* Ersterer Aether kocht bei 38° C., letzterer bei ungefähr 46° C.

Der reine wasser- und weingeistfreie Aether hat (nach meinen Versuchen) bei 17,5° C. ein spec. Gew. von 0,7185. Er siedet bei 35,6° und erzeugt bei seiner Verdunstung eine beträchtliche Temperaturerniedrigung. Bei —100° erstarrt er noch nicht, wasserhaltiger Aether dagegen schon bei —40° zu einer weissen krystallinischen Masse. Bei 17,5° lösen 12 Th. Wasser 1 Th. Aether und 35 Th. Aether 1 Th. Wasser auf. Enthält das Wasser in Aether unlösliche Salze, so löst es äusserst wenig Aether. Mit Weingeist ist dieser in jedem Verhältniss mischbar. Der Aether ist höchst brennbar und der mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff gemischte Aetherdampf verbrennt in geschlossenen Räumen unter Explosion. Er brennt mit leuchtender russender Flamme.

Der Aether ist ein Lösungsmittel für die meisten Fette, Harze, flüchtigen und fetten Oele, Kautschuk, auch für Schwefel, Phosphor, Jod, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Goldchlorid, viele der organischen Säuren. Beim Zutritt der Luft verwandelt er sich, wenn er wasserhaltig ist, sehr langsam in Essigsäure.

Der Aether besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und hat die Formel C^4H^8O . Sein wissenschaftlicher Name ist Aethyloxyd.

Anwendung. Innerlich giebt man den Aether zu 10—30 Tropfen meist nur verdünnt mit Weingeist oder Tinkturen als krampfstillendes und belebendes Mittel. Rein hat man ihn als Anaestheticum angewendet. In der Pharmacie wird er zur Darstellung des *Spiritus aethereus*, vieler Tinkturen, bei der Bereitung der Tanninsäure etc. gebraucht. Im Handverkauf wird er als Medikament nicht abgegeben, häufig aber für technische Zwecke als Mittel für Fettflecke, als Lösungsmittel von Harzen in der

Lackbereitung gefordert. Beim Abgeben hat man den Empfänger vor der leichten Entzündlichkeit des Aethers zu warnen.

Aufbewahrung. Den Aether bewahrt man wegen seiner Flüchtigkeit an einem kühlen Orte, also im Keller, in nicht zu grossen, starken Glasflaschen auf, die mit guten Korken verschlossen und mit Blase oder Pergamentpapier tektirt sind. Weil sich der Aether bei geringer Temperaturerhöhung bedeutend stärker ausdehnt, als andere Flüssigkeiten, so füllt man die Flaschen nur zu $\frac{3}{4}$ ihres Rauminhaltes an. Je nach dem Bedarf wird die Grösse der Flaschen gewählt. *Ph. Bor.* schreibt nicht zu grosse Gefässe vor (*in vasis non amplis servetur*). Die starken Glasflaschen des künstlichen Selterswassers z. B. eignen sich hierzu ganz besonders. Da der Aether und auch sein Dampf höchst brennbar ist, so fordert diese Eigenschaft zur grössten Vorsicht auf. Der Aether, der aus dem einen Gefässe in das andere gegossen wird, umgiebt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer nicht wenig umfangreichen Aethergasatmosphäre, welche die Ursache ist, dass beim Einfassen des Aethers dieser sich oft schon entzündete, obgleich das Licht mit Vorsicht entfernt gestellt war. Ein vorsichtiger und kluger Pharmaceut wird das Umgiessen des Aethers aus einem in das andere Gefäss bei Licht zu vermeiden suchen, und wenn dies nicht zu umgehen ist, sich durch eine andere Person wenigstens in einer Entfernung von 8 bis 10 Schritt bei hochgehaltenem Lichte (Laterne) leuchten lassen und beim Eingiessen sich stets eines Trichters bedienen. Bricht eine Aethermasse von einigen Pfunden in Flammen aus, so geschieht dies mit einer solchen Vehemenz und Schnelligkeit, dass die zunächststehende Person nicht ohne Brandverletzung davon kommt. Wird Aether in grösseren Quantitäten dispensirt, so hat der Dispensator den Empfänger auf die Gefährlichkeit, welche durch Entzündung des Aethers entsteht, aufmerksam zu machen. Die passendste Zeit, in welcher sich grössere Massen Aether in Glasgefässen am sichersten transportiren lassen, ist der Winter, die in der Kälte gefüllten Flaschen müssen aber, in eine wärmere Temperatur gebracht, durch Aufziehen der Pfropfen gelüftet werden.

Prüfung. Der Aether soll farblos und neutral sein und (bei 20 bis 25° C.) völlig ohne allen Rückstand verdunsten. Bleibt ein solcher, so lässt sich seine Natur durch Geruch, Geschmack und blaues Lackmuspapier bestimmen. Es kann z. B. Weinöl sein, welches Lackmuspapier röthen würde. Eine Lösung des reinen Aethers in destillirtem Wasser ist klar. Fällt sie opalisirend aus, so ist die Gegenwart von schwefelsaurem Aethyloxyd anzunehmen. Ein Aether von 0,725 bis 0,735 spec. Gew. dürfte jedoch kaum davon enthalten, weil das Weinöl einen sehr hohen Siedepunkt besitzt. Ein bitterer Geschmack des Aethers zeigt an, dass dieser über kaustische

Basen rektificirt ist. Röthet oder bleicht der Aether Lackmuspapier, so kann er Schwefelsäure oder schweflige Säure enthalten. Das mit ihm gut durchgeschüttelte Wasser würde in diesem Falle nach Zusatz von Chlorbaryumlösung eine weisse Trübung geben. Entsteht keine Trübung, so kann die saure Reaktion von etwas freier Essigsäure herrühren, die sich bei Berührung des Aethers mit Luft nach längerer Aufbewahrung bildet. Wird kohlensaures Kali beim Schütteln mit dem Aether feucht, so enthält er zu viel Wasser. Der officinelle Aether von 0,725 spec. Gew. enthält nur Spuren Wasser und macht das kohlensaure Kali nicht feucht. Der Aether von 0,730—0,740 macht es kaum merklich feucht. Die beste Prüfung auf Feuchtigkeit ist trockne gepulverte Tanninsäure, die mit dem wasserhaltigen Aether geschüttelt zu einem Syrup zusammenfließt. In total reinem Aether bleibt sie pulverig. Der Weingeistgehalt des Aethers wird annähernd durch die grössere oder geringere Löslichkeit des Aethers in Wasser gefunden. Der Aether ist nämlich in Wasser um so löslicher, je mehr Weingeist er enthält. Reiner Aether löst an und für sich Wasser auf, so wie Wasser reinen Aether löst. Enthält der Aether Weingeist, so ist das gegenseitige Auflösungsvermögen ein grösseres. Behufs Prüfung dieses Verhältnisses be-



Aetherprobir-
cylinder.

dient man sich eines seiner ganzen Länge nach gleichweiten ungefähr 5 Lin. (1 Centim.) weiten und 7 Zoll (18,5 Centimeter) langen Glaszylinders, dessen Länge oberhalb graduirt ist. Der untere nicht graduirte Theil des Cylinders umfasst einen gleichgrossen Rauminhalt, wie der in 10 Grade getheilte. Man kann sich einen solchen Probecylinder sehr leicht selbst herstellen, wenn man ein enges Reagirgläschen gegen einen Maassstock hält, vom äussersten Boden aus die Höhe von 6,1 Centimeter ungraduirt lässt und den darüber folgenden Raum von 6 Centim. in Grade von je 6 Millimeter theilt. Die Theilstriche bemerkt man mittelst einer dreieckigen Feile oder eines Diamants auf dem Glase oder klebt eine entsprechende auf einem schmalen Papierstreifen verzeichnete Skala an. Dieses Aetherprobirgläschen stellt beistehende Figur vor. Man giesst zuerst Wasser ein, so dass der vertiefte Punkt des Niveaus der Wassersäule mit dem 0 Strich in einer Horizontalebene liegt. Um diesen Punkt genau zu treffen bedient man sich einer Spritzflasche. Dann füllt man den Raum von 0—10 mit dem Aether, verschliesst die Oeffnung des Cylinders mit dem Finger und schüttelt kräftig und anhaltend durcheinander. In der Ruhe scheiden sich beide Flüssigkeiten, jedoch in einem anderen Raumverhältnisse. Als Grenzpunkt zwischen Aether und Wasser wird wieder der tief-

ste Punkt des Wasserniveaus angenommen. Nach Versuchen bei einer Aetherrektifikation fand ich, dass

Volumtheile	Volumth.	spec. Gew.
10 Wasser lösen 0,8 Aether von		0,719—0,721
10 — " 1,0 — " "		0,724—0,726
10 — " 1,3 — " "		0,729—0,731
10 — " 1,6 — " "		0,733—0,735
10 — " 2,0 — " "		0,738—0,741
10 — " 2,3 — " "		0,743—0,746
10 — " 2,6 — " "		0,748—0,750

Diese Prüfung ist keine sehr genaue, weil das Wasser nicht allen Weingeist aus dem Aether aufnimmt und dann das Wasser je nach der Menge des aufgenommenen Weingeistes verschiedene Mengen Aether und der Aether wieder verschiedene Mengen weingeistigen Wassers auflöst. Auch die Temperatur ist von wesentlichem Einflusse auf das Maass der gegenseitigen Auflösungsfähigkeit beider Flüssigkeiten. Je wärmer das Wasser um so weniger löst es Aether. In obigen Versuchen war die Temperatur des Arbeitsraumes 14—16° C.

Die Ph. Hann. sagt: Ein Gehalt an Weingeist ergibt sich, wenn man gleiche Volumina Aether und Wasser schüttelt, wobei reiner Aether nur ein Zehntel seines Volums verlieren darf. Ein grösserer Verlust, also eine grössere Auflöslichkeit in Wasser, beweist die Gegenwart des Weingeistes. So wahr wie dies auch ist, so lässt sich dennoch nichts davon auf den Aether dieser Pharmakopöe anwenden, der bei einem spec. Gew. von 0,730—0,740 annähernd 15—18 Proc. Weingeist enthält und fast $\frac{1}{3}$ seines Volums an Wasser abgibt.

Weit sicheren Anhalt für den absoluten Aethergehalt gewährt das specifische Gewicht, wozu ich folgende Tabelle gebe.

Tabelle

über den Gehalt an absolutem Aether in weingeisthaltigen Aetherrektifikaten von verschiedenem spec. Gew. Temperatur 17,5° C.

Proc. Aether	spec. Gew.	Proc. Aether	spec. Gew.	Proc. Aether	spec. Gew.	Proc. Aether	spec. Gew.
100	0,7185	85	0,7331	70	0,7504	55	0,7693
99	0,7198	84	0,7342	69	0,7516	54	0,7707
98	0,7206	83	0,7353	68	0,7528	53	0,7721
97	0,7215	82	0,7364	67	0,7540	52	0,7735
96	0,7224	81	0,7375	66	0,7552	51	0,7750
95	0,7233	80	0,7386	65	0,7564	50	0,7764
94	0,7242	79	0,7397	64	0,7576	49	0,7778
93	0,7251	78	0,7408	63	0,7588	48	0,7792
92	0,7260	77	0,7420	62	0,7601	47	0,7806
91	0,7270	76	0,7432	61	0,7614	46	0,7820
90	0,7280	75	0,7444	60	0,7627	45	0,7833
89	0,7290	74	0,7456	59	0,7640	44	0,7846
88	0,7300	73	0,7468	58	0,7653	43	0,7860
87	0,7310	72	0,7480	57	0,7666	42	0,7873
86	0,7320	71	0,7492	56	0,7680	41	0,7886

Das spec. Gew. vermindert oder vermehrt sich bei Zu- oder Abnahme der Temperatur um je 1° C. um

0,0013	bei einem Gehalt von 85—99 Proc. Aether
0,0011	" " " 70—84 " "
0,0009	" " " 60—69 " "
0,0008	" " " 50—59 " "
0,0007	" " " 40—49 " "

Theorien der Aetherbildung.

Der Aether wird (nach *Berzelius* und *Liebig*) als das Oxyd eines zusammen gesetzten Radikals, des Aethyls, betrachtet.

Das Aethyl, welches Wort aus *Aether* und $\alpha\lambda\eta$, Stoff, Materie, gebildet ist, besteht aus 4 Aeq. Kohlenstoff und 5 Aeq. Wasserstoff. Es hat also die Formel C^4H^5 , wofür das Symbol Ae angenommen ist. Nach *Frankland* (spr. Frängkländ) ist das Aethyl ein farbloses Gas, welches sich durch Kälte und Druck zu einer dem Aether äusserlich ähnlichen Flüssigkeit verdichten lässt.

Das Aethyloxyd oder der Aether ist das Oxyd des Aethyls. Seine Formel ist C^4H^5O oder AeO . Man kennt es in zwei isomerischen Modifikationen, nämlich als Base in Verbindung mit Säuren und als indifferenten Körper, dem sowohl die Eigenschaften einer Base wie die einer Säure fehlen.

Das Aethyloxydhydrat ist der Weingeist, welcher die Formel $C^4H^5O + HO$ oder $C^4H^5O^2$ oder $AeO + HO$ erhält.

Aetherbildung. Wird 1 Aeq. Weingeist, Aethyloxydhydrat, mit 2 Aeq. des einfachen Schwefelsäurehydrats gemischt, so erwärmt sich die Mischung und es bildet sich eine saure Verbindung, Schwefelweinsäure, Aetherschwefelsäure, Aethyloxydschwefelsäure genannt, welche mit Basen krystallisirbare Verbindungen einzugehen vermag. Diese saure Verbindung ist saures schwefelsaures Aethyloxyd oder eine Verbindung von schwefelsaurem Aethyloxyd mit Schwefelsäurehydrat, $= AeO, SO^3 + HO, SO^3$. Durch Vermischen des Weingeistes mit Schwefelsäure bildet sich also in Folge der Verwandtschaft dieser letzteren zu dem im Weingeist vorhandenen basischen Aethyloxyd das so eben gedachte saure schwefelsaure Aethyloxyd. Wird dieses aber bis ungefähr zu 130° erhitzt, so verliert das Aethyloxyd desselben seine Basicität, vermöge welcher eben eine chemische Anziehung zu der kräftigen Schwefelsäure nur möglich war, und scheidet als ein chemisch indifferenten Körper aus. Da das Aethyloxyd sehr flüchtig ist, destillirt es über. Das Aethyloxyd im Hydratzustande, der Weingeist, besitzt die Eigenschaft, nicht allein bei niedrigerer Temperatur sich mit der Schwefelsäure zu saurem schwefelsauren Aethyloxyd zu verbinden, es vermag dies auch bei einer 130° nahe kommenden Temperatur. Sobald also durch den Einfluss der Hitze die Aetherschwefelsäure in Aether und Schwefelsäure zerfallen ist und aufs Neue dieser letzteren kalter Weingeist zugemischt wird, tritt eine Temperaturerniedrigung an der Vermischungsstelle ein und es bildet sich wieder saures schwefelsaures Aethyloxyd oder Aetherschwefelsäure, welche Verbindung jedoch, alsbald bis zu 130° erhitzt, nicht bestehen kann und in Aethyloxyd und Schwefelsäure zerfällt. Das aus dem Weingeiste abgeschiedene Wasser destillirt mit dem Aether über. (*Liebig*).

Williamson (spr. Uilljåmsn) modificirt diese *Liebig'sche* Ansicht in folgender Art. Die Aetherschwefelsäure hat (von den Principien der Substitutionstheorie aus betrachtet) die Formel $\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} O^2, 2SO^3$. Wird nun bei einer Temperatur von

125—130° C. Aetherschwefelsäure mit Weingeist zusammengebracht, so wird das eine Aeq. Wasserstoff durch Aethyl vertreten, zwei Aeq. Schwefelsäurehydrat treten aus, um sich mit dem Weingeist wieder zu Aetherschwefelsäure zu verbinden.

Aetherschwefelsäure Weingeist Aether Schwefelsäure
 $\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} O^2, 2SO^3$ und $\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} O^2$ geben $\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} O^2$ und $2(HO, SO^3)$.

Weingeist Schwefelsäure Aetherschwefelsäure Wasser
 $\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} O^2$ und $2(HO, SO^3)$ geben $\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} O^2, 2SO^3$ und $2HO$.

Eine ältere Ansicht ist die, dass die Schwefelsäure in Folge ihrer starken Verwandtschaft zum Wasser dieses dem Weingeist entziehe und ihn in Aether verwandle. Diese Ansicht findet ihre Wiederlegung in der gleichzeitigen Verdampfung von Wasser und Aether, und dass andere Stoffe, welche eine starke Verwandtschaft zum Wasser haben, aus Weingeist nicht Aether abscheiden.

Mitscherlich und *Berzelius* erklärten auch die Umwandlung des Weingeistes in Aether durch Katalyse, dass nämlich die Schwefelsäure nur durch ihre Gegenwart bei einer Temperatur von 125° bis 130° ein Zerfallen des Weingeistes ($C^3H^5O + HO$) in Aether (C^4H^8O) und Wasser (HO) veranlasse. Dieser Ansicht schliesst sich folgende an.

Graham (spr. Greh'm) legt die Fähigkeit der Schwefelsäure, gewisse Stoffe polymerisch umzuändern, der Aetherbildung zum Grunde. Er nimmt nämlich an, dass der Schwefelsäure durch Kontaktwirkung eine besondere polymerisirende Eigenschaft zukomme, die sie z. B. auch auf Terpenhinöl äussert, das mit $\frac{1}{10}$ seines Volums Schwefelsäure gemischt in Colophien und Tereben verwandelt wird. In derselben Weise werde auch der Kohlenwasserstoff des Weingeistes polymerisirt. Giebt man hiernach z. B. dem Weingeist die Formel $C^2H^2 + HO$, so erhält der Aether die Formel $C^4H^4 + HO$. *Graham* ist der Meinung, dass die Weinschwefelsäure, welche bei der ersten Mischung von Weingeist und Schwefelsäure entsteht, der Stoff sei, der auf den ferner hinzukommenden Weingeist polymerisirend einwirke, aber in keiner anderen Hinsicht eine Bedeutung für die Aetherbildung, auch nicht durch eigene Zersetzung habe.

Es existiren noch einige andere Erklärungen der Aetherbildung, welche zwar für die Wissenschaft vielen Werth haben mögen, den Pharmaceuten aber wenig interessieren, wie die Theorien von *Dumas*, *Mohr* u. a.

Nicht allein Schwefelsäure, auch die Phosphorsäure, Arsensäure, die Chloride des Antimons, Eisens, Zinns, Zinks, Fluorbor haben die Eigenschaft, wenn auch im geringeren Grade, Weingeist in Aether umzuwandeln.

Enthält das zur Aetherdestillation nöthige Gemisch von Schwefelsäure und Weingeist zu wenig von dem letzteren, so steigt der Kochpunkt weit über 140° hinaus und die Schwefelsäure wirkt oxydirend auf den Weingeist, wobei schweflige Säure und kohlenstoffreichere Verbindungen gebildet und zum Theil abgeschieden werden. Zu dergleichen Verbindungen gehört das schwere Weinöl, welches den wissenschaftlichen Namen: schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol und die Formel $AeO, SO^2 + C^4H^4, SO^3$ erhalten hat. Es ist eine farblose aromatische Flüssigkeit von Oelkonsistenz, welche in Wasser untersinkt. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in saures schwefelsaures Aethyloxyd und Aetherol $= C^4H^4$, einen Kohlenwasserstoff, welcher wie Oel auf dem Wasser schwimmt und daher den Namen leichtes Weinöl erhalten hat. Nach einiger Zeit zerfällt dieses von selbst in 2 isomere Verbindungen, welche dieselbe Zusammensetzung $= C^4H^4$ haben. Die eine derselben bleibt flüssig, die andere scheidet sich als ein krystallinischer Körper, Aetherin genannt, ab.

Aether aceticus.

Aether aceticus. Naphtha Aceti. Essigäther. Essigsäure-Aethyläther.

Ph. Bor. Fünfundzwanzig Theile krystallisirtes essigsaureres Natron werden, nachdem sie zuvor durch Erhitzen vom Krystallisationswasser befreit sind, in einen Kolben und dazu eine Mischung aus zwanzig Th. roher Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. (bei 15° C.) und zwölf Th. höchstrectificirtem Weingeist gegeben. Hierauf schliesst man den Kolben sogleich möglichst dicht mit einem Korkstopfen, in welchen ein zweimal gebogenes Glasrohr mit dem einen Schenkel eingesetzt ist, während der andere Schenkel an das Rohr eines Kühlgefässes angesetzt wird. Nachdem das Gemisch eine Nacht

gestanden hat, destillirt man aus dem Wasserbade den Aether ab. Das Destillat wird, wenn es freie Säure enthält, durch Zutropfen von kohlensaurer Kalilösung davon befreit und mit einem gleichen Gewichte essigsaurer Kaliflüssigkeit zusammengeschüttelt. Der Aether wird abgesondert und in dem oben beschriebenen Destillirapparat in der Wärme des Wasserbades über wasserfreies Chlorcalcium oder über essigsaurer Kali rektificirt.

Das spec. Gew. des Essigäthers soll 0,900—0,904 sein und er selbst beim Schütteln mit einem gleichen Volum Wasser an dieses nur den zehnten Theil des Volums abgeben.

Ph. Hass. Die Vorschrift gleicht in der ersten Hälfte ihrer Fassung der vorhergehenden, es werden aber 20 Unz. kryst. essigsaurer Natron, 13 Unz. Engl. Schwefelsäure und 9 Unz. höchstrectificirter Weingeist vorgeschrieben. Als Destillationsgefäß dient eine in ein Wasserbad gesetzte Retorte, der eine Vorlage mittelst Stärkekleister angelegt ist. Die Destillation geschieht zuerst bei sehr gelindem aber allmählig vermehrtem Feuer, bis der Rückstand in der Retorte fast trocken erscheint. Die Vorlage ist immer gut abzukühlen. Dem Destillat werden so lange kleine Stückchen trocknes Chlorcalcium zugesetzt, als unter öfterem Umschütteln und stundenlangem Beiseitestellen aufgelöst werden. Giebt der auf diese Weise abgesonderte Aether etwa einen Geruch nach schwefliger Säure zu erkennen, so fügt man ein Wenig natürliches Manganhypoxyd hinzu. Dann wird endlich der Aether, nachdem ihm eine genügende Menge Kalk zugesetzt ist, so weit rektificirt, bis ungefähr $\frac{6}{7}$ der Flüssigkeit übergegangen sind.

Das spec. Gew. des Essigäthers soll 0,880, dieser in 7—8 Th. Wasser löslich sein und kohlensaures Kali nicht feucht machen.

Ph. Hann. Vierundzwanzig Unz. entwässertes essigsaurer Natron werden in einem Glaskolben nach und nach mit einer Mischung aus neunundzwanzig Unz. konc. Engl. Schwefelsäure und dreiundzwanzig und einer halben Unz. höchstrectif. Weingeist von 0,83 übergossen. Diese letztere Mischung soll einige Tage früher in der Art gemacht sein, dass sie sich stark erwärmte. Der mit einem Kork verschlossene Kolben wird mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und die ätherhaltige Flüssigkeit über freiem Feuer oder im Sandbade abdestillirt. Freie Säure wird aus dem Destillat mit kohlensaurem Natron entfernt, die Masse dann mit dem sechsfachen Volum gesättigter Chlornatriumlösung vermischt, der abgesonderte Aether mit zwei Unz. trockenem Chlorcalcium unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen und rektificirt.

Das spec. Gew. ist 0,900—0,905. Der Essigäther soll mit Wasser geschüttelt nur 8 Proc. seines Volums abgeben. Dosis 5—30 Tropfen.

In der Natur verdanken einige Obstsorten Geruch und Geschmack zum Theil einem Gehalte an Essigäther. In geringer Menge trifft man diesen Aether auch in einigen durch Gährung erzeugten weingeistigen Flüssigkeiten an.

Ein Franzose, Graf *Lauragais*, stellte vor 100 Jahren zuerst den Essigäther durch Destillation aus einem Gemisch von Essigsäure mit Weingeist dar. *Voigt* war der erste, welcher 1780 den Essigäther durch Destillation eines essigsauren Salzes mit Schwefelsäure und Weingeist bereiten lehrte.

Vor 10 Jahren schrieb ich den Kommentar zu den (fünf) neuesten Pharmakopöen Norddeutschlands. In demselben beginne ich die Kommentation unter *Aether aceticus*: *Keine der angeführten Pharmakopöen giebt eine den Anforderungen der Wissenschaft und der Erfahrung genügende Vorschrift zur Essigätherbereitung.* Das Warum habe ich an dieser Stelle weitläufig auseinander gesetzt. Dies ist, wie ich sehe, eine vergebliche Mühe in Bezug auf die Schreiber der kommentirten Pharmakopöen gewesen. Sie verstanden obige Worte nicht. Heut sage ich, trotzdem ich an den Vorschriften eine geringe Verbesserung anerkenne, dennoch: die obigen Vorschriften der drei Pharmakopöen sind schlecht und keine derselben kann ich als Muster für den logischen Gang der Kommentation wählen.

Der Essigäther (essigsaures Aethyloxyd = $\text{AeO} + \bar{\text{A}}$) ist eine neutrale Verbindung des Aethyloxyds mit Essigsäure. Er wird auf dem leichtesten Wege durch Destillation eines Gemisches aus 1 Aeq. eines wasserleeren essigsauren Salzes und 1 Aeq. Aetherschwefelsäure ($= \text{AeO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$) dargestellt. 1 Aeq. Aetherschwefelsäure wird zu diesem Behufe durch eine Mischung aus 1 Aeq. Weingeist (Aethyloxydhydrat = AeO, HO) und 2 Aeq. Schwefelsäure erzeugt.

Nehmen wir die Aequivalententafel zur Hand, so gehören nach derselben zur Bereitung eines Aeq. = 88 Gewichtsth. Essigäthers ($\text{AeO}, \bar{\text{A}}$):

1 Aeq. wasserfreies Natronacetat, $\text{NaO}, \bar{\text{A}}$, = 82 Gwth.

2 — Schwefelsäurehydrat, $2(\text{SO}^3, \text{HO})$ = 98 —

1 — wasserleerer Weingeist, AeO, HO = 46 —

Auf 12 Th. wasserleeres Natronacetat sind also 14,3 Th. Schwefelsäure von 1,841 spec. Gew. bei 17,5° C. erforderlich

$\text{NaO}, \bar{\text{A}}$ $2(\text{SO}^3, \text{HO})$

82 : 98 = 12 Th. : x (=14,3) Th.

und 6,73 Th. wasserleerer Weingeist

$\text{NaO}, \bar{\text{A}}$ AeO, HO

82 : 46 = 12 Th. : x (=6,73) Th.

Diese 6,73 Unz. wasserleerer Weingeist sind in					bei 17,5° C.
7,2 Unz. Weingeist von	0,812 spec. Gew.				
7,4 " " "	0,820 " "				
7,74 " " "	0,830 " "				
7,82 " " "	0,833 " "				
7,9 " " "	0,835 " "				
8,1 " " "	0,840 " "				

enthalten.

Vergleichen wir diese Resultate aus den stöchiometrischen Berechnungen mit den obigen Vorschriften, so finden wir wenig Uebereinstimmendes; besonders ist die Weingeistmenge in den Vorschriften der *Ph. Hann.* und auch der *Ph. Bor.* zu gross. Letztere Pharmacopöe hat zu viel Schwefelsäure, *Ph. Hass.* etwas zu wenig dieser Säure vorgeschrieben. In der Praxis ist aber das stöchiometrische Verhältniss zwischen den zur Essigäthererzeugung nöthigen Substanzen gerade das beste, um ein gutes Präparat zu erzielen. Nach diesem Verhältniss habe ich schon vor 10 Jahren gearbeitet und zu Pfunden einen absoluten Essigäther dargestellt, obgleich *Mohr* zu jener Zeit der Meinung war, dass kein Gran reiner absoluter Essigäther in der Welt existiren möge.

Ob der Weingeist ein alkoholisirter oder höchstrectificirter, die Schwefelsäure das einfache Hydrat oder von einem spec. Gew. von 1,830—1,835 ist, hat auf das Quantum der Essigätherausbeute fast keinen Einfluss, wie mir die in dieser Hinsicht angestellten Versuche ergeben haben. *Ph. Hann.* lässt ein halbmal mehr Weingeist verwenden als nöthig ist, auch *Ph. Bor.* schreibt $\frac{1}{6}$ zuviel Weingeist vor.

Obige Pharmacopöen lassen eine conc. Schwefelsäure verwenden, welche das einfache Hydrat ist, also durch Mischung von Englischer mit rauchender erzeugt werden muss. Wie vorhin bemerkt kommt man mit einer Säure von 1,830—1,835 ebensoweit, wenn nur das richtige Mengenverhältniss festgehalten wird. *Ph. Bor.* schreibt zu viel, *Ph. Hass.* zu wenig der Säure vor. Da *Ph. Bor.* sowohl Weingeist wie Schwefelsäure mehr als nöthig zusetzen lässt, so werden in ihrem Präparate auch stets kleine Mengen Aether vorhanden sein. Allerdings giebt man die Bildung von Aether bei einer Temperatur von 125—130° an, sie tritt aber auch im kleinern Maassstabe unter dem Kochpunkte des Wassers auf.

Der zweite wesentliche Moment der Essigätherdarstellung liegt in der Destillation aus dem Wasserbade, die ich auch in dem Kommentar zu den neuesten Pharmacopöen etc. bereits als eine Hauptbedingung hingestellt habe. Der reine Essigäther kocht bei 77—80° C. Durch Destillation aus dem Sandbade und besonders über freiem Feuer, für das die Verfasser der *Ph. Hann.* bei jeder Gelegenheit eine besondere Vorliebe an den Tag legen, fällt nicht nur die Ausbeute an Essigäther

geringer aus, dieser ist auch weit saurer und mit brenzlichen Produkten geschwängert. Der Grund davon liegt darin, dass die Destillationsmasse nicht eine völlig flüssige ist, daher stellenweise eine Ueberhitzung eintritt und durch dieselbe ein Theil des bereits gebildeten Essigäthers in Weingeist und Essigsäure zerfällt.

Der dritte Hauptmoment in der Essigäthererzeugung ist die Abscheidung des Weingeistes und Wassers, so wie auch der Säure aus dem ersten Destillat. Das Destillat aus dem Wasserbade ist sehr wenig oder kaum sauer, das aus dem Sandbade erhaltene sehr sauer. Die Säure ist hier freie Essigsäure, im letzteren Falle auch wohl schweflige Säure und andere brenzliche saure Produkte. Etwas kohlen-saures Natron oder Kali nehmen in Wasser gelöst und mit dem sauren Aether geschüttelt die freie Säure fort. Zur Entziehung des Weingeistes, von der *Ph. Hass.* ganz absteht, lässt *Ph. Bor.* den rohen Essigäther mit einem gleichen Gewicht officineller essigsaurer Kalilösung (die $33\frac{1}{3}$ Proc. Kaliacetat enthält), die *Ph. Hann.* mit dem 6fachen Volum gesättigter Chlornatriumlösung zusammenschütteln. Die erstere Pharmakopöe schreibt dies so vor, weil sie die Auflöslichkeit des Kaliacetats in Weingeist vor Augen hat, sie also auch der festen Meinung ist, die Lösung dieses Salzes werde dem Essigäther den Weingeist entziehen, die andere Pharmakopöe dagegen, weil es wo in irgend einem Blatte gestanden hat. Merkwürdig ist es nun, dass weder durch die eine noch die andere Salzlösung der Zweck erreicht wird, weder die eine noch die andere entzieht dem Essigäther den Weingeist, sondern nur sehr begrenzt einen weingeistreicheren Essigäther. Dass dennoch einiger Erfolg eintritt, kann nur der grossen Menge von Salzlösung zugeschrieben werden. Mit dieser grossen Menge wird aber die Essigätherbereitung unnöthig theurer gemacht, so dass der Pharmaceut wieder in die Lage kommt, den Essigäther nicht so billig darstellen zu können, wie der Fabrikant. Hier ist das unschuldige Wasser, wie ich es schon vor 10 Jahren besonders dazu empfohlen habe, der beste Weingeistentzieher. Was das Wasser an Essigäther zugleich auflöst, geht nicht verloren und kann daraus durch Zusatz von Kochsalz wieder abgeschieden werden. Will man den Weingeist vollständig beseitigen, so darf man den rohen Essigäther nur 2—3 mal mit dem vierten Theil seines Volums lauwarmen Wassers unter Durchschüttelung waschen. Was z. B. das gleiche Gewicht Kaliacetatlösung der *Ph. Bor.* bewirkt, lässt sich durch Schütteln des Essigäthers mit $\frac{1}{4}$ Volum lauwarmen Wassers sicherer und leichter erreichen. Die *Ph. Bor.* und *Ph. Hann.* werden aber einwerfen, dass der Essigäther dadurch wasserreicher werde. Nun ich meine, dass ihnen dies wenig Kummer verursachen könne, weil sie ja den Essigäther nachher mit Chlorecalcium oder essigsau-rem Kali entwässern lassen.

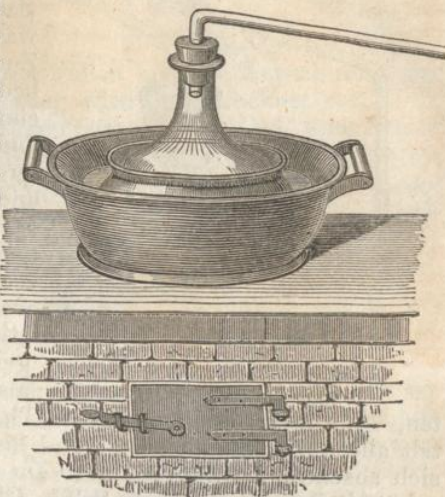
Der vierte Moment in der Darstellung ist die Rektifikation des von Weingeist und Wasser befreiten Essigäthers. Die Rektifikation wird aus dem Wasserbade vorgenommen. Destillirt der Essigäther bei einer Temperatur von 77—80° C. ab, so erfährt er keine Zersetzung, bei höherer Temperatur erleidet er dagegen immer eine geringe Zersetzung in Weingeist und freie Essigsäure. Diese Erscheinung tritt besonders in metallenen Destillationsgefäßen auf.

Darstellung des Essigäthers. Es ist die Darstellung des Essigäthers im pharmaceutischen Laboratorium eine angenehme Arbeit, und wenn grobe Fahrlässigkeit nicht vorfällt, auch keine gefährliche. Der Essigäther hat nicht zu einem Drittel die Eigenschaft des Aethers, in Dampf überzugehen und mit der Luft gemischt und angezündet zu explodiren. Die Darstellung ist vortheilhaft in pekuniärer Hinsicht, anderer Seits weiss man von welcher Güte das hergestellte Präparat ist.

In einen irdenen Topf giebt man 10½ Gewichtstheile Weingeist von 0,830—0,833 spec. Gew. und giesst dazu in einem feinen Strahle und unter Umrühren 20 Th. Engl. Schwefelsäure von 0,833 spec. Gew. (oder 20½ Th. einer Säure von 0,830 spec. Gew.) bei 17,5° C. Das Gemisch giebt man in einen kurzhalssigen Kolben und lässt es auf dem Dampfapparat einige Stunden in der Wärme stehen. Es soll in diesem letzteren Falle die Bildung von Aetherschwefelsäure begünstigt werden. Ich habe auch ohne diese Erwärmung keine Einbusse an Essigäther beobachtet. Da sie übrigens ohne weitere Mühe auszuführen und der Erfolg daraus nach den theoretischen Ansichten ein erwünschter ist, so wäre es gewiss Unrecht, davon abzurathen. Diesem Gemisch, welches sich in einem kurzhalssigen Kolben befindet, giebt man nach dem Erkalten nach und nach löffelförmig 16 Th. gepulvertes, vom Krystallwasser befreites, rohes essigsäures Natron hinzu. Diese Portion wasserfreies Salz wird nach der unter *Natrum aceticum* angegebenen Weise aus 26½ Th. krystallisirtem erhalten. Nach jedem Zusatz setzt man die Flüssigkeit in eine sanfte Bewegung. Sollte sich die Mischung stark erhitzen, so schliesst man den Kolben mit einem Kork und lässt erst eine Abkühlung eintreten, ehe man mit dem Zusatze des Salzpulvers fortfährt. Ist alles Salz eingetragen, und sollten sich in der Mischung härtere Salzklumpen gebildet haben, so sucht man dieselben mit einem hölzernen Stabe soviel als möglich zu zertheilen. Den Kolben setzt man in ein Wasserbad. Wer nicht mit einer passenden Vorrichtung am Dampfapparat für diesen Fall versehen ist, stellt auf den Windofen oder ein Feuerloch einen halb mit Wasser gefüllten Kessel, den Kolben aber in ein Sandbad, welches man in einem nicht zu hohen irdenen oder eisernen Topf angebracht hat, und diesen Topf in jenen Kessel und feuchtet den Sand mit Wasser stark an. Auf diese Weise erhält der Kolben einen

festen Stand und ihm kann das Recht, im Wasserbade erwärmt zu werden, im vollen Maasse zukommen. Erreicht das Wasser im Kessel die Temperatur von 95° , so ist sie im Kolben ungefähr 85 bis 90° , also für den vorliegenden Zweck ganz geeignet. Das gläserne (oder bleierne)

Dampfleitungsrohr kann man entweder mit dem Göttlingschen Kühler verbinden, oder bei grösserer Länge in eine Vorlage direkt hineinreichen lassen, wenn man diese mit kaltem Wasser oder Schnee kalt hält. Eine besondere Lutirung ist nicht nöthig. Man verstopft vielleicht den Hals der Vorlage mit etwas Papier.

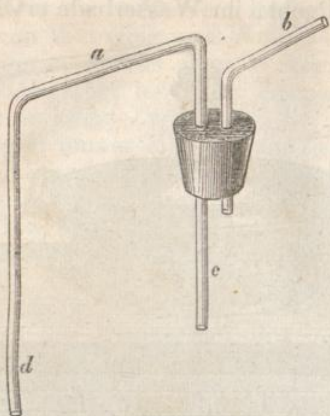


Extemporirtes Wasserbad für die Essigätherdarstellung.

Bequemer und besonders aber bei Darstellung grösserer Mengen Essigäther ist die Anwendung einer kupfernen Destillirblase, welche ihren Platz im sogenannten Dampfapparat hat. Sie wird von dem Gemisch nicht angegriffen. Man verbindet sie dicht mit dem Kühlgefäss durch Verschraubung, aber der Sicherheit halber auch mit feuchter Blase.

Hält man die gehörige Destillationstemperatur von 80 — 90° inne, so ist es nicht ungewöhnlich, dass die zuerst übergehenden Antheile des Destillats neutral sind. Gegen das Ende der Destillation bringt man das Wasserbad ins Kochen.

Das Destillat enthält Weingeist, Wasser und etwas freie Essigsäure. Schweflige Säure fand ich nie in dem aus dem Wasserbade abdestillirten Essigäther. Man giebt dem Destillat $\frac{1}{4}$ Volum klares Kalkwasser zu, schüttelt kräftig durcheinander und probirt mit Lackmuspapier, ob der Essigäther sauer reagirt. In diesem Falle tröpfelt man noch verdünnte kohlensaure Kalilösung oder setzt etwas doppeltkohlensaures Natron hinzu, schüttelt und prüft. Ph. Hann. schreibt zum Wegnehmen der Säure das rohe kohlensaure Natron vor. Ich kenne einen Fall, in welchem aus übertriebener Oekonomie auch zu diesem Salze gegriffen wurde und statt eines reinen Aethers erhielt man durch Rectifikation einen stinkenden, der mit der Zeit Schwefel absetzte. Liegt es daran den Essigäther möglichst von Weingeist frei zu machen, so hebt man den Essigäther vom Wasser ab und schüttelt ihn noch einmal mit $\frac{1}{3}$ Volum lauwarmen Wassers. Die Scheidung geschieht mittelst des Korkes mit Heberrohr, welches oben Seite 186 näher be-



Kork mit Heberrohr.

ten. Man setzt im Ganzen 2—3 Th. dieses Salzes hinzu, schüttelt alle Viertelstunden um, und lässt den Aether in der Ruhe sich abscheiden. Man sondert ihn von dieser Flüssigkeit und schüttelt ihn mit weiteren 2 Th. Chlorcalcium während 8—10 Stunden öfters durcheinander. Endlich dekantirt und rektificirt man aus einem Kolben bei 80—90° C., also unter der Wärme des Wasserbades. Metallene Gefässe nimmt man nicht gern, weil gegen das Ende der Destillation kleine Mengen Essigäther zersetzt werden, und das Destillat eine säuerliche Reaktion zeigt. Die Vorschrift der *Ph. Hass.* lässt die Rektifikation über etwas Aetzkalk vornehmen. Dass dann zum Theil essigsaure Kalkerde und Weingeist erzeugt werden, kann man sich denken. Uebrigens ist die Rektifikation über schwere pulverige Körper wie Kalkerde, Magnesia äusserst unangenehm. Es tritt ein stossendes, polterndes und spritzendes Kochen ein, und der Arbeiter ist nicht nur in fortwährender ängstlicher Spannung gehalten, er wird sogar oft gezwungen, die Destillation zu unterbrechen. Die ersten und letzten Antheile des Destillats sondert man gern von den mittleren Theilen ab, weil sie dem spec. Gew. nach oft nicht probehaltig sind. Nach der Beendigung der Rektifikation giebt man die Chlorcalciumlösung und die Waschwässer in den Kolben und destillirt den Aether ab, den man zu einer späteren Rektifikation aufbewahrt.

Ueber den Kostenpreis der Darstellung diene folgende Rechnung.

Rohes kryst. Natronacetat	26½ Zoltpfd.	139 Sgr.
Schwefelsäure	20 —	20 —
Weingeist	10½ —	37 —
Chlorcalcium	—	6 —
Feuerung	—	10 —
Gefässe	—	5 —

Summa 217 Sgr.

geschrieben ist, oder durch den Scheidetrichter. Die Waschwässer hebt man vorläufig auf. Zur Abscheidung des Wassers bedient man sich des Chlorcalciums, das durch Schmelzen und Erhitzen von seinem Wassergehalte ziemlich befreit ist und neutral reagirt. Man setzt davon als gröbliches Pulver nach und nach hinzu, damit die Flüssigkeit nicht zu heiss werde. Es entzieht dem Essigäther Wasser, auch etwas Weingeist, zerfließt und scheidet sich als schwere Flüssigkeit nach unten.

Gewonnen werden

Essigäther von 0,9 spec. Gew. 15 Zollpfd. à 19 Sgr. . 285 Sgr.

Essigäther aus den Spülwässern 1½ — 20 —

Summa 305 Sgr.

Die Arbeit ist wie in anderen Fällen nicht in Anrechnung gebracht. Die Chlorcalciumlösung wird eingetrocknet etc.

Theorie der Essigäthererzeugung. Wird essigsäures Natriumoxyd ($\text{NaO}, \bar{\text{A}}$) mit Aetherschwefelsäure ($\text{AeO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$) gemischt, so verbindet sich unter Wärmeentwicklung das Natriumoxyd mit der Schwefelsäure zu 2fach schwefelsaurem Natriumoxyd und das Aethyloxyd (oder Aether = AeO) mit der Essigsäure zu essigsäurem Aethyloxyd (Essigäther, = $\text{AeO}, \bar{\text{A}}$). Dieses letztere wird durch Destillation abgeschieden. Aus $\text{NaO}, \bar{\text{A}}$ und $\text{AeO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$ bilden sich $\text{NaO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$ und $\text{AeO}, \bar{\text{A}}$.

Eigenschaften des officinellen Essigäthers. Dieser ist eine neutrale klare farblose flüchtige leichtflüssige leichtentzündliche Flüssigkeit von ätherartigem, angenehm erfrischendem Geruch und Geschmack. Spec. Gew. 0,900—0,904 *Ph. Bor.*, oder 0,900—0,905 *Ph. Hann.*, oder 0,880 *Ph. Hass.* Siedepunkt ungefähr 77° C.

Der reine Essigäther ist eine ähnliche Flüssigkeit von 0,9043 spec. Gew. (bei 17,5°), welche nach *Feldhaus* bei 77° C. kocht und mit gleichviel Wasser durchschüttelt bei 15,5° an dieses 4,9 Proc. seines Gewichts abgibt. Der Essigäther ist leicht entzündlich, brennt mit blaugelber russender Flamme unter Verbreitung eines sauren Geruches und Hinterlassung eines flüssigen sauren Rückstandes. Mit Weingeist, ätherischen Oelen und ähnlichen Flüssigkeiten lässt er sich wie der Aether vermischen. Harze löst er auf. Durch kausische und kohlen saure Alkalien wird er in Weingeist und Essigsäure, welche letztere sich mit den Alkali verbindet, zerlegt, besonders beim Erwärmen. Aus KAO, HO und $\text{AeO}, \bar{\text{A}}$ z. B. werden $\text{KAO}, \bar{\text{A}}$ und AeO, HO . Die Formel des Essigäthers ist $\text{C}^4\text{H}^5\text{O} + \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$ oder $\text{AeO} + \bar{\text{A}}$. Essigäther über seinen Kochpunkt erhitzt, ebenso sein Dampf mit atmosphärischer Luft gemischt erleidet eine Zersetzung in Weingeist und Essigsäure. Daher riecht es in den Räumen sauer, wo Essigäther rektificirt wird. Das Aeq. Gew. ist 88. Zur Darstellung des reinen (absoluten) Essigäthers werden Natronacetat, Schwefelsäure und Weingeist nach dem oben angegebenen stöchiometrischen Verhältnisse gemischt der Destillation aus dem Wasserbade unterworfen. Das Destillat wird zuerst mit einem gleichen Volum Kalkwasser geschüttelt, dekantirt, zweimal mit $\frac{1}{2}$ Volum destill. Wasser geschüttelt, wiederum dekantirt und nun mittelst Chlorcalcium entwässert und dann rektificirt. Die Rektifikation geschieht anfänglich bei einer Temperatur zwischen 70 bis 80°. Das hierbei übergehende erste Drittel wird entfernt. Die übrigen bei 80 bis 85° übergehenden 2 Drittel werden noch einmal mit $\frac{1}{2}$ ihres Volums Wasser geschüttelt, der abgeschiedene Aether mit Chlorcalcium entwässert und dann rektificirt. Die völlige Reinigung des Essigäthers von Weingeist ist sehr schwierig. Sie gelingt durch wiederholtes Schütteln des Essigäthers mit Wasser am besten. Salzlösungen nehmen den Weingeist in geringerem Maasse und auch nur dann daraus auf, wenn sie gehörig verdünnt sind. 17 bis 18 Th. Wasser lösen bei 17,5° C. 1 Th. reinen Essigäther, 28 Th. Essigäther ungefähr 1 Th. Wasser auf. Wird in einer Lösung des Essigäthers in Wasser ein Salz, z. B. Kaliacetat oder Chlornatrium, gelöst, so scheidet sich der Essigäther grössten Theils wieder ab. Enthält die Lösung zugleich Weingeist, so nimmt der abscheidende Aether einen Theil desselben auf. Es existirt noch eine basische ätherähnliche Verbindung des Aethyloxyds mit Essigsäure, welche von ihrem Entdecker *Doebereiner* Sauerstoff-

äther, von *Liebig* Acetal genannt worden ist. Die Formel derselben ist $3\text{AeO},\text{A}$. Neben Aldehyd und Essigsäure erzeugt sie sich beim Kontakt von Weingeistdampf und Platinmohr, mit welchem sie längere Zeit in Berührung zu Essigsäure wird. Sie wird ferner erzeugt durch Destillation einer Mischung aus Weingeist, Schwefelsäure und Mangansuperoxyd.

Die Anwendung des Essigäthers kommt mit der des Aethers überein. Man giebt ihn bei Magenkrampf, krampfhaften Erbrechen, septischen Zuständen zu 10–40 Tropfen. Aeusserlich verwendet man ihn gegen Zahnschmerzen (30 Tropfen in den Mund und auf den hohlen Zahn gegeben), zu nervenstärkenden Einreibungen, bei Ohnmachten etc. Im Handverkauf wird er rein oder mit Weingeist verdünnt abgegeben, je nachdem das Publikum daran gewöhnt ist.

Aufbewahrung. Der Essigäther wird in ähnlicher Weise wie der Aether (Seite 191) aufbewahrt.

Prüfung des Essigäthers auf Güte und Reinheit. Der officinelle Essigäther ist kein reiner Essigäther, er enthält Weingeist und Wasser als Beimischungen. Ein Weingeistgehalt ist weniger schädlich, ein Wassergehalt dagegen disponirt den Essigäther bei längerer Aufbewahrung zur Zersetzung in Weingeist und Essigsäure. Daher findet man zuweilen, dass ein Essigäther, welcher als völlig neutral in Flaschen gefüllt war, nach längerer Zeit säuerlich reagirt. Den Wassergehalt erkennt man beim Schütteln mit trockenem essigsauren Kali (oder auch kohlsaurem Kali), wenn dieses Salz feucht wird oder zerfliesst. Das specifische Gewicht eines Essigäthers giebt für die Reinheit, so wie Weingeist- und Wassergehalt desselben keinen Maassstab ab. Die bequemste Probe auf den Weingeistgehalt des Essigäthers ist das Maass der Auflöslichkeit des letzteren in Wasser. Hierzu verwendet man dasselbe graduirte Cylinderglas, welches man auch zur Prüfung des Aethers (s. S. 192) benutzt. Bis 0 füllt man Wasser *), von 0 bis 10 Essigäther, verschliesst die Oeffnung mit einem Finger und schüttelt kräftig durcheinander. In der Ruhe scheidet sich die Mischung in 2 Schichten. Von der oberen Aetherschicht soll sich nach der *Ph. Bor.* ungefähr der 10te Theil, nach *Ph. Hann.* der $12\frac{1}{2}$ Theil mit der unteren Wasserschicht vereinigen und diese also um so viel grösser werden. Beide Pharmacopöen sind hier, wie es scheint, im Irrthume. Ein Essig-



Aetherprobir-
cylinder.

*) Das Niveau des Wassers in dem Cylinder bildet eine konkave Fläche, die beim Aufgiessen des Essigäthers fast zu einer Ebene wird. Man giesst daher so viel Wasser in den Cylinder, dass der 0-Strich die Konkavität des Wasserniveaus etwas unter der Mitte durchschneidet. Hierauf setzt man einige Tropfen Essigäther, und dann, wenn nöthig, mittelst der Spritzflasche soviel Wasser hinzu, dass das Wasserniveau mit dem 0-Strich zusammenfällt.

äther genau nach Vorschrift der *Ph. Bor.* bereitet gab den 12ten Theil seines Volums an Wasser ab, während das Präparat der *Ph. Hann.* sogar den 7ten Theil abgab. Auf grosse Genauigkeit kann diese Probe nie Anspruch machen, weil eines Theils der Aether Wasser auflöst, anderen Theils auch das Wasser durch die Aufnahme von Essigäther und Weingeist eine andere specifische Schwere erlangt. Für jetzt bleibt sie jeden Falls die bequemste und einfachste Probe. Die Trennung des Wassers und Aethers von einander erfolgt nach dem Umschütteln zwar schnell, jedoch bleiben im Wasser einige Aetherbläschen schwimmen, welche nur langsam und allmählig an der Scheidegrenze sich absetzen. Will man daher mit Genauigkeit in dieser Probe verfahren, so muss man nach dem Durchschütteln der Selbstabschichtung der beiden Flüssigkeiten etwas Zeit lassen. Nach *Feldhaus* soll die Volumvermehrung des Wassers mit den Gewichtsprocenten an Weingeist in dem Essigäther in einem gewissen Verhältniss stehen. Man darf nur stets 4 von der Procentzahl des Volums, durch welches das Wasser vermehrt wird, abziehen, um die Gewichtsprocentzahl des Weingeistes zu erfahren. Ein Essigäther, der an ein gleiches Volumen Wasser 10 Volumprocente abgab, enthält (10 minus 4) 6 Gewichtsproc. Weingeist. Bei einem Gehalt von 17 Proc. Weingeist an wird die Rechnung jedoch sehr unsicher. Nach Versuchen stellte sich heraus, dass ein weingeisthaltiger, aber fast völlig wasserfreier Essigäther weniger an Wasser abgiebt als ein solcher, der noch Wassertheile enthält. Aus diesem Grunde kann es nicht auffallen, dass zwei verschiedene Essigäther von ein und demselben spec. Gew. auch verschiedene Mengen an Wasser abgeben. Enthält der Essigäther zugleich freien Aether, so giebt er um so weniger an Wasser ab, je mehr er freien Aether enthält. Sein spec. Gew. ist aber alsdann leichter. Wie man hieraus sieht, ist es nothwendig, mit der so eben abgehandelten Probe auch das spec. Gew. des Essigäthers zu vergleichen. Nur in dieser Weise erlangt sie den Vorzug, welchen sie vor anderen Proben verdient.

Um den Essigäthergehalt analytisch zu bestimmen zer setzt man ihn in wässriger Lösung mit Aetzbaryt, entfernt den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure und fällt den essigsauren Baryt im Filtrat mit Schwefelsäure. (*Feldhaus*).

Enthält der Essigäther freie Säure, so röthet er eingetauchtes Lackmuspapier sofort. Hierbei ist zu bemerken, dass auch der neutrale Essigäther während des Verdunstens einer geringen Zersetzung unterliegt und desshalb beim Abdunsten von dem Lackmuspapier dieses schwach röthet. Das mit dem Essigäther geschüttelte Wasser darf weder mit Chlorbaryumlösung einen Niederschlag geben, noch darf der Essigäther im Uhr gläschen in der Wasserbadwärme verdampft einen Rückstand lassen.

War bei der Bereitung des Essigäthers ein fuselöhlhaltiger Weingeist verwendet, so sind auch kleine Mengen Essigsäure-Amyläther gegenwärtig, die sich beim Abdunsten des Essigäthers auf der Handfläche durch einen Birnengeruch zu erkennen geben, aber schwerlich als eine verwerfliche Verunreinigung angesehen werden können.

Aether camphoratus.

Aether camphoratus. (Naphtha Vitrioli camphorata.)

Ph. Hann. Eine Lösung von einem Th. Kamfer in zwölf Th. Aether. Dosis 5—15 Tropfen.

Aether phosphoratus.

Aether phosphoratus.

Ph. Hann. In einer Flasche werden sechszehn Gran Phosphor mit einer halben Unz. höchstrectif. Weingeist übergossen. Durch Eintauchen des Glases in heisses Wasser wird der Phosphor erst geschmolzen, durch anhaltendes Schütteln in ein körniges Pulver verwandelt, von diesem der Weingeist abgegossen, der Phosphor mit etwas Aether abgewaschen und nun mit zwei Unz. Aether $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt. Unter öfterem Umschütteln lässt man 4 Tage stehen, giesst dann den Aether von dem nicht gelösten Phosphor ab und bewahrt ihn in kleinen, wohl verschlossenen, ganz vollen Gläsern an einem kühlen und dunklen Orte auf. Dosis 5—12 Tropfen.

Der Aether löst $\frac{1}{40}$ Phosphor auf, je mehr er aber Weingeist und Wasser enthält, um so weniger vermag er zu lösen. Der Aether der *Ph. Hann.* löst höchstens $\frac{1}{70}$ Phosphor auf. Die obige Vorschrift ist umständlich genug. Einfach setzt man den in Scheibchen geschnittenen und zwischen Fliesspapier schnell abgetrockneten Phosphor mit dem Aether unter bisweiligem Umschütteln eine Woche bei Seite. Der Aether ist dann soweit mit Phosphor gesättigt, als eben möglich ist.

Eigenschaften. Der *Aether phosphoratus* bildet eine klare, farblose oder fast farblose, nach Aether und Phosphor riechende Flüssigkeit. In die warme Hand gegossen verdunstet zuerst der Aether, worauf der gelöst gewesene Phosphor auf der Verdunstungsfläche sich in einen weisslichen Dampf (phosphorige Säure) verwandelt. Mit siedendem Wasser in Berührung zusammengebracht entzündet sich dieser Aether. Enthält er Wasser, so verdirbt er sehr bald unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Essigsäure, phosphoriger Säure etc. Dem Tageslicht ausgesetzt geht sein Phosphor in amorphen rothen Phosphor über, der sich pulvrig abscheidet. Auch in der Kälte lässt er einen Theil seines Phosphors fallen.

Aufbewahrung. Man hebt das Präparat in kleinen ganz

gefüllten und gut verkorkten und tektirten Fläschchen in einer mit trockenem Sand gefüllten Büchse oder einem Kästchen an einem trocknen Orte des Kellers neben Phosphor auf. So lange er klar ist, ist er auch zur Dispensation brauchbar.

Phosphor und auch der *Aether phosphoratus* werden zu den Giften gerechnet. Das Gefäß, in welchem man die Auflösung des Phosphors bewirkt hat, wird vernichtet, nachdem man daraus den ungelöst gebliebenen Phosphor in den Phosphorvorath wieder zurückgegeben hat. Arbeitet man nach Vorschrift der *Ph. Hann.*, so ist auch der gebrauchte Weingeist fortzugießen.

Aloë.

Aloë lucida. Aloë Soccotrina. Aloë Capensis. Aloë.

Ph. Bor. Die Aloë bildet harzig glänzende, an den Rändern durchscheinende, in der Kälte zerreibliche, in der Wärme erweichende massige Stücke von grünlich dunkelbrauner, zerriebenen von grünlich gelber Farbe, von sehr bitterem Geschmacke, und mit muscheligen Bruche. Mit Wasser giebt sie eine trübe, mit Weingeist eine klare Lösung.

Ph. Hass., Hann.

Verschiedene Species **Aloë**, z. B.

Aloë vulgaris (Lam.), — Socotorina (Lam.), — arborescens (Dec.), — perfoliata (Thunb.), — spicata (Thunb.), — Commelini (Wildenow), — mitraeformis (Lam.), — purpurascens (Haw.) etc.
Asphodeleae (Jussieu). Hexandria Monogynia.

Diese Aloëarten sind strauch- und baumartige Gewächse der wärmeren Gegenden Afrikas, Asiens und Amerikas. Auch Griechenland erzeugt einige derselben. Sie haben sehr saftige Blätter, die unter ihrer grünen Oberhaut mit bitterem farblosen Aloësaft gefüllte Zellen, in ihrer Mitte ein schleimiges geschmackloses, mit eiweisshaltigem Saft gefülltes Mark enthalten. Der Saft der Blätter liefert eingetrocknet die Aloë.

Die Art der Gewinnung der Aloë ist eine verschiedene. Die Hottentotten machen Einschnitte in die Blätter, fangen den ausfliessenden Saft auf Blättern, die auf den Boden gelegt werden, auf und lassen ihn an der Sonne eintrocknen. — Auf der Insel Sokotora (östlich von Afrika gelegen) werden die Blätter zerschnitten, der Saft ausgepresst, durch Aufkochen geklärt und eingetrocknet. — Auf Jamaika zieht man die zerschnittenen Blätter mit heissem Wasser aus und dampft den Auszug zur Trockne ein.

Die Aloësorten des Handels mögen ihre Verschiedenheit mehr den Bereitungsarten als ihrer Abstammung verdanken.

Man unterscheidet im Handel 2 Hauptarten Aloë.

I. **Durchsichtige Aloëarten.** Dieselben sind in dünnen Schichten durchscheinend oder durchsichtig. (Sie enthalten Aloëtin, amorphes Aloin). Der Geruch ist safran- oder myrrhenartig, der Geschmack widerlich bitter. Unterarten sind:

1. Die Kapaloë, glänzende Aloë, *Aloë Capensis*, *Aloë lu-*

cida. Sie kommt vom Kap der guten Hoffnung. Die Mutterpflanzen sind *Aloë spicata*, — *arborescens*, — *Lingua*. Diese Aloë ist die gebräuchlichste und beste Handelswaare in Europa und von *Ph. Bor.* und *Hass.* als officinell aufgenommen. Welche Sorte die *Ph. Hann.* für gut und brauchbar hält, kann man aus ihrem Texte nicht herausfinden. Sie zählt alle schlechten und guten Aloësorten auf, versucht an jeder ihre Wissenschaft an den Mann zu bringen und vergisst, wie gewöhnlich den Hauptzweck.

Die Kapaloë ist dunkelbraun und im reflektirten Lichte grünlich schwarz. Sie besteht aus unförmlichen Stücken mit splittrigem glasglänzenden muschligen Bruche, ist an den Kanten röthlichbraun durchscheinend und giebt ein gummiguttgelbes Pulver mit einem schwachen Stich ins Grünliche.

2. Sokotrinische Aloë, *Aloë Socotorina* oder *Sucotrina*. Diese kommt von der Insel Sokotora am Eingange des Arabischen Meerbusens, von Zangebar und Melinda. Sie kommt jetzt selten auf den Europäischen Markt. Die Mutterpflanzen sollen sein: *Aloë Socotorina*, — *purpurascens*. Diese Sorte unterscheidet sich von der vorhergehenden nur durch eine braunrothe oder granatrothe Farbe. Sie giebt ein goldgelbes Pulver. Flüssige Sokotrinische Aloë bildet eine teigige granatrothe Masse, die Aloëkrystalle enthält.

II. *Undurchsichtige Aloëarten*. Diese haben einen wenig glänzenden oder matten Bruch. (Sie enthalten Aloin in Krystallen.) Der Geruch ist eigenthümlich safran- oder myrrhenartig. Der Geschmack etwas widerlich und sehr bitter. Unterarten sind:

1. Leberaloë, (ostindische Aloë,) *Aloë hepatica*, so benannt wegen ihrer Leberfarbe. Mutterpflanzen sind *Aloë vulgaris*, *A. perfoliata*. Sie kam früher aus Griechenland, jetzt wird sie aus Bombay gebracht. Sie bildet unregelmässige leberbraune Massen, mit wenig oder matt glänzendem Bruche und eigenthümlich schwarzbraunen Streifen. Sie giebt ein rhabarbergelbes Pulver.

2. Barbados-Aloë, *Aloë Barbadosis*, kommt von Barbados und Jamaika. Sie ist dichter, härter, auf dem Bruche matter, ohne die schwarzbraunen Streifen wie bei der Leberaloë, und gemeinlich dunkler an Farbe, als diese.

3. Curaçao-Aloë, *Aloë Curassavica*, kommt von der Insel Curaçao. Sie ist aussen pechschwarz, im Bruche dunkelbraun und muschlig. Von widerlichem Geruch.

4. *Aloë de Mecca* und *Aegyptiaca* gehören zu der Leberaloëart.

III. *Rossaloë*, *Aloë caballina*, heisst jede schmutzige unreine Aloë in schwärzlichen Massen, oft von empyreumatischem Geruche. Viel dieser Sorte kommt von den südlichen Küsten Spaniens. Die Rossaloë ist als schlechteste Sorte immer zu verwerfen. Sie wurde früher in der Veterinärpraxis gebraucht.

Es tauchen alljährlich neue Aloësorten auf dem Handelsmarkt auf, von verschiedener Beschaffenheit und mit verschiedenen Namen, verschwinden aber auch ebenso bald, weil sie sich selten der guten Kapaloë äquivalent zeigen. Im Einkauf verdient stets die harte Kap-Aloë den Vorzug. Weiche Sorten, deren Stücke beim Liegen leicht in einander fließen, sind für den Pharmaceuten lästig.

Die Leberaloë wird mit Unrecht von Vielen als die beste Aloësorte geschätzt, ihr Werth scheint nur in dem höheren Einkaufspreise zu liegen.

Prüfung der Aloë. Gute Aloë besteht durchschnittlich aus 55 Proc. Extraktivstoff und Aloëbitter (Aloin) und 35 Proc. Harz, 5 Eiweissstoff, Feuchtigkeit. Das Harz bleibt beim Auflösen der Aloë in der 10fachen Menge kaltem Wasser ungelöst zurück. Die Aloë giebt mit 3 Th. heissem Wasser eine klare dunkle Auflösung, die beim Erkalten einen Theil des Harzes fallen lässt. In schwachem und starkem Weingeist ist sie klar und völlig löslich. Die weingeistige Lösung wird mit der Zeit dunkler.

Schroff hält es für das beste Zeichen einer guten Aloë, gepulvert und mit wenig Wasser befeuchtet, unter dem Mikroskop betrachtet, rasch zu grossen runden Bläschen, die in einer gelben Flüssigkeit schwimmen, nach Zusatz von mehr Wasser in kleine rundliche amorphe Massen zu zerfallen und zu harzartigen Konglomeraten zusammenzuballen. Rücksicht auf die Aloinkrystalle wird hierbei nicht genommen.

Das Aloin ($C^{34}H^{18}O^{14}$) ist eine blassschwefelgelbe, in Wasser wenig lösliche, neutrale Substanz, die in Prismen krystallisiert, und wovon die Aloësorten, welche an der Sonne eingetrocknet sind, in Menge enthalten. In den durch künstliche Wärme eingetrockneten Sorten befindet es sich im amorphen Zustande, in welchem es von Robiquet Aloëtin genannt ist. Es ist von anfangs süsslichem, später intensiv bitterem Geschmacke.

Verunreinigungen und Verfälschungen. Schiffspech, und auch andere Pechsorten, erdige Stoffe, gebranntes Elfenbein etc. bleiben bei der Lösung von 10 Th. Aloë in 100 Th. Wasser, das 5 Th. kohlen-saures Natron enthält, ungelöst. Gummige und extractive Substanzen werden vom Weingeist nicht gelöst.

Aufbewahrung. Die Aloë wird an einem trocknen Orte (Materialkammer) in Kästen oder Steingefässen aufbewahrt. Häufig laufen die Aloëstücke zu einer Masse zusammen, die sich nur mit vieler Mühe herausmeisseln lässt, wobei auch der Bestand des Gefässes in Gefahr kommt. In diesem Falle stellt man den Kasten oder Topf an einen warmen Ort (50° C.). Die Aloë wird weich wie ein Extrakt und lässt sich leicht ausstechen. Man bringt sie alsbald in eine porcellanene Schale und trocknet sie vollständig aus, sticht sie noch warm aus und hebt

die erkalteten Stücke über einer Schicht kleiner Aetzkalkstücken auf. Auch die gepulverte Aloë, über Aetzkalk aufbewahrt, backt nicht zusammen.

Anwendung. In kleinen Gaben (zu $\frac{1}{4}$ –1 Gran) giebt man die Aloë als tonisches, in Gaben von 1–5 Gran als gelind eröffnendes Mittel, in grösseren Gaben als Drasticum. Man giebt sie bei Hartleibigkeit, Stuhlverhaltung und wegen ihrer erregenden Wirkung auf die Blutgefässe des Unterleibes, um Hämorrhoiden fliessend zu machen, als Emmenagogum, bei Kongestionen nach Gehirn, Herz, Lungen. Aeusserlich findet sie in Klystiren, Augenpulvern, Augensalben, Pflastern, in Auflösung bei Brandwunden etc. Anwendung. In der Veterinairpraxis gilt sie als das beste Laxirmittel für die grösseren Hausthiere ($\frac{1}{2}$ –1 Unze), und in weingeistiger Lösung als Wundmittel. Das gemeine Volk braucht die Aloë als Laxirmittel, in dem sie dieselbe in grösseren oder kleineren Massen in Brandwein gelöst trinken. Kindern und Frauen kann dadurch viel Schaden geschehen. Die Apotheker sind zu tadeln, wenn sie für wenig Geld grosse Mengen Aloë abgeben, was ich häufig gefunden habe. Sie könnten sehr wohl für den Gebrauch bei Menschen eine sogenannte gereinigte Aloë und geformt in kleinen Portionen also theuer verkaufen. Als Drasticum wirkt die Aloë in 10 Gran eben so stark wie in einer Dosis von 30 Gran. Uebrigens ist Aloë ein Emmenagogum, was gesetzlich nicht ohne Recept abgegeben werden dürfte.

Alumen.

Alumen crudum. Alaun.

Ph. Bor. *Es kann der Alaun, welcher Kali oder Ammon, oder beides enthält in Gebrauch genommen werden. Mit Eisen darf er nicht zu sehr verunreinigt sein.*

Ph. Hass., Hann. *Nur der Kalialaun ist officinell.*

Den natürlichen Alaun kannte man schon vor Christus und gebrauchte ihn zu verschiedenen Zwecken. Im 8ten Jahrhundert fing man an Alaun aus den Alaunerzen darzustellen.

Natürlich findet sich der Kalialaun in vulkanischen Gegenden, wo er sich durch Einwirkung schwefliger Säure auf die Thonerde und Kali enthaltende Lava bildet. Der in einigen Gegenden Ungarns vorkommende Alaunstein ist gleichfalls ein vulkanisches Produkt.

Bis jetzt war nur der Kalialaun, gewöhnlich Alaun genannt, ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde nebst 24 Aeq. Krystallwasser, officinell. Da aber der reine Kalialaun nur in winzigen Mengen in den Handel kommt, in grösseren Mengen dagegen ein ammonhaltiger Alaun, ein ähnliches Doppelsalz, in welchem das Kali ganz oder theilweise

durch Ammon vertreten ist, so hat die *Ph. Bor.* auch diesen Alaun als zulässig erklärt. Die beiden anderen Pharmakopöen halten an dem Kalialaun fest und überlassen dem Apotheker die Sorge, dieses Salz aufzusuchen.

Der Alaun wird im Grossen in Alaunwerken oder Alaunhütten, auch in chemischen Fabriken dargestellt.

In den Alaunwerken unserer Gegenden (zu Freienwalde a. d. Oder, Schwemmsal, Muskau in der Lausitz, Bleibtreu bei Bonn) verarbeitet man die Alaunerde, Alaunerz, eine Braunkohle, welche kiesel-saure Thonerde und Schwefeleisen (Schwefelkies) enthält, so wie auch den Alaunschiefer, der von Erdharz durchdrungen im Uebrigen dieselben Bestandtheile, nur in anderem Verhältnisse, hat. Durch Verwittern an der Luft wird das Schwefeleisen der Alaunerde zu schwefelsauren Eisensalzen und freier Schwefelsäure oxydirt. FeS^2 (Schwefelkies) und 7O geben FeO, SO^3 und SO^3 . Die freie Schwefelsäure verbindet sich mit der Thonerde, und Kieselsäure (Kieselerde) wird abgeschieden. Der festere Alaunschiefer widersteht der Verwitterung und wird daher zuvor durch Rösten locker gemacht. Man schichtet nämlich Kohlen, Holz und Alaunschiefer übereinander und lässt sie nach dem Anzünden langsam abbrennen. Hierbei entweichen Schwefel und schweflige Säure und im Rückstande bleiben unzersetztes Schwefeleisen, schwefelsaure Thonerde und schwefelsaure Eisenoxysalze, die noch eine Zeit lang der Verwitterung ausgesetzt werden.

Diese verwitterten Mineralien werden mit Wasser ausgelaugt und die Lösungen in den Rohlaugensümpfen gesammelt, in welchen sich basisches schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaure Kalkerde und andere Unreinigkeiten schlammig absetzen. Die klare Lösung, Rohlauge, die nun hauptsächlich schwefelsaure Thonerde enthält, wird durch Gradiren (in Schwemmsal) oder in bleiernen Pfannen durch Einkochen bis zu einem spec. Gew. von 1,4 concentrirt, und nochmals in mit Blei ausgeschlagenen Behältern zum Absetzen von Eisenoxysalzen, Gyps etc. gebracht, und dann klar in die Mehl- oder Rührkasten abgezapft, wo man der schwefelsauren Thonerdelösung billige kali- und ammonhaltige Salze und Rückstände aus der Schwefelsäure- und aus der Salpetersäurebereitung, Chlorkalium, Laugen aus Seifensiedereien, Aschenlaugen, schwefelsaures Ammon aus den Leuchtgasfabriken, gefaulten Urin etc. zusetzt. Es bilden sich dann Doppelsalze aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali od. Ammon, die in Wasser schwerer löslich sind und sich nun als ein krystallinisches Pulver, Alaunmehl, abscheiden. Durch Auflösen und Krystallisation wird das Alaunmehl in grosse Krystalle gebracht. Die Abscheidung des Eisens ist eine Hauptaufgabe bei der Krystallisation, weil diese Verunreinigung den Alaun für die technische Anwendung unbrauchbar macht.

Zu Tolfa bei Civita Vecchia *) und an anderen Orten wird der Alaun aus dem Alaunstein od. Alunit dargestellt. Dieses Mineral enthält die Bestandtheile des Kalialauns und Thonerdehydrats und ist gleichsam ein basischer Alaun ($\text{K}_2\text{O}, \text{SO}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3, + 5[\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}_2\text{O}]$). Es findet sich krystallisirt oder mit Thonerde und Quarz vermischt als derber Alaunstein. Durch Erhitzen in, den Kalköfen ähnlichen, Flammenöfen verliert die Thonerde ihr Hydratwasser, diese wird dadurch chemisch indifferent gegen die anderen Bestandtheile des Minerals, die durch Auslaugen abgeschieden und zur Krystallisation gebracht werden.

In neuerer Zeit wird auch schon weisser Thon mit konc. Holzaschenlauge zu Ziegeln geformt, gebrannt und dann mit Schwefelsäure behandelt.

Bei Tschemmig in Böhmen gewinnt man einen natürlichen ammonhaltigen Alaun.

Im Handel kommt jetzt hauptsächlich ein Alaun vor, der neben Kali zugleich Ammon enthält (Französischer). In England wird fast nur Ammonalaun erzeugt. Der Römische oder rothe Alaun wird zu Tolfa bereitet. Er hat mitunter durch Bestäubung mit Eisenoxyd ($\frac{1}{2000}$) einen mehr oder weniger blass-

*) Sprich: Tschiwita Wekkia.

röthlichen Farbenton. Der Freienwalder Alaun ist fast eisenfrei und eignet sich besonders zu pharmaceutischen Zwecken.

Einige Droguisten führen neben einem ammonhaltigen Alaun auch einen guten Kalialaun. Ist letzterer jedoch nicht zu erreichen, so ist es gewiss das einfachste Verfahren Römischen Alaun in der doppelten Menge kochendem Wasser zu lösen, die Lösung heiss zu filtriren und zur Krystallisation bei Seite zu stellen. Metallene Gefässe hat man hierbei zu vermeiden.

Eigenschaften. Der Alaun des Handels bildet theils krystallinische Massen oder Krystalle von oktaëdrischer oder würflicher Form des regulären Krystallsystems bald mit abgestumpften Ecken und Kanten, bald in Verzerrungen, die das Oktaëder zur Grundform haben. Die Krystalle sind farblos, durchscheinend von muschligem glasigen Bruche. An der Luft verwittern sie nur an der Oberfläche und erscheinen dann wie mit einem weissen Staube bedeckt. Sie sind ohne Geruch und von zuerst süsslichem, hintennach herbzusammenziehendem Geschmacke. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Kalialaun ist in 15—18 Th. kaltem und $\frac{3}{4}$ Th. kochend-heissem Wasser löslich. Bei $+25^{\circ}$ gebraucht er 5 Th. Wasser zur Lösung. Er ist unlöslich in Weingeist. Bei 82° C. schmilzt er und verwandelt sich unter Verdampfung seines Krystallwassers in eine poröse weisse Masse. Siehe *Alumen ustum*. In der Weissglühhitze verflüchtigt sich ein Theil Schwefelsäure, und Thonerde nebst schwefelsaurem Kali bleibt als Rückstand.

Enthält der Alaun Ammon, so ist er in Wasser weit löslicher.

Der Kalialaun ist ein Doppelsalz und besteht aus schwefelsaurem Kali, schwefelsaurer Thonerde und Krystallwasser. Die Formel ist $\text{K}2\text{O}, \text{S}2\text{O}3 + \text{Al}2\text{O}3, 3\text{S}2\text{O}3 + 24\text{H}2\text{O}$.

Der Ammonalaun enthält statt des Kalis Ammon. Er ist in seiner physischen Eigenschaft ganz gleich dem Kalialaun, aber etwas löslicher in Wasser und hinterlässt beim Glühen nur Thonerde. ($\text{AmO}, \text{S}2\text{O}3 + \text{Al}2\text{O}3, 3\text{S}2\text{O}3 + 24\text{H}2\text{O}$).

Der Alaun des Handels ist meist ein aus diesen beiden Alauen bestehender. Da beide isomorph sind, so krystallisiren sie auch vereint.

Der Natronalaun ($\text{NaO}, \text{S}2\text{O}3 + \text{Al}2\text{O}3, 3\text{S}2\text{O}3 + 24\text{H}2\text{O}$) ist nicht officinell, wird auf der Insel Milo natürlich angetroffen und in England viel dargestellt. Seine Krystalle verwittern weit stärker, auch ist er bei mittlerer Temperatur schon in 2 Th. Wasser löslich.

Anwendung. Der Alaun bewirkt Koagulation oder Fällung des Eiweisses, des Leimes, der Schleimstoffe, und hebt daher die Gährung oder Zersetzung dieser Stoffe auf. Man giebt den Alaun zu $\frac{1}{2}$ —5 Gran als Adstringens bei passiven und atonischen Blutflüssen, Diarrhöen, chronischen Schleimabsonderungen. Aeusserlich gebraucht man ihn zum Beizen des wilden Fleisches, als feines Pulver zu Einstreupulvern, in Auflösung zu Augenwässern, Gurgelwässern, Einspritzungen. In der Technik dient er als Beitzmittel in der Färberei und Katundruckerei, indem seine Thonerde die Eigenschaft besitzt die Verbindung des Farbstoffs mit der Zeugfaser zu vermitteln. Die Thonerde verbindet sich mit Farbstoffen, worauf die Darstellung der Lackfarben beruht. Ferner braucht man den Alaun

in der Weissgerberei, wo er mit Kochsalz gemischt in Anwendung kommt, als Zusatz zu Leimlösungen und Stärkekleister, um diese Substanzen vor dem Verderben zu schützen, beim Leimen des Papiers, indem er das Fliessen des Papiers verhindert, und auch zum Klären schleimiger Flüssigkeiten, geschmolzener Fette etc.

Das Pulvern des Alauns geschieht in eisernen oder steinernen Mörsern.

Prüfung. Einen Eisensalzgehalt entdeckt man, wenn man in eine Lösung von 1—2 Th. gelbem Blutlaugensalz in 200 Th. Wasser einige Krystallstücke des Alauns wirft. Bei einem Eisengehalt bilden sich an den Krystallstücken blaue Flecke. Oder man versetzt eine konc. Alaunlösung mit Weinsäure, übersättigt mit Aetzammon und tröpfelt dann Schwefelammon zu. Eine grünlich schwarze Färbung oder ein schwarzer Niederschlag zeigt Eisen an. Spuren Eisen enthält fast jeder Alaun des Handels.

Andere metallische Verunreinigungen lassen sich durch Schwefelwasserstoffwasser entdecken, das man der Alaunlösung zusetzt.

Ein Ammon-haltiger Alaun giebt zerrieben beim Uebergiessen mit Aetznatron- oder Aetzkalilauge eine Ammoniakatmosphäre. Nach *Ph. Bor.* ist dieser Alaun zulässig.

Alumen ustum.

Alūmen ustum. Gebrannter Alaun.

Ph. Bor. *In einem genügend geräumigen irdenen, nicht glasurten Topfe wird der Alaun gebrannt, bis er ganz in eine leichte schwammige Masse verwandelt ist. Diese soll in Wasser zwar langsam aber völlig löslich sein.*

Ph. Hass. *Alaun wird in einem genügend geräumigen Hesseschen Tiegel unter beständigem Umrühren mit einem porcellanen Spatel so lange erhitzt (exaestuatur), bis das Aufsteigen wässriger Dämpfe aufhört und der Alaun in eine leichte poröse Masse übergegangen ist.*

Ph. Hann. *giebt eine ähnliche Vorschrift.*

Wird der krystallisirte Kalialaun, der 45,5 Proc. Krystallwasser enthält, erhitzt, so schmilzt er bei 80—90° C., geräth einige Grade über 100 ins Kochen und Wasserdämpfe steigen daraus hervor. Die Temperatur der kochenden Salzmasse steigt allmählich; letztere wird dickflüssig und bei 250° C. ist sie immer noch zäh und hyalin, endlich bei 300° werden die letzten Mengen Wasser ausgetrieben, wobei sie in eine weisse schwammig poröse Masse übergeht. Enthält der Alaun schwefelsaures Ammon, so ist dasselbe bei dieser Temperatur nur zu einem geringen Theile zersetzt oder verflüchtigt, doch bei weiter gesteigerter Erhitzung verflüchtigt es sich theils, theils zersetzt es sich in Ammon, Wasser, Stickstoff und schweflig-

saures Ammon. Mit der Beseitigung des Ammonsalzes wird schwefelsaure Thonerde frei, die gleichzeitig einen Theil ihrer Schwefelsäure abdampfen lässt, und es bleibt ein Alaun zurück, der unvollständig in Wasser löslich ist. Ist der Alaun auch reiner Kalialaun und er wird bis zum schwachen Glühen erhitzt, so verflüchtigt sich ein Theil der Schwefelsäure aus der schwefelsauren Thonerde, es bleibt schwefelsaures Kali und basisch schwefelsaure Thonerde zurück, die im Wasser unlöslich ist. Bei stärkerem Glühen entweicht fast die ganze Schwefelsäure der schwefelsauren Thonerde als schweflige Säure nebst Sauerstoff.

Lässt man gepulverten Alaun einige Tage an einem warmen Orte von 40–50° trocknen und erhitzt ihn hierauf einige Tage bei der Wärme des Wasserbades, so verliert er 38–40 Proc. Wasser. Erhitzt man ihn dann unter Umrühren im Sandbade (bis ungefähr 160°), so verliert er die übrigen 5 Proc. Wasser und das zurückbleibende Pulver ist entwässelter Alaun, der ganz dieselben chemischen und medicinischen Eigenschaften wie der obige gebrannte Alaun besitzt. Enthielt der Alaun Ammonsalz, so ist dieses auch nach dem Austrocknen darin vorhanden, und der ausgetrocknete Alaun löst sich vollständig in Wasser.

Mancher wird fragen, warum die Pharmakopöen denn nicht diese letztere und leichter auszuführende sichere Austrocknung vorschreiben. Will man die Erfahrung hier nicht bestätigt finden, dass es immer schmerzlich ist, einen alten Zopf abzulegen, so kann man auch schwerlich eine Antwort geben. Weil man schon vor 100 Jahren einen schwammig porösen gebrannten Alaun darstellte, so müssen wir es auch heute noch thun. Von den Gelehrten der *Ph. Hass.* und *Hann.* war nichts Besseres zu erwarten, von denen der *Ph. Bor.* würde man es gern gesehen haben, hätten sie ultrakonservative Gewohnheiten beseitigt.

Die *Ph. Bor.* lässt, wie wir unter *Alumen* erfahren haben, einen ammonhaltigen Alaun zu. Da die Regelung der Erhitzung des Alauns beim Brennen eine etwas schwierige Aufgabe ist, so dürfte es öfter denn einmal vorkommen, dass der gebrannte Alaun nur theilweise in Wasser löslich ist, obgleich jene Pharmakopöe die völlige Löslichkeit als Kriterium der Güte hinstellt. Wer sicher gehen will, wird zum Brennen nur Kalialaun anwenden und dennoch das Kriterium „die völlige Löslichkeit“ in „beinahe völlige Löslichkeit“ umwandeln.

Die *Ph. Hass.* lässt einen Hessischen Tiegel zum Brennen des Alauns nehmen. Ein unpraktischeres Gefäß kann es gar nicht geben. Es ist zu tief oder zu eng und die Abdampfung des Wassers geht sehr langsam. Zwar soll durch Umrühren mit einem porcellanen Stabe die Verdampfung beschleunigt werden, der Arbeiter wird aber diese Anordnung für eine Thierquälerei halten und menschlicher fühlen, oder er findet ein Vergnügen daran, Hand und Arm mit feuchten Tüchern zu um-

winden, um beim Umrühren der um den Tiegel aufsteigenden Hitze des Kohlenfeuers Gegenwehr zu leisten. Sobald die Salzmasse anfängt blasig starr zu werden, kann natürlich nicht mehr umgerührt werden.

Das passendste Gefäss ist ein irdener unglasurter weiter und nicht hoher Topf (Schmortopf), der ziemlich in das für die Operation bestimmte Feuerloch hineinpasst. Der Zug des Ofens ist seitlich abzuleiten, damit weder Kohlenstaub noch Flugasche in den Topf hineinfallen kann. Lässt sich dies nicht ausführen, so deckt man den Topf mit einem unglasurten Deckel zu. Der Topf, nur bis zu $\frac{1}{4}$ seines Rauminhaltes mit reinen Alaunkrystallen gefüllt, wird allmählig angeheizt, damit er nicht Sprünge bekommt. Man verstärkt dann etwas das Feuer, so dass die geschmolzene Alaunmasse ruhig kocht. Sobald sich diese zähflüssig zeigt und grosse Blasen auftreibt, ist der Zeitpunkt gekommen, wo die Heizung sorgfältig zu regeln ist. Man sucht die Heizung auf demselben Standpunkt zu erhalten, aber nicht zu vermehren, will man sich den guten Erfolg der Operation sichern. Der Uebergang der Salzmasse in die weisse schwammige geht nur langsam vor sich und obgleich eine stärkere Erhitzung schneller zum Ziele führt, so hat man damit aber auch eine partielle Glühung der Masse zu gewärtigen. Die schwammig poröse Alaunmasse füllt fast den ganzen Topf an. Beabsichtigt man grössere Mengen des Präparats darzustellen, so hält man einen zweiten Topf mit Alaun beschickt zur Hand, den man, vorher an einer heissen Stelle durchwärmt, nach dem Entfernen des ersten Topfes in das Feuerloch setzt. Den ersteren heissen Topf setzt man auf einen heissen Stein. Wenn er etwas abgekühlt ist, nimmt man die Salzmasse heraus, und sondert die schwammig-poröse leichte Masse von den etwa noch vorhandenen glasigen, nicht völlig ausgetrockneten und daher schweren Stücken, die man mit einer neuen Portion Alaunkrystallen wieder zum Brennen verwendet. Die Ausbeute beträgt die Hälfte vom Gewicht der Alaunkrystalle. Eiserne Gefässe sind nicht anwendbar, weil sie eine mässige und gleichmässige Erhitzung nicht zulassen.

Der gebrannte Alaun ist schön weiss. Eine schmutzige oder stellenweise graue oder graubraune Farbe verräth, dass man einen mit organischen Schmutztheilen verunreinigten Alaun zum Brennen verwendete. Auch hineinfallender Kohlenstaub macht das Präparat sehr unansehnlich.

In chemischen Fabriken wird viel gebrannter Alaun zu einem billigen Preise dargestellt. Da dieses Präparat aber beim Auflösen im Wasser zuviel des Unlöslichen zurücklässt, so ist man zur Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium gezwungen.

Eigenschaften. Der gebrannte Alaun bildet leichte weisse lockere schwammig poröse zerreibliche Stücke von anfangs wenig styptischem Geschmacke. In Wasser ist er beim Kochen

allmählig bis auf einen sehr geringen Rückstand löslich. Die Lösung verhält sich physisch und chemisch, wie eine Lösung des krystallisirten Alauns. Der gebrannte Kalialaun hat die Formel $\text{K}\text{aO}, \text{S}\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{S}\text{O}_3$.

Aufbewahrung und Anwendung. Der Eigenschaft, nur langsam in Wasser löslich zu sein, verdankt der gebrannte Alaun die Anwendung als allmählig wirkendes styptisches Aetzmittel. Zu feinem Pulver zerrieben wendet man ihn als Streupulver bei Blutungen, wunden Brustwarzen, in Wunden mit schwammigem Fleische, ferner in Zahnpulvern, Augenpulvern, Schnupfpulvern, zum Einblasen in Schlund und Kehlkopf (bei Croup) an. Die Destillateure benutzen ihn zum Klären der Branntweine.

Da der gebrannte Alaun an der Luft stets etwas Feuchtigkeit aufnimmt und dadurch schneller in Wasser löslich wird, so wäre es zweckmässig ihn gleich nach dem Brennen zu Pulver zu zerreiben und in gut verstopften Gefässen aufzubewahren.

Prüfung. Der gebrannte Alaun soll in Wasser gänzlich löslich sein. Es ist dies ein Verlangen, das die Herrn Verfasser der Pharmakopöen nur aus theoretischer Vollblütigkeit hinstellen, ohne davon aus der Praxis überzeugt zu sein. Beim Kochen des Präparates mit Wasser werden immer kleine Mengen des Unlöslichen angetroffen werden, oder die Lösung fällt im günstigsten Falle etwas trübe aus.

Alumina.

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Alumina hydrata. Argilla pura. Thonerde.

Ph. Hass. Alaun wird in vierundzwanzig (24) Th. destill. Wasser gelöst und unter bisweiligem Umrühren mit einem hölzernen Spatel mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron bis zum leichten Ueberschuss versetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde digerirt, dann der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure wieder gelöst und endlich durch Aetzammonflüssigkeit in geringem Ueberschuss aufs Neue gefällt, darauf der Niederschlag ausgesüsst, zwischen Fliesspapier ausgepresst und getrocknet.

Ph. Hann. lässt einen (1) Th. Ammonalaun gelöst in vierundzwanzig (24) Th. kochendem Wasser mit Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion versetzen, einige Stunden an einem warmen Orte stehen, den Niederschlag durch Decantiren mit destill. Wasser so lange aussüssen, bis Chlorbaryum keine Trübung hervorbringt, auf Leinen sammeln und trocknen. Die Auflösung des Präparats in Chlorwasserstoffsäure darf durch eine Lösung des Chlorbaryums gar nicht oder nur sehr wenig getrübt werden. Dosis 3—10 Gran.

Die Eigenschaften der Alaunerde wurden zuerst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts durch Marggraf erforscht und durch

Davy, Berzelius, Oersted, Wöhler wurde die Thonerde als das Oxyd eines einfachen Radikals, des Aluminiums, erkannt und nachgewiesen. Da die Thonerde ein Hauptbestandtheil des Alauns und des Thons ist, hat sie die Namen Alaunerde und Thonerde erhalten.

Nächst der Kieselsäure ist die Thonerde der häufigste Bestandtheil des Mineralreiches. Meist wird sie mit Kieselerde verbunden angetroffen, wie im Feldspath, Glimmer, Schiefer, Mergel, Thon, Bolus, Porphyr, Basalt, Bimstein, Sandstein, in der Wacke, Lava etc. Nur durch geringe andere Beimischungen gefärbt kommt die Thonerde im Mineralreich krystallisirt vor und ist in diesem Zustande nächst dem Diamant der härteste Körper. Hierher gehören: Saphir oder edler Korund (blau), Rubin oder rother Korund, Diamantspath oder gemeiner Korund (bräunlich oder röthlich), der Smirgel. Gibbsite und Diaspor sind Thonerdehydrate. Hydrargillit ist $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$. Im Pflanzenreiche wird die Thonerde nur in geringen Mengen in der Asche einiger Pflanzen gefunden. Im Thierreiche kommt sie fast gar nicht vor.

Durch starkes Glühen des Ammonalauns, wobei aus diesem schwefelsaures Ammon und Schwefelsäure ausgetrieben werden und Thonerde zurückbleibt, gewinnt man eine reine Thonerde, welche aber nicht in Säuren, also auch nicht in den Säuren des Magens auflöslich ist und daher keinen therapeutischen Werth hat. Das officinelle Präparat ist das in Säuren leichtlösliche Thonerdehydrat. Zu seiner Bereitung giebt die *Ph. Hass.* eine gute Vorschrift.

1 Th. eisenfreier Alaun wird in 24 Th. destill. Wasser gelöst und so lange mit einer reinen kohlen-sauren Natronauflösung versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Die Fällung geschieht in einem geräumigen Gefässe, weil während derselben eine Kohlensäureentwicklung stattfindet. Der gallertartige Niederschlag besteht aus Thonerdehydrat und basisch schwefelsaurer Thonerde. Um diese letztere nun auch zu zersetzen, giebt man noch etwas kohlen-saure Natronlösung zu und setzt das Ganze einer Digestionswärme aus. Durch Absetzenlassen, Dekantiren und Filtriren oder Koliren durch Leinwand wird nun der noch etwas natronhaltige Niederschlag getrennt und sorgfältig ausgewaschen, indem er einige Male in lauem destillirtem Wasser zertheilt und jedes Mal wieder aufs Filter gegeben wird. Hierauf löst man ihn in etwas verdünnter reiner Salzsäure und filtrirt, wenn es nöthig ist, die Lösung. Aus dieser wird die Thonerde durch Zusatz von Aetzammonflüssigkeit bis zum Ueberschuss abgeschieden. Hierzu ist nämlich gleichfalls ein kleiner Ueberschuss von Ammon nöthig, damit eine etwa zugleich niederfallende Verbindung des Aluminiumchlorids mit Thonerdehydrat vollständig zersetzt werde. Ein Ammoniaküberschuss wird durch den Geruch erkannt. Das

ausgeschiedene stärkemehlekleisterartige Thonerdehydrat wird durch Filtriren oder Koliren abgesondert und sorgsam mit sehr reinem destillirt. Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gelinde gepresst, auf Porcellantellern ausgebreitet und bei einer gelinden Wärme (40°) ausgetrocknet. Während des Trocknens schwindet das Volumen des feuchten Thonerdehydrats ausserordentlich und dieses wird zu einer gummiähnlichen Masse, die man zu Pulver zerreibt. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich $\frac{1}{8}$ des verbrauchten Alauns.

Die Darstellung eines reinen Thonerdehydrats aus einer Alaunlösung durch einfaches Fällern mittelst Aetzammonflüssigkeit wird dadurch schwierig, dass das Ammon nur unvollkommen die zugleich sich ausscheidende basische schwefelsaure Thonerde zu zersetzen vermag. *Ph. Hann.* sucht durch ihre Vorschrift diese Erfahrung zu widerlegen und lässt Ammonalaun, der bei uns in Deutschland eine seltene Droge ist, durch Aetzammon fällen. Will man einen stark mit basisch schwefelsaurer Thonerde vermischten Niederschlag vermeiden, so muss man nicht nur einen bedeutenden Ueberschuss an Aetzammonflüssigkeit verwenden, man muss auch nicht einige Stunden, sondern wenigstens einen Tag an einem warmen Orte bei Seite stellen. Dennoch findet man in dem Niederschlage mehr denn Spuren Schwefelsäure, die übrigens von jener *Ph.* als erlaubt nachgesehen werden. Anderer Seits löst das überschüssige Aetzammon stets etwas Thonerdehydrat. Die Vorschrift der *Ph. Hann.* ist hiernach eine schlechte.

Theorie. Der rohe Alaun besteht aus 1 Aeq. schwefelsaurem Kali und 1 Aeq. schwefelsaurer Thonerde nebst Krystallwasser und hat die Formel $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 24 \text{Aq.}$ Zur Fällung der Thonerde aus dieser Verbindung sind 3 Aeq. kohlensaures Natron erforderlich, weil 3 Aeq. Schwefelsäure mit der Thonerde verbunden sind. Das Natron bildet mit der Schwefelsäure der schwefelsauren Thonerde schwefelsaures Natron, welches gelöst bleibt, und Thonerdehydrat fällt in Verbindung mit etwas Schwefelsäure und kohlensaurem Natron nieder. Die Kohlensäure entweicht. Durch Zusatz von mehr kohlensaurem Natron und durch Erwärmen wird die Schwefelsäure aus dem Niederschlage aufgenommen. Um den Alkaligehalt des Niederschlages zu entfernen, wird dieser letztere in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Aus 3 Aeq. Chlorwasserstoff $= 3\text{HCl}$ und 1 Aeq. Thonerde $= \text{Al}_2\text{O}_3$ bilden sich 1 Aeq. Chloraluminium $= \text{Al}_2\text{Cl}_3$ und 3 Aeq. Wasser $= 3\text{HO}$. Wird die Auflösung des Chloraluminiums mit 3 Aeq. Ammoniak versetzt, so scheidet Thonerdehydrat oder Aluminiumoxydhydrat aus, indem 3 Aeq. Ammon (Ammoniumoxyd $= 3\text{NH}^+\text{O}$) ihren Sauerstoff an das Aluminium abtreten, welches zu Thonerde wird $= \text{Al}_2\text{O}_3$, während das Ammonium mit Chlor zu dem leichtlöslichen Chlorammonium sich verbindet. Im Moment des Aus-

scheidens verbindet sich das Aluminiumoxyd mit 3 Aeq. Wasser und bildet Aluminiumoxydhydrat $= \text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{HO}$.

Fällt man den Ammonalaun ($\text{NH}^4\text{O}, \text{SO}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3 + 24\text{HO}$) mit Ammoniak, so verbindet sich dieses mit 2 Aeq. der Schwefelsäure des Thonerdesalzes und neben Thonerdehydrat fällt zugleich basisch schwefelsaure Thonerde ($\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SO}^3$), welcher selbst durch einen Ammoniaküberschuss die Schwefelsäure nur zum Theil entzogen wird.

Eigenschaften der officinellen Thonerde. Zerrieben bildet diese ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. Sie ist vollständig in verdünnter Schwefelsäure löslich und die Lösung giebt mit Aetzammon einen weissen gelatinösen in Kalilauge löslichen Niederschlag. Mit salpetersaurer Kobaltlösung benetzt und in der äusseren Löthrohrflamme erhitzt färbt sie sich blau.

Anwendung. Das Alaunerdehydrat wird zu 3–10 Gran als ein Absorbens und gelindes Adstringens gebraucht, bei Magensäure, Ruhr, Durchfällen, Heiserkeit, äusserlich bei blennorrhischen Affektionen der Conjunctiva.

Prüfung auf Reinheit. Schwefelsäure wird durch einen weissen Niederschlag oder solche Trübung entdeckt, welche Chlorbaryumlösung in einer mittelst Chlorwasserstoffsäure bewirkten Auflösung des Thonerdehydrats hervorbringt. Wird dieselbe Thonerdelösung durch Kaliumeisencyanür blau getrübt, so zeigt dies Eisen an. Das Präparat der *Ph. Hann.* enthält Schwefelsäure.

Ambra.

Ambra grisœa. Ambra. Amber.

Ph. Hass. *Der Amber ist ein im Meere verhärtetes Konkrement oder eine solche abnorme Absonderung aus den Eingeweiden des Physeter macrocephalus Linn. Man findet ihn an den Gestaden der Molucceninseln, wo er an den Felsen anhängt, oder auf dem Meere schwimmend.*

Der Amber ist eine fettartige, wachsähnliche, geschmacklose Substanz von aschgrauer Farbe, auf der Schnittfläche mit weisslichen, weinfarbigen oder schwärzlichen Streifen und Flecken marmorirt. Obgleich er leicht bröckelt (mit matter Bruchfläche), lässt er sich kaum zu einem groben Pulver zerreiben. Durch Kratzen mit den Nägeln lässt er sich wie harte Seife poliren. Er bildet unregelmässige rundliche Stücke oft aus concentrischen Substanzschichten bestehend. Der Geruch ist eigenthümlich angenehm, entfernt benzoëartig und tritt durch Erwärmen noch mehr hervor. Längere Zeit in der Hand gehalten erweicht der Amber und wird biegsam. In der Hitze des kochenden Wassers schmilzt er und noch stärker erhitzt verflüchtigt er sich unter Gestalt eines weissen Dampfes. Auf Platinblech angezündet soll er ohne Aschentheile zurückzulassen.

sen verbrennen. In Aether, Weingeist, fetten und ätherischen Oelen ist er zum grössten Theile löslich. Sein spec. Gew. ist 0,8 bis 0,9.

Diese Substanz wird zwischen den Wendekreisen von dem Meere an das Ufer geworfen und daselbst gefunden oder an der Meeresoberfläche aufgefischt. Die Grösse der Stücke, in welchen der Amber gefunden wird, ist sehr verschieden. Man findet ihn in loth- bis centnerschweren Stücken.

Ueber seinen Ursprung hat man verschiedene Meinungen. Gemeinlich erklärt man ihn für verhärtete Exkrementen, Gallen- oder Darmkonkretionen des Pottfisches, *Physeter macrocephalus* Schaw. (der Thierklasse der *Mammalia Cetacea* angehörend). Amberähnliche Konkretionen hat man auch in den Eingeweiden und Exkrementen einiger anderer Thiere gefunden.

Ein Hauptbestandtheil des Ambers ist Amberfett oder Ambraïn (*Ambreïne*, $C^{33}H^{33}O$), welches jedoch zu den nicht verseifbaren Fetten gehört und aus der weingeistigen Ambra-
lösung nach einiger Zeit in Form warzenförmiger weisslicher Krystalle ausscheidet. Rein krystallisirt es in farblosen perlmut-
terglänzenden Nadeln, die bei 37° schmelzen. Benzoësäure ist nur zuweilen im Amber gefunden worden.

Anwendung. Viele Mediciner halten den Amber für ein gelindes, dem Moschus und Castoreum verwandtes, nervenbelebendes Excitans und geben es zu 2—10 Gran in Hysterie, Impotens, Krämpfen. Gemeinlich wird die mit Aether bereitete Tinktur gegeben. Amber wird nur noch selten als Medikament gebraucht, öfter aber in weingeistiger Tinktur als den Geruch verbessernd zu kosmetischen Mitteln.

Prüfung. Wegen des hohen Preises findet man den Amber nicht selten verfälscht oder künstlich nachgemacht, wozu Benzoë, Labdanum, Moschus, Mehl, Wachs etc. das Material liefern. Diese Substanzen mit Sicherheit nachzuweisen hält stets schwer. Ein sehr wichtiges Kriterium der Güte ist das spec. Gew., welches *Ph. Hass.* zu 0,780—0,926 angiebt. Richtiger ist es, dasselbe bei $17,5^{\circ}$ C. zwischen 0,8—0,9 anzunehmen. Die allermeisten Substanzen, womit Ambra verfälscht wird, machen ihn auch specifisch schwerer, und man kann sicher annehmen, dass ein Amber schwerer als 0,9 auch der Verfälschung verdächtig ist. Man wirft ein Stück Amber in Weingeist von 0,910 spec. Gew. Er muss an der Oberfläche dieser Flüssigkeit schwimmen. Sinkt er unter bis zum Boden des Gefässes, so ist der Amber verfälscht. Enthält das Amberstück Luftgänge, so schmilzt man es im Wasserbade und macht die Probe nach seinem völligen Erstarren und Erkalten. Bei gelindem Erhitzen auf dem Platinblech bläht sich der Amber zuerst auf unter Verbreitung eines lieblichen Geruches, verbrennt endlich mit glänzender Flamme und hinterlässt nur höchstens Spuren eines Rückstandes. Akroleindämpfe dürfen sich

nicht bemerkbar machen. Der klein zerstückelte Amber soll an 50 Th. heissen höchstrectificirten Weingeist ungefähr 80 Proc. Substanz abgeben. Ein wachshaltiger giebt weniger ab. Aether muss fast die übrigen 20 Proc. lösen. Prüft man den Amber nach seinen normalen physischen Eigenschaften und mit den vorerwähnten Prüfungsmitteln, so wird man sehr leicht eine grobe Verfälschung erkennen.

Ammoniacum aceticum solutum.

Ammoniäcum acetīcum solūtum. Liquor Ammōii (Ammoni)
acetici *Ph. Hann., Hass.* Liquor Acetātis ammonici. Spiritus
Minderēri. Essigsaure Ammonflüssigkeit.

Ph. Bor. Zu zehn (10) Th. Aetzammonflüssigkeit werden dreizehn (13) Th. oder die hinreichende Menge verdünnte Essigsäure (1,038 spec. Gew.) gegossen, als zur Neutralisation nöthig ist, und dann noch soviel destill. Wasser, dass die Flüssigkeit dreissig (30) Theile beträgt. Sie enthält 15 Proc. essigsaures Ammon und soll ein spec. Gew. von 1,028—1,032 haben.

Ph. Hass., Hann. geben eine ähnliche Vorschrift, lassen aber die neutralisirte Flüssigkeit mit sieben Th. oder soviel destill. Wasser verdünnen, dass das spec. Gew. derselben 1,035 beträgt. Das Präparat enthält 15 Proc. essigsaures Ammon.

Minderer, ein Arzt des 17ten Jahrhunderts, brachte dieses unschuldige Mittel in grossen Ruf. *Börhaave* lehrte es (1732) aus kohlenbarem Ammon und Essigsäure bereiten.

Die Darstellung der officinellen essigsauren Ammonflüssigkeit bietet nach dem Wortlaute der oben gegebenen Vorschriften nicht die geringste Schwierigkeit, und dennoch erhält man, arbeitet man genau nach jenen Vorschriften, nicht das Präparat mit 15 Proc. Salzgehalt oder dem vorgeschriebenen spec. Gewicht. Nachdem dieses Mittel nun seit 200 Jahren unendlich oft und viel bereitet ist, und eine nicht geringe Zahl gelehrter Häupter als Verfasser von Pharmakopöen daran ihre Kunst probirt haben, sind die Vorschriften der neuesten Pharmakopöen eben noch mangelhaft geblieben.

Besehen wir uns die Vorschrift der *Ph. Bor.* Sie lässt zu 10 Th. einer 10proc. Aetzammonflüssigkeit mit 13 Th. einer Essigsäure von 29 Proc. Essigsäurehydratgehalt versetzen, ja sie fügt der letzteren Zahl noch *aut quantum sufficit* hinzu, ist also der Meinung, dass jene 13 Theile nicht immer ausreichen mögen, die Neutralisation der Mischung herbeizuführen. Suchen wir das richtige stöchiometrische Verhältniss, so

Acid. acet. dilut.

10 poc. Aetzammonfl. (m. 29 Proc. Säurehydrat)

170

:

206,9

= 10

:

12,17.

reichen bereits 12,17 Th. der Essigsäure aus 10 Th. der Aetzammonflüssigkeit zu sättigen. Statt 13 Th. hätte also 12 Th. verdünnter Essigsäure gesetzt werden müssen. Dasselbe gilt von den Vorschriften der beiden anderen Pharmakopöen, um so mehr, weil deren Aetzammonflüssigkeit um 0,5 Proc. schwächer, der Essigsäuregehalt ihres concentrirten Essigs etwas höher liegt. Diese Pharmakopöen haben in ihrer Gedankenlosigkeit die Vorschrift der *Ph. Bor. Ed. VI.* und des *Codex med. Hamburgensis* recipirt, ohne die geringste Kritik daran zu versuchen. Alle 3 Pharmakopöen fordern das von ihnen angegebene spec. Gew., der Arbeiter hat also dieses nach Vorschrift zu stellen und sich um den Salzgehalt nicht weiter zu bekümmern.

Darstellung. In einen hohen porcellanen Topf giebt man 10 Th. der Aetzammonflüssigkeit und dazu 12 Th. der verdünnten Essigsäure. In Folge der chemischen Verwandtschaftsthätigkeit erhitzt sich die Mischung. Mit einem Glasstäbchen bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einen Streifen Reagenspapier und fügt, je nachdem sie sauer oder alkalisch reagirt, einige Tropfen der Aetzammonflüssigkeit oder der Essigsäure hinzu, rührt um, und prüft wieder. Die neutrale Mischung wird nun entweder nach *Ph. Bor.* bis auf 30 Th. mit destillirtem Wasser, oder nach *Ph. Hass.* und *Hann.* mit der nöthigen Menge destill. Wasser bis zu dem vorgeschriebenen spec. Gew. verdünnt.

Dasselbe Präparat kann man auch durch Sättigung der verdünnten Essigsäure mit kohlensaurem Ammon, das frei von Chlorammonium ist, darstellen. Hierzu lässt sich ein zerfallenes Ammonsalz benutzen, das sonst keine Verwendung findet. In Folge der hierbei stattfindenden Kohlensäureentwicklung tritt auch eine bedeutende Temperaturenniedrigung der Sätturation ein und diese letztere hält desshalb einen grossen Theil der Kohlensäure zurück. Ehe man daher die Flüssigkeit verdünnt, stellt man sie einige Stunden an einen heissen Ort, bis das Kohlensäuregas ausgetrieben ist, und prüft nach dem Erkalten nochmals auf Neutralität. Ist diese nicht vorhanden, so setzt man nach Erforderniss genügend verdünnte Essigsäure oder Aetzammonflüssigkeit hinzu. Man lässt bis auf 16–17° C. erkalten und verdünnt bis auf das geforderte spec. Gew. Ge-
setzt man hätte mit 10 Th. verdünnter Essigsäure 14 Th. essigsäure Ammonlösung von 1,056 spec. Gew. bei 16° C. erhalten und wollte sie auf ein spec. Gewicht von 1,032 oder einen Salzgehalt von 15 Proc. bringen. In der am Ende dieses Kapitels vorhandenen Gehaltstabelle findet man für das erstere spec. Gew. einen Salzgehalt von 27 Proc., für das letztere einen Gehalt von 15 Proc. Um zu erfahren, wie viel Wasser jenen 14 Th. Flüssigkeit zuzusetzen ist, macht man folgende Rechnung

$$15 : 27 = 14 : x (= 25,2).$$

Jene 14 Th. sind also bis auf 25 $\frac{1}{2}$ Th. zu verdünnen, oder

jene 14 Th. Flüssigkeit sind mit (25,2 minus 14=) 11½ Th. Wasser zu vermischen.

Vorgang. Wird verdünnte Essigsäure mit Aetzammonflüssigkeit vermischt, so verbindet sich einfach die Essigsäure (A.HO) mit dem Ammoniak (NH^3) und bildet essigsäures Ammoniumoxyd, $\text{NH}^4\text{O} + \text{A}$. Die Thätigkeit der chemischen Verwandtschaft äussert sich durch Wärmeentwicklung. Daher wird die Mischung warm. Die Erhitzung steigt sogar bis über den Wasserkochpunkt, wenn man das Essigsäurehydrat mit einer 20proc. Aetzammonflüssigkeit mischt. Beim Uebergiessen des kohlen sauren Ammoniumoxyds mit Essigsäure, verbindet sich diese mit dem Ammoniumoxyd und Kohlensäure scheidet in Gasform aus. Hier findet während der Sättigung eine Temperaturenniedrigung statt, weil die Kohlensäure beim Uebergang in den gasförmigen Zustand eine grosse Menge latenter Wärme nöthig hat und diese der Umgebung entzieht.

Eigenschaften. Der *Liquor Ammoni acetici* ist eine farblose neutrale Flüssigkeit von schwachem faden Geruche und stechendsalzigem Geschmacke, welche beim Erhitzen sich völlig verflüchtigt, beim Vermischen mit Aetzkali Ammoniak, mit Schwefelsäure Essigsäure entwickelt. Das essigsäure Ammoniumoxyd ist schwierig in fester Form darzustellen. Beim Destilliren eines Gemisches aus essigsäurem Kalke und Salmiak sammelt es sich in der Vorlage in fester Form. Aus einer in der Wärme gesättigten Lösung schiesst es in nadelförmigen Krystallen, welche an der Luft zerfliessen, an. Eine wässrige Lösung des Salzes lässt sich durch Abdampfen ohne Verflüchtigung von Salz und Verlust von Ammon nicht concentriren. Dem Einflusse des Lichtes und der Luft ausgesetzt wird es allmählig unter Bildung von kohlen saurem Ammon, schleimiger Stoffe und Entmischung der Essigsäure zersetzt. Die chemische Formel des essigsäuren Ammoniumoxyds ist $\text{NH}^4\text{O} + \text{A}$; das Aeq.-Gew. 77.

Anwendung. Die essigsäure Ammonflüssigkeit wird nur als Medikament in Gaben von ½—8 Drachm. angewendet. Die temperirende Eigenschaft des essigsäuren Ammons wird dadurch erklärt, dass sich die Essigsäure durch Sauerstoffaufnahme aus dem Blute in Kohlensäure verwandelt, das Blut dadurch seine arterielle Eigenschaften verliert und seine cirkulatorische Eigenschaft vermindert werde. Nach *Carrière* soll die Wirkung in der Vertheilung der in einem Organe angehäuften Nerven thätigkeit nach der Peripherie hin bestehen. Man wendet das Mittel an bei Nervenleiden (Epilepsie, Hysterie, hartnäckigen Neuralgien), zur Vermehrung der Diaphoresis, bei katarhalischen Leiden, Croup, etc.

Prüfung. Die Neutralität wird mit blauem und geröthetem Lackmuspapier geprüft. Eine schwache Röthung des Lackmuspapiers tritt jedoch selbst bei einem schwach alkalisch gehaltenen Liquor ein, wenn man die Probe auf dem Papiere abdunsten lässt. Dies hat seinen Grund in der Zersetzung des essigsäuren Ammons an der Luft. Ein Theil seines Ammons nämlich verflüchtigt sich, ein saures Ammonsalz bleibt zurück.

Empyreumatische Stoffe werden durch den Geruch und Geschmack erkannt. Ein Gehalt davon ist zuweilen Ursache, dass sich das Präparat nach einiger Zeit der Aufbewahrung gelblich oder bräunlich färbt. Metallische Verunreinigungen werden durch eine gefärbte Trübung oder Fällung beim Vermischen mit Schwefelammonium und beim Vermischen der angesäuerten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entdeckt. Eine weisse Trübung beim Vermischen der mit etwas Salpetersäure angesäuerten Flüssigkeit mit salpetersaurer Silberoxydlösung verräth einen Chlorwasserstoffgehalt. Eine äusserst geringe Trübung macht das Präparat der *Ph. Bor.* nicht verwerflich, weil dieselbe auch beim Aetzammon zugegeben wird. Fixe Bestandtheile bleiben beim Erhitzen der Flüssigkeit auf einem Platinbleche zurück. Mit 2 Volum starkem Weingeist vermischt darf keine Abscheidung eintreten. Chlorammonium, schwefelsaures Ammon und ähnliche Salze würden dadurch gefällt werden.

Tabelle

über den Salzgehalt der Lösungen des essigsauren Ammons ($\text{NH}^+\text{O},\text{A}$ oder AmO,A = 77). Temperatur 16° C.

Proc. AmO,A	spec. Gew.	Proc. AmO,A	spec. Gew.	Proc. AmO,A	spec. Gew.	Proc. AmO,A	spec. Gew.
52	1,0950	39,5	1,0763	27	1,056	14,5	1,031
51,5	1,0943	39	1,0755	26,5	1,055	14	1,030
51	1,0935	38,5	1,0748	26	1,054	13,5	1,029
50,5	1,0928	38	1,0740	25,5	1,053	13	1,028
50	1,0920	37,5	1,0733	25	1,052	12,5	1,027
49,5	1,0913	37	1,0725	24,5	1,051	12	1,026
49	1,0905	36,5	1,0718	24	1,050	11,5	1,025
48,5	1,0898	36	1,0710	23,5	1,049	11	1,024
48	1,0890	35,5	1,0703	23	1,048	10,5	1,023
47,5	1,0883	35	1,0695	22,5	1,047	10	1,022
47	1,0875	34,5	1,0688	22	1,046	9,5	1,021
46,5	1,0868	34	1,0681	21,5	1,045	9	1,020
46	1,0860	33,5	1,0674	21	1,044	8,5	1,019
45,5	1,0853	33	1,0666	20,5	1,043	8	1,018
45	1,0845	32,5	1,0658	20	1,042	7,5	1,017
44,5	1,0838	32	1,0651	19,5	1,041	7	1,016
44	1,0830	31,5	1,0644	19	1,040	6,5	1,015
43,5	1,0823	31	1,0636	18,5	1,039	6	1,014
43	1,0815	30,5	1,0628	18	1,038	5,5	1,013
42,5	1,0808	30	1,062	17,5	1,037	5	1,012
42	1,0800	29,5	1,061	17	1,036	4,5	1,011
41,5	1,0793	29	1,060	16,5	1,035	4	1,010
41	1,0785	28,5	1,059	16	1,034	3,5	1,009
40,5	1,0778	28	1,058	15,5	1,033	3	1,008
40	1,0770	27,5	1,057	15	1,032	2,5	1,007

Das spec. Gew. der Lösungen vermehrt oder vermindert sich zwischen 8 bis 20° C. bei Ab- und Zunahme der Wärme um 1° C. bei einem Salzgehalt

5 bis 10 Proc.	durchschnittlich um	0,0001
11 — 20 "	"	0,00015
21 — 30 "	"	0,0002
31 — 40 "	"	0,00025
41 — 50 "	"	0,0003.

Ammoniacum carbonicum.

Ammoniacum (Ammonium s. Ammönium) carbonicum. Ammonium carbonicum purum *Ph. Hann.* Alkali volatile. Carbönas ammonicus. Kohlen-saures Ammon. Flüchtigcs Laugenfalz.

Ph. Bor. Das kohlen-saure Ammoniak soll völlig flüchtig sein, darf nur eine äusserst kleine Menge chlorwasserstoffsäures Ammoniak enthalten, überhaupt aber frei von anderen fremden und auch metallischen Salzen sein.

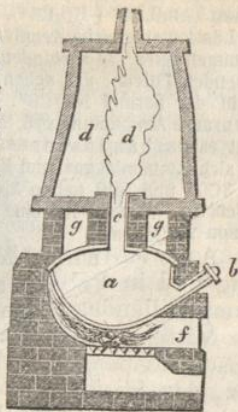
Ph. Hass., Hann. Ein Präparat chemischer Fabriken. Es soll völlig rein sein.

Das kohlen-saure Ammon kommt in der Natur genau genommen nicht fertig gebildet vor, tritt aber in den meisten Fällen als ein Produkt der fauligen Gährung stickstoffhaltiger Stoffe auf, und mischt sich alsdann als eine flüchtige Substanz der atmosphärischen Luft bei.

Gegen Ende des 15ten Jahrhunderts stellte schon *Basilius Valentinus* kohlen-saures Ammon durch Zersetzung des Salmiaks mit Pottasche dar.

Das kohlen-saure Ammon wird jetzt ziemlich rein durch den Handel bezogen, wesshalb die obigen Pharmacopöen auch keine besondere Vorschrift zur Bereitung eines gereinigten kohlen-sauren Ammons aufgenommen haben. Es wird in grosser Menge fabrikmässig erzeugt und zwar bei der Fabrikation des Blutlaugensalzes und der Knochenkohle als Nebenprodukt gewonnen. Trockne stickstoffhaltige animalische Stoffe werden in eisernen Gefässen verkohlt und die hierbei entwickelten Dämpfe und Gase in Vorlagen geleitet, in welchen sich das kohlen-saure Ammon in Krusten ansetzt und das stinkende Brandöl, Thieröl, verdichtet, während die unverdichtbaren Gase entweichen. Die mit Brandölen getränkte Sublimatkruste wird in Wasser gelöst, mit der gleichzeitig überdestillirten wässrigen Flüssigkeit, die kohlen-saures Ammon enthält, gemischt und das Ammoniak der Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in schwefelsaures Ammon oder Chlorammonium verwandelt. Aus der auf diese Weise gewonnenen Salzlösung scheidet man die Brandöle durch Absetzenlassen und Filtration ab. Nachdem dies geschehen wird die Salzlösung eingetrocknet und mit Kreide (kohlen-saurer Kalkerde) gemischt der Sublimation unterworfen. Kohlen-saures Ammon sublimirt, Ammoniakgas entweicht, welches man in Wasserauffängt, und schwefelsaure Kalkerde oder Chlorcalcium bleiben als Rückstand. $3(\text{CaO}, \text{CO}_2)$ und $3(\text{NH}^4\text{O}, \text{SO}_3)$ geben $3(\text{CaO}, \text{SO}_3)$ und $2\text{NH}^4\text{O}, 3\text{CO}_2$ und NH_3 und HO . — Oder $3(\text{CaO}, \text{CO}_2)$ u. $3\text{NH}^4\text{Cl}$ geben 3CaCl u. $2\text{NH}^4\text{O}, 3\text{CO}_2$ u. NH_3 u. HO .

Ein gebräuchlicher Sublimationsapparat ist in beistehender Abbildung dargestellt. Er besteht aus dem Kessel *a*, welcher durch das Einfüllrohr *b* mit dem Salzgemisch gespeist wird. Durch die Röhre *c* steht der Kessel mit der Vorlage *d* in Verbindung. Diese besteht aus Stein- oder Gusseisenplatten, welche zusammengefügt und verkittet einen Kasten in Form einer vierseitigen abge-



stumpften Pyramide bilden. Dieser hat oben eine Oeffnung für den Durchgang des während der Sublimation sich stets frei machenden Ammongases und desjenigen kohlensauren Ammondampfes, welcher sich nicht verdichtet. Eine Röhre leitet diese Dämpfe in Wasser, um sie nicht verloren gehen zu lassen. Hat sich in Folge mehrerer Sublimationen eine hinreichend dicke kohlensaure Ammon-Kruste in der Vorlage angesetzt, so werden die Platten auseinandergelegt. *f* ist der Feuerungsraum, *g* sind Züge, um auch den Deckel des Kessels zu erhitzen.

Eigenschaften. Das officinelle kohlensaure Ammon bildet farblose dicke, sehr harte und feste, etwas durchscheinende, meist an der Oberfläche weiss bestäubte Salzrinden oder Massen von fasrigem krystallinischem Gefüge oder zum Theil innen nicht durchscheinende, sondern weisse mürbe Stücke von rein ammoniakalischem Geruche und Geschmack. Es ist in 3—4 Th. Wasser löslich, beim Erhitzen völlig flüchtig.

Das Salz in farblosen durchscheinenden Stücken besteht hauptsächlich aus anderthalbfach kohlensaurem Ammon. Es enthält also durchschnittlich auf 2 Aeq. Ammoniumoxyd 3 Aeq. Kohlensäure. An der Luft dunstet es einfach kohlensaures Ammon aus und wird zu zweifach kohlensaurem Ammon ($\text{NH}^4\text{O}, \text{CO}^2 + \text{HO}, \text{CO}^2$), einer weissen zerreiblichen pulvrigen Substanz, die schwach alkalisch reagirt und kaum einen Ammongeruch ausdunstet. In die letztere Verbindung geht das krystallinische durchscheinende kohlensaure Ammon stets über, wenn man es nicht in dichten Gefässen aufbewahrt. Uebrigens soll das durchscheinende wie das weisse zerfallene Salz von gleicher medicinischer Wirkung sein. Die obigen drei Pharmakopöen lassen daher beide Arten des Salzes zu, insofern sie wohl das Zerfallen des krystallinischen Salzes erwähnen, aber nicht die Verwerfung des zerfallenen Salzes fordern. Letzteres ist in 7—8 Th. kaltem Wasser löslich.

Es giebt nur zwei kohlensaure Salze des Ammons, nämlich das anderthalbkohlensaure Ammon ($2\text{AmO}, 3\text{CO}^2 + 3\text{HO}$) und zweifach kohlensaures Ammon ($\text{AmO}, \text{CO}^2 + \text{HO}, \text{CO}^2$).

Lässt man gleiche Aequivalente Ammoniakgas (NH^3) und Kohlensäuregas (CO^2) zusammentreten, so verbinden sie sich zu einem lockeren weissen ammoniakalisch riechenden Pulver, das schon bei 60° sublimirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel NH^3CO^2 . Es hat andere chemische Eigenschaften als das kohlensaure Ammoniumoxyd. Man betrachtet es als eine amidsaure Verbindung und nennt es carbaminsaures Ammoniak. Bei Gegenwart von Wasser verbinden sich Ammoniakgas und Kohlensäure zu kohlensaurem Ammoniumoxyd. 2NH^3 und 3CO^2 geben $2\text{NH}^4\text{O}, 3\text{CO}^2 + 3\text{HO}$. *Rose* ist geneigt, das anderthalbkohlensaure Ammon für eine Verbindung von einfach mit zweifach kohlensaurem Ammon zu halten.

Anwendung. Man giebt das kohlensaure Ammon in Lösung und in Pulvern zu 2—10 Gran als ein Säure-bindendes, krampfstillendes, Hautthätigkeit und Brustauswurf beförderndes Mittel. Pulvergemische werden in Gläsern oder in Wachskapseln dispensirt. Mit Aetzkalk gemischt liefert es ein Riechsalz, das *Smellingsalt* der Engländer. Die Bäcker und Kuchenbäcker benutzen das krystallinische durchscheinende Salz, das Backwerk leichter und poröser zu machen.

Aufbewahrung. Aus der Eigenschaft des officinellen

(1½fachen) kohlen sauren Ammons sich in Berührung mit der Luft unter Ausdunstung von 1fach kohlen saurem Ammon in 2fach kohlen saures umzuwandeln, ergiebt sich die Nothwendigkeit einer sorgsamten Aufbewahrung. Die passendsten Aufbewahrungsgefässe sind starke gläserne oder aus Weissblech gefertigte. Gefässe von Steinmasse oder Thon sind nicht anwendbar, wenn sie auch mit einer guten Glasur überzogen sind. In gut geschlossenen Blechgefässen findet merkwürdiger Weise ein Zerfallen des Salzes am wenigsten statt. Um die grossen harten krystallinischen Stücke in kleinere zu zer schlagen und dabei ein Zerfallen derselben in Gruswerk zu vermeiden, nimmt man in die flache Hand das Salzstück, die konvexe Seite nach Oben, legt ein Papier darüber und giebt mit dem Hammer einen mässigen Schlag darauf. Im Handverkauf wird dieses Salz häufig an Bäcker und Brauer verkauft. Erstere benutzen es, um das Backwerk recht locker und porös zu machen. Da es sehr flüchtig ist, wird es durch die Wärme des Backofens völlig verflüchtigt. Die Brauer benutzen es theils um die flüssige Hefe damit zu verstärken, theils träges Bier zur Gährungsthätigkeit anzuregen. Zu diesen Zwecken jedoch ist das zerfallene oder in 2fach kohlen saures Ammon umgeänderte Salz ganz nutzlos, was auch die Erfahrung hinreichend bestätigt hat. Hat man eine grosse Menge des 2fach kohlen sauren Ammons, so kann man es zur Bereitung des *Liq. Amm. acetici* oder *succinici*, zur Darstellung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammon verbrauchen. Noch muss bemerkt werden, dass das Publikum das reine kohlen saure Ammon unter dem Namen Hirschhornsalz zu kaufen pflegt.

Prüfung auf Reinheit. Eine Probe des Salzes auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt sich vollständig. Ein Rückstand würde fixe Verunreinigungen anzeigen. Enthält es viel zweifach kohlen saures Ammon, so bedarf es auch mehr als 4 Th. Wasser zur Lösung. Dieser Gehalt ist, wie weiter oben schon bemerkt wurde, für medicinische Zwecke nicht zu tadeln. Die Lösung mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und angesäuert und mit salpetersaurer Silberlösung versetzt giebt eine weisse Trübung oder Fällung, wenn das Salz Chlorammonium enthält. Eine nur leichte Trübung wird von der *Ph. Bor.* für zulässig gehalten. Ein Gehalt an schwefelsaurem Ammon ergiebt sich durch eine Trübung auf Zusatz einer Barytsalzlösung zu der mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung. Setzt man zu der wässrigen Lösung des kohlen sauren Ammons, so wie auch zu einer mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung Schwefelwasserstoff, so darf keine Reaktion eintreten, widrigenfalls ist das Präparat mit metallischen Substanzen verunreinigt.

Ammoniacum carbonicum pyro-oleosum.

Ammoniäcum (Ammonium s. Ammonum carbonicum pyro-oleosum (pyrooleosum). Sal volatile Cornu Cervi. Brenzlich-öliges kohlenfaures Ammon. (Hirschhornsalz).

Ph. Bor. Zweiunddreissig (32) Th. kohlenfaures Ammon werden zerrieben und unter allmähligem Zutropfen mit einem (1) Th. flüchtigem Thieröl innig gemischt.

Ph. Hann. lässt sechsundneunzig (96) Th. des kohlenfauren Ammons mit einem (1) Th. des flüchtigen Thieröls mischen.

Ph. Hass. Es ist ein Präparat chemischer Fabriken, gewonnen durch trockne Destillation aus Knochen und anderen thierischen Theilen. Gelblich weisse krystallinische Masse.

Das brenzlich-ölige kohlenfaure Ammon wurde früher besonders aus dem Hirschhorn durch trockne Destillation gewonnen. Daher der Name Hirschhornsalz. Unter dieser Benennung versteht das gewerbliche Publikum das reine kohlenfaure Ammon, *Ammoniacum carbonicum*.

In eisernen Kesseln oder Retorten werden, wie schon unter *Ammoniacum carbonicum* angeführt ist, thierische stickstoffhaltige Substanzen, wie Blut, Sehnen, Hufe, Hörner, Knochen, Wolle etc. der trocknen Destillation unterworfen. Ausser einer Menge flüchtiger nicht leicht verdichtbarer Gase entstehen hierbei kohlenfaures Ammon in grösster Menge, Cyanverbindungen, Thieröl, Eupion und andere brenzliche Produkte. Der Rückstand in der Retorte ist *Ebur ustum*.

Das von Thieröl durchdrungene kohlenfaure Ammon verdichtet sich in der Vorlage als ein fester Körper. Als Flüssigkeiten verdichten sich eine wässrige kohlenfaure Ammonlösung (*Liquor Ammonii pyrooleost*) und stinkendes Thieröl (*Oleum animale foetidum*). Das stark gefärbte kohlenfaure Ammon wird mit Kohlenpulver oder Bolus, welche Stoffe das Thieröl grössten Theils binden, einer nochmaligen Sublimation unterworfen und dann als Hirschhornsalz in den Handel gebracht. Dieses hat aber nicht stets einen gleichen Gehalt an flüchtigem Thieröl. Aus diesem triftigen Grunde haben *Ph. Bor.* und *Hann.* dieses käufliche Präparat aufgegeben und dafür eine Mischung des kohlenfauren Ammons mit flüchtigem Thieröl in einem bestimmten Verhältnisse vorgeschrieben.

Eigenschaften. Das frischgemischte Präparat ist anfangs weiss, wird aber sehr bald gelblich. Das sublimirte ist immer gelblich. Es besitzt die Eigenschaften des kohlenfauren Ammons, dessen Geruch durch den Zusatz von flüchtigem Thieröl natürlich eine hiermit zusammenhängende Abänderung erleidet.

Aufbewahrt wird das Hirschhornsalz in gut verkorkten Glasflaschen, entfernt vom Tageslichte. Da es nur in geringen Mengen und selten gebraucht wird, so hält man davon auch nur kleine Quantitäten vorrätig.

Anwendung findet das Präparat nur in der Medicin in derselben Gabe und zu gleichen Zwecken wie das kohlenfaure Ammon.

Die Prüfung auf Reinheit wird mit der filtrirten Lösung

des Präparats in ähnlicher Weise, wie unter *Ammoniacum carbonicum* angegeben ist, vorgenommen.

Ammoniacum carbonicum pyro- oleosum solutum.

Liquor Ammoniäci (Ammonii s. Ammōni) pyro-oleōsi. Spiritus Cornu Cervi. Brenzlich-ölige kohlensaure Ammonflüssigkeit.
(Gereinigter Hirschhorngest.)

Ph. Hass. Ein Th. des brenzlich-öiligen kohlensauren Ammons wird in sieben Th. destillirtem Wasser gelöst, die Lösung einige Tage bei Seite gestellt und filtrirt. Spec. Gew. 1,050.

Ph. Hann. lässt ein Th. des Salzes in acht Th. destill. Wasser lösen.

Die ammoniakalische stinkende wässrige Flüssigkeit, welche man bei der Bereitung des kohlensauren Ammons gewinnt, stand als Hirschhorngest früher in grossem medicinischen Rufe. Weil jedoch darin sowohl der Salzgehalt wie der Gehalt an brenzlichem Oel so sehr verschieden war, so hat man dafür eine filtrirte Lösung des mit brenzlichem Oele getränkten kohlensauren Ammons aufgenommen (*Ph. Hann., Bor. VI.*). Die Lösung geschieht durch Schütteln mit dem Lösungswasser ohne Anwendung von Wärme. Das spec. Gew., welches die *Ph. Hass.* angiebt, trifft nicht immer zu. Dasselbe ist geringer je nach dem Gehalte an zweifach kohlensaurem Ammon.

Ammoniacum carbonicum solutum.

Liquor Ammoniäci (Ammonii s. Ammōni) carbonici. Liquor Ammonii carbonici aquōsus. Kohlensaure Ammonflüssigkeit.

Ph. Hass. Eine filtrirte Lösung von einem Th. kohlensaurem Ammon in fünf Th. destill. Wasser. Spec. Gew. 1,070—1,075.

Ph. Hann. Dieselbe Lösung, ex tempore zu bereiten.

Wenn ich die *Liquores* der *Ph. Hann.* und *Hass.* mit der ungebräuchlichen Nomenklatur, welche die *Ph. Bor.* angenommen hat, versehe und demnach einreihe, so wollte ich nur eine Konsequenz in den Ueberschriften erzielen. Dass mir dies eine gewisse moralische Ueberwindung kostete, wird mir der praktische Apotheker gern glauben.

Zur Darstellung der kohlensauren Ammonlösung ist die Verwendung eines guten anderthalb kohlensauren Ammons nothwendig. Man wählt von diesem ein dickes und hartes Stück aus, schabt mit einem Messer die weisse pulverige Schicht, welche 2fach kohlensaures Ammon ist, ab und löst den glasigen

Kern, nachdem er in einem porcellanenen Mörser zu einem groben Pulver zerrieben ist, in der gehörigen Quantität destill. Wasser in der Art auf, dass man Salz und Wasser in einer leicht zugepfropften Flasche an einem Ort von mittlerer Temperatur (+17 bis 20° C.) einige Tage hindurch bei Seite stellt und einige Male am Tage umschüttelt. Eine stärkere Wärmeanwendung zur Auflösung würde einen Ammonverlust herbeiführen und das in Lösung befindliche Salz reicher an Kohlensäure machen. In vielen Fällen ist die Lösung klar und bedarf keiner Filtration. Ist letztere nöthig, so geschieht sie durch ein weisses Papierfilter in einem mit einer Glasscheibe bedeckten Glastrichter. Nimmt man zur Lösung ein sehr zerfallenes Salz, so löst es sich nicht in der vorgeschriebenen Wassermenge. Die Reinheit des Präparats prüft man in derselben Weise, wie vom *Ammoniacum carbonicum* angegeben ist. Beim Vermischen der Lösung mit Weingeist bildet sich ein weisser Niederschlag, aus 2fach kohlensaurem Ammon bestehend (*Offa Helmontii*). Der Weingeist bewirkt nämlich ein Zerfallen des 1½fach kohlensauren Ammons in freies Ammoniak und 2fach kohlensaures Salz.

Das spec. Gew. verschiedener Lösungen des 1½fach kohlensauren Ammons ist nach *Mohr* folgendes: für 1 Th. Salz in 4 Th. Wasser = 1,089; in 5 Th. = 1,070; in 6 Th. = 1,060; in 7 Th. = 1,052; in 8 Th. = 1,047; in 9 Th. = 1,042; in 10 Th. = 1,037; in 11 Th. = 1,034; in 12 Th. 1,030.

Ammoniacum causticum solutum.

Liquor Ammoniäci (Ammonii s. Ammoni) causticus. Spiritus Salis ammoniäci causticus. *Ammoniumflüssigkeit. Salmiakgeist.*

Ph. Bor. Drei (3) Th. gebrannter Kalk werden mit zehn (10) Th. gemeinem Wasser allmählig versetzt, so dass der Kalk zuerst zu Hydrat wird, dann einen Brei ausgiebt. Diesen Brei giebt man in einen Kolben und dazu drei (3) Th. gepulvertes Chlorammonium (Salmiak). Der Kolben wird mit einem zweimal durchbohrten Kautschukstopfen oder Korkstopfen geschlossen, im letzteren Falle unter Anwendung des oberen Theiles eines Kautschuksäckchens. In die eine Durchbohrung wird eine Sicherheitsröhre, in die andere eine zweimal gekrümmte starke, nicht zu enge, gläserne Röhre so eingesetzt, dass das Gas (an den Fugen?) nicht entweichen kann (ita adaptetur, ut gas penetrare non possit). Den zweiten Schenkel der Glasröhre lässt man bis auf den Boden eines Glasgefäßes, das 8 Th. Wasser halten kann, aber nur fünf bis sechs Th. destill. Wasser enthält, reichen. Bei gelinder Wärme und guter Abkühlung des Glasgefäßes wird das Gas ausgetrieben, damit es von dem Wasser absorbirt werde. Die Flüssigkeit in der Vorlage wird mit destill. Wasser bis zu einem spec. Gew. von 0,960 vermischt, so dass sie 10 Proc. Ammoniak enthält.

Ph. Hass. Drei Pfd. Aetzkalk werden allmählig mit zehn Pfd. gemeinem Wasser zu einer fast flüssigen milchähnlichen Masse angerührt, welche nach dem Erkalten in einen Kolben geschüttet und mit drei Pfd. gepulvertem Salmiak versetzt wird. Der Mündung des in ein Sadbad gesetzten Kolbens wird mit Hülfe von Kautschuk eine gekrümmte Glasröhre angefügt, welche bis beinahe auf den Boden einer mit drei Oeffnungen versehenen Zwischenflasche von 20 Unz. Raum-Inhalt hinabreicht. Diese Zwischenflasche wird auch mit einer geraden Röhre versehen, welche fast den Boden berührt und am anderen äusseren Ende offen ist, und durch eine dritte aber gekrümmte Röhre mit einer Vorlage von 8 Pfd. Raum-Inhalt in der Art verbunden, dass die Röhre den Boden der Vorlage berührt. Die Zwischenflasche soll vier Unz. gemeines Wasser, die Vorlage aber sechs bis sieben Pfd. destill. Wasser enthalten. Nachdem die Fugen gut verschlossen sind, soll unter guter Abkühlung der Vorlage die Entwicklung des Gases bei gelindem Feuer stattfinden. Die in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit wird mit derjenigen Menge destill. Wassers gemischt, bis sie ein spec. Gew. von 0,960 zeigt und 10 Proc. Ammoniak enthält.

Ph. Hann. Vierzehn (14) Th. gebrannter Kalk werden mit fünf (5) Th. Wasser zu einem feinem Pulver gelöscht, rasch mit zwölf (12) Th. gepulv. Chlorammonium gemischt, nun rasch in eine eiserne Blase gegeben und unter tüchtigem Durcharbeiten mit einem hölzernen Stabe noch mit soviel Wasser besprengt, dass sich eine klumpig zusammenballende Masse bildet. Die Blase wird mittelst einer bleiernen oder weissblechernen dreihalsigen Woulfschen Flasche, die einige Zoll hoch Kalkmilch enthält und mit einer Sicherheitsröhre versehen ist, dann diese Flasche mittelst eines gläsernen Ableitungsrohrs mit einer vierundzwanzig (24) Th. destill. Wasser enthaltenden Flasche, die aber 48 Th. Wasser fassen kann, kunstgerecht verbunden. Nachdem das erst bei gelinder, zuletzt sehr starker Feuerung ausgetriebene Gas von dem vorgelegten Wasser absorbiert ist, wird dieses mit soviel destill. Wasser verdünnt, dass sechsunddreissig (36) Th. werden. Spec. Gew. 0,960.

Robert Boyle im 17ten Jahrhundert scheint der erste gewesen zu sein, welcher das Ammoniakgas kannte, indem er von einem flüchtigen, beim Vermischen mit Säuren nicht aufbrausenden Laugensalze spricht. Black in der Mitte des vorigen Jahrhunderts kannte die Natur jenes Gases schon näher und entwickelte es mittelst Aetzkalkes aus Ammonsalzen. Wiegleb (1781), Goettling (1793), van Mons (1794), Döngler (1800), Buchholz gaben Vorschriften zur Bereitung des Salmiakgeistes.

Der Verbrauch der Aetzammonflüssigkeit in der Technik

ist ein so umfangreicher geworden, dass man diese Flüssigkeit jetzt im Grossen nicht nur sehr rein, sondern auch billig aus dem schwefelsauren Ammon, das bei der Leuchtgasfabrikation und anderen technischen Operationen als Nebenprodukt in Menge gewonnen wird, darstellt. Zur Erleichterung der Versendung und Verpackung wird ein sogenannter doppelter Salmiakgeist, *Liquor Ammoni causticus duplex*, mit 19–20 Proc. Aetzammongehalt in den Handel gebracht. Die Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium beabsichtigt entweder eine Uebung des Laboranten oder sie geschieht, um einen augenblicklichen Defekt des Präparats zu decken, oder sie bezweckt endlich ein chemisch reines Präparat. Kann man ein billiges schwefelsaures Ammon erlangen, so ist auch die Darstellung mit Vortheil möglich.

Die Vorschriften der kommentirten Pharmacopöen stimmen darin überein, dass sie das Aetzammon aus dem Chlorammonium (Salmiak) durch Aetzkalk unter Beihilfe von Wasser abscheiden, das Gas in Wasser leiten und von diesem absorbiren lassen.

Theorie der Ammoniakgasentwicklung. Werden Chlorammonium ($=\text{NH}^4\text{Cl}$) und Calciumoxyd oder Aetzkalk ($=\text{CaO}$) gemischt und erhitzt, so bilden sich Chlorcalcium (CaCl), Ammoniakgas (NH^3) und Wasser (HO). Der Sauerstoff des Calciumoxyds verbindet sich nämlich mit 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums zu Wasser, das Calcium mit dem Chlor zu Chlorcalcium und Ammoniak entweicht als Gas.

NH^4Cl und CaO geben CaCl und HO und NH^3 .

Lässt man die Ansicht von dem Bestehen des Ammoniums nicht gelten und sieht den Salmiak als eine Verbindung von Aetzammongas oder Ammoniakgas (NH^3) mit Chlorwasserstoff (HCl) an, so stellt sich die Formel wie folgt:

NH^3, HCl und CaO geben CaCl und HO und NH^3 .

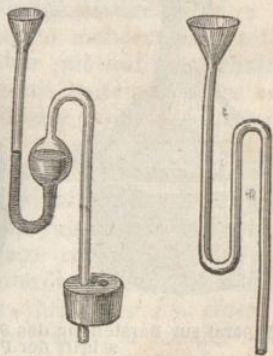
Nach der Theorie reicht wenig über 1 Th. Aetzkalk hin 2 Th. Chlorammonium zu zersetzen. Da jedoch der Aetzkalk nicht reines Calciumoxyd ist und andere Erden, wie Talkerde, Thonerde, auch wohl etwas kohlensauren Kalk enthält, so hat die Praxis das Verhältniss von gleichen Gewichtstheilen beider Substanzen als nöthig und ausreichend eingeführt. Die Bildung von basischem Chlorcalcium ($\text{CaCl}, 3\text{CaO} + 16\text{HO}$) behindert in keiner Hinsicht die Zersetzung des Chlorammoniums. Um sowohl diese Zersetzung, wie die Abscheidung des Ammoniakgases zu erleichtern, wird der Aetzkalk durch Zusatz von Wasser nicht nur in Calciumoxydhydrat (Kalkhydrat $=\text{CaO}, \text{HO}$) verwandelt, sondern es wird ihm auch noch mehr oder weniger Wasser zugesetzt. Diese Wassermenge macht man von der Art und Beschaffenheit des Gasentwickelungsapparates abhängig.

Darstellung in Glasgefässen. Für diese giebt die *Ph. Bor.* die einfachste und kürzeste Vorschrift. 3 Th. des gebrann-

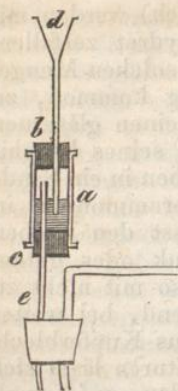
ten Kalkes (vorausgesetzt derselbe ist noch frisch) werden mit etwas Wasser besprengt, damit sie zu Kalkhydrat zerfallen, und dann mit ungefähr 9 Th. Wasser oder einer solchen Menge, dass im Ganzen 10 Th. Wasser in Anwendung kommen, zu einer Kalkmilch gemischt. Diese giebt man in einen gläsernen Kolben, der aber nur bis höchstens zur Hälfte seines bauchigen Raumes gefüllt sein darf, und setzt den Kolben in ein Sandbad, zu der Kalkmilch schüttet man das Chlorammonium in Form eines sehr groben Pulvers und verschliesst den Kolben mit einem gut passenden Stopfen aus Kautschuk oder gutem nicht löcherigem Kork. Bei kleinen Kolben, also mit nicht zu weiter Oeffnung, sind diese Stopfen ganz passend, bei weiter Oeffnung jedoch wählt man einen Verschluss aus Kupferblech. Ein solcher Kupferblechdeckel mit zwei Tubulaturen lässt sich zu vielen anderen ähnlichen Operationen verwenden, er ist auch nicht theurer als der Kautschukstopfen, hat aber den Vortheil auf eine sehr lange Reihe von Jahren brauchbar zu bleiben. Er greift über den Kolbenhalsrand, und die Tubulaturen sind möglichst weit, um die Glasröhren mittelst Korke einzusetzen. Mit einem Kleister aus Mehl und Talkstein wird er aufgekittet und mit feuchter Blase die Fuge am Kolbenhals und dem Rande *a* noch besonders dicht gemacht. Bei kleiner Kolbenmündung genügt ein Korkstopfen, den man mit dem obigen Kleister und Papierstreifen dicht aufsetzt. In den Stopfen ist das gläserne Gasleitungsrohr und auch ein Sicherheitsrohr eingesetzt. Das Sicherheitsrohr bezweckt den Zutritt der Luft in den Kolbenraum, wenn die Gasentwicklung aufhört oder sich durch Zufall eine Abkühlung des Kolbens ereignet. Wäre dieses Sicherheitsrohr nicht vorhanden, so würde in einem der vorliegenden Fälle die äussere Luft den Inhalt der Vorlage in den Kolben hinüberdrücken. Als Sicherheitsrohr genügt hier eine nicht zu weite gerade lange Glasröhre, welche mit dem einen Ende um 2—3 Fingerbreiten in die Flüssigkeit hineinreicht, aus welcher das Gas entwickelt wird. Da sich dieses Ende der Röhre leicht verstopfen kann, wenn die Flüssigkeit wie hier eine dichtere Konsistenz annimmt oder breiig wird, so bedient man sich der (sogenannten Welter'schen) Sicherheitsröhren, die zum Theil mit Wasser gefüllt nur in die Bohröffnung des Korkes gesteckt werden. Ein Uebelstand ist die Zerbrechlichkeit dieser Röhren, die sich eigentlich nur für Operationen im kleinen Maassstabe eignen. Dauerhaft ist folgende Vorrich-



Kupferblechdeckel mit zwei Tubulaturen.

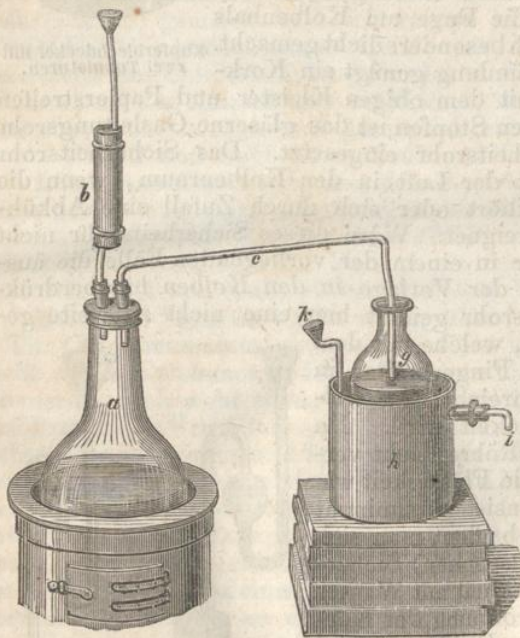


Welter'sche Sicherheitsröhren.



Extemporirte Welter-
sche Sicherheitsröhre.

Der Apparat muss nothwendig zuvor vollständig vorgerichtet sein, ehe man den Kolben mit der Kalkmilch und dem Salmiak beschickt, denn in dem Augenblicke, in welchem beide Substanzen sich berühren, findet auch alsbald die Austreibung von Ammoniakgas statt. Das Gasleitungsrohr reicht bis auf den Boden der Vorlage. Diese ist geräumig genug, die 3fache Gewichtsmenge an Wasser, als Salmiak in Arbeit genommen wird, fassen zu können. Sie wird ungefähr mit 5—6 Th. destill. Wasser gefüllt.



Apparat zur Darstellung des Salmiakgeistes nach Vor-
schrift der Ph. Bor.

geschlossene atmosphärische Luft, vermischt mit etwas Ammoniak. Während dieses letztere von dem Wasser absorbiert wird,

tung. Einen hohlen Cylinder (a) von starkem Weissblech verschliesst man an seinen beiden Enden dicht mit durchbohrten Korkstopfen (b und c), in welche die Glas- oder Bleiröhre e und das gläserne Trichterrohr d in der Weise eingesetzt sind, wie dies in beistehender Figur angegeben ist. Der Cylinder wird mit soviel Wasser gefüllt, dass das untere Ende des Trichterrohrs d in das Wasser 1—2 Finger breit eintaucht.

Der Apparat muss nothwendig zuvor vollständig vorgerichtet sein, ehe man den Kolben mit der Kalkmilch und dem Salmiak beschickt, denn in dem Augenblicke, in welchem beide Substanzen sich berühren, findet auch alsbald die Austreibung von Ammoniakgas statt.

Das Gasleitungsrohr reicht bis auf den Boden der Vorlage. Diese ist geräumig genug,

Ein Apparat, wie er der Vorschrift der Ph. Bor. entspricht, wird durch beistehende Abbildung vergegenwärtigt. a ist der Kolben, welcher in einem Sandbade steht, b die Sicherheitsröhre, c das Gasleitungsrohr, g die Vorlage, h der Kühltopf, k das Trichterrohr für das einflussende Kühlwasser, i das Ausflussrohr des warm gewordenen Kühlwassers.

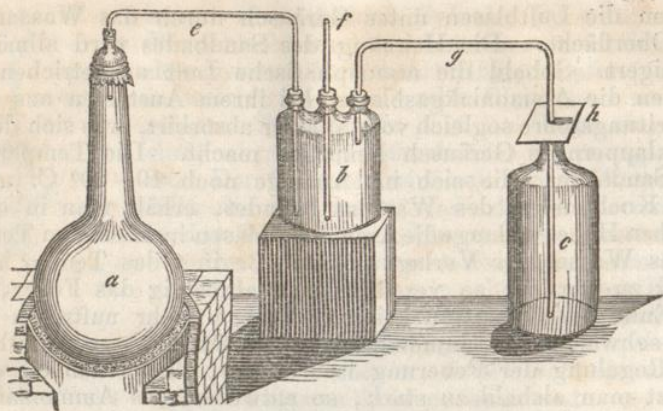
Die Operation der Gasentwicklung wird durch gelinde Heizung des Sandbades eingeleitet. Zuerst entweicht die im Apparate ein-

steigen die Luftblasen unter Geräusch durch das Wasser an die Oberfläche. Die Heizung des Sandbades wird allmählig gesteigert. Sobald die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, werden die Ammoniakgasblasen bei ihrem Austreten aus dem Gasleitungsrohre sogleich vom Wasser absorbiert, was sich durch ein klapperndes Geräusch kenntlich macht. Die Temperatur des Sandbades, die sich im Anfange noch 10–20° C. unter dem Kochpunkte des Wassers befindet, erhält man in einer gleichen Höhe, so lange die Ammoniakblasen in mässigem Tempo in das Wasser der Vorlage treten. Beginnt das Tempo langsamer zu werden, so verstärkt man allmählig das Feuer, bis am Ende der Operation keine Gasblasen mehr auftreten und eine schwache Aetzammonflüssigkeit anfängt überzudestilliren. Die Regelung der Feuerung ist ein wesentlicher Punkt, denn erhitzt man alsbald zu stark, so entweicht das Ammoniak so stürmisch, dass sich die Flüssigkeit im Kolben in eine schaumige Masse verwandelt und übersteigt. Dieser Fall kann sich bei Befolgung der Vorschrift der *Ph. Bor.* sehr leicht ereignen, weil die Mischung eben etwas viel Wasser enthält. Statt 10 Th. Wasser genügen auch 8 Th.

Gegen das Ende der Operation, wenn bereits eine schwache Aetzammonflüssigkeit überdestillirt, nimmt man die Vorlage weg und ersetzt sie durch eine Flasche, die nur etwas wenig destillirtes Wasser enthält. Man will nämlich bemerkt haben, dass in diesem Falle Spuren Chlorammonium mit überdestilliren. Obgleich ich absichtlich diese Erfahrung machen wollte, so habe ich dennoch nicht die geringste Spur Chlorammonium im Destillate finden können. Immerhin schadet es aber nicht, die zuletzt überdestillirende wenig ammoniakalische Flüssigkeit abgesondert aufzufangen.

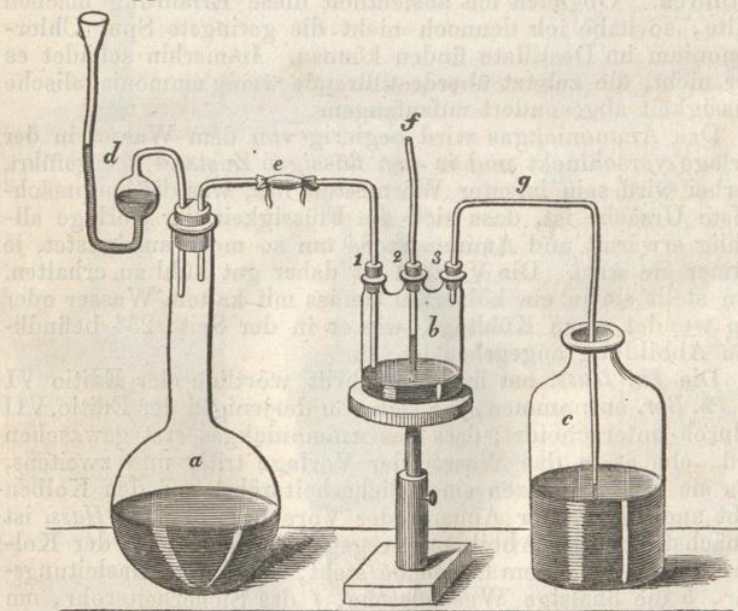
Das Ammoniakgas wird begierig von dem Wasser in der Vorlage verschluckt und in den flüssigen Zustand übergeführt. Hierbei wird sein latenter Wärmestoff frei, was die hauptsächlichste Ursache ist, dass sich die Flüssigkeit der Vorlage allmählig erwärmt und Ammoniakgas um so mehr ausdunstet, je wärmer sie wird. Die Vorlage ist daher gut kühl zu erhalten. Man stellt sie in ein hölzernes Gefäss mit kaltem Wasser oder man wendet einen Kühltopf, wie er in der Seite 234 befindlichen Abbildung angegeben ist, an.

Die *Ph. Hass.* hat ihre Vorschrift wörtlich der Editio VI der *Ph. Bor.* entnommen, die sich von derjenigen der Editio VII dadurch unterscheidet, dass das Ammoniakgas erst gewaschen wird, ehe es in das Wasser der Vorlage tritt, und zweitens, dass sie das Aufsetzen einer Sicherheitsröhre auf den Kolben nicht anordnet. Der Apparat der Vorschrift der *Ph. Hass.* ist in nächstfolgender Abbildung vergegenwärtigt. *a* ist der Kolben, welcher in einem Sandbade steht, *e* das erste Gasleitungsrohr, *b* die 3halsige Waschflasche, *f* das Sicherheitsrohr, um



Apparat nach Vorschrift der Ph. Hass.

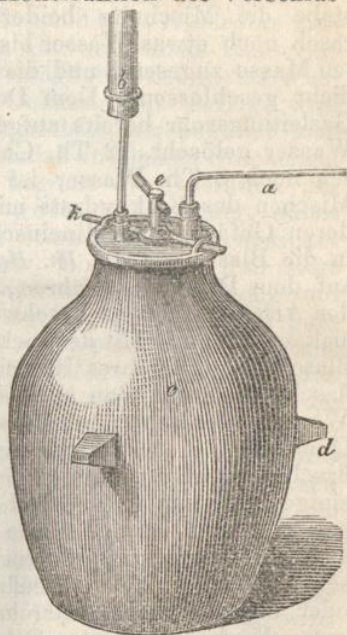
ein Uebersteigen der Flüssigkeit aus der Vorlage *c* in die Waschflasche und den Kolben zu verhüten. *g* ist das zweite Gasleitungsrohr, welches das gewaschene Ammoniak in die Vorlage *c* leitet. Letztere ist mit einer Scheibe Papier *h* bedeckt. Die Röhren der Waschflasche sind mittelst durchbohrter Korke eingesetzt. Da der Kolben *a* keine Sicherheitsröhre hat, so tritt sehr leicht das ammoniakhaltige Washwasser aus der Waschflasche *b* nach dem Kolben über. Das ist ein Fehler an dem Apparate.



Will man ein chemisch reines Präparat darstellen, muss man auch aus Vorsicht das Ammoniakgas waschen. So weit ist der vorstehende Apparat also auch ganz gut, man setze aber dem Kolben eine Sicherheitsröhre (*d*) auf, wie dies in der vorstehenden Abbildung angegeben ist. Auf eine sehr leichte und bequeme Weise stellt man eine chemisch reine Aetzammonflüssigkeit dar, wenn man einfach das Gas aus dem *Liquor Ammoni causticus duplex* des Handels durch gelindes vorsichtiges Erwärmen austreibt und in destill. Wasser leitet. 2–3 Pfd. lassen sich über der freien Weingeistflamme genügend erhitzen, denn schon zwischen 45–60° C. lässt er die Hälfte seines Ammoniaks frei.

Die *Ph. Hann.* weicht von der Vorschrift der *Ph. Hass.* in sofern ab, als sie in Stelle des gläsernen Kolbens eine eiserne Blase vorschreibt. Eine Geräthschaft dieser Art, ausschliesslich für die Darstellung des Salmiakgeistes bestimmt, findet man häufig in den pharmaceutischen Laboratorien, selten aber von der richtigen praktischen Konstruktion, so dass man manche Klage darüber hört. Sind auch die Wandungen der Blase dicht, so ist der dichte Verschluss mit Schrauben mangelhaft, und so umgekehrt. Mir haben diese Apparate nie gefallen. Die beistehende Abbildung ist ein in der Konstruktion des Verschlus-

ses wesentlich von den gewöhnlichen eisernen Blasen abweichender Apparat. Es ist ein Aberglaupe, wenn man meint, dass der gasdichte Verschluss durch Aufschrauben des Deckels auf die Blase allein erreicht werden könne. Eine Lutirung ist immer nöthig. Diejenige ist die beste, welche dem Ammoniakgase die geringste Fläche darbietet und die sich auch am leichtesten ausführen lässt. Der in beistehender Abbildung vergegenwärtigte Apparat ist ein gusseiserner Topf, der sich der Form eines Kruges nähert, gegen die Mitte seines Bauches mit 3 angegossenen Zapfen (*d*), um ihn in ein Feuerloch hängen zu können. Der innere Rand der Oeffnung hat einen Falz, der durch den Rand des kreisförmigen, mit 2 Tubusöffnungen versehenen Deckels (*g*) ziemlich ausgefüllt wird. Es genügt die inner-



Eiserne Blase zur Bereitung des Salmiakgeistes ($\frac{1}{18}$ der Durchmesserlänge).

ste Kante des Falzes mit einer dünnen Lutumrolle aus Mehl,



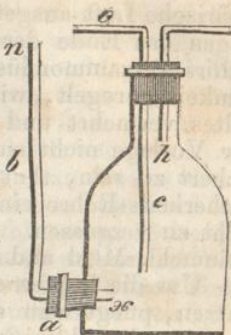
Verschluss der eisernen Blase
im Durchschnitt.

nothwendig, ihn auch fest und unbeweglich zu machen. Dies geschieht durch einen eisernen Querbalken (*h*), der in der Mitte eine Schraube hat, und mit seinen Enden durch 2 Oesen (*i*), die sich an einem schmiedeeisernen umgelegten Ringe befinden, gesteckt ist. Durch den Schraubenkörper wird der Deckel niederwärts gedrückt und fest gehalten. *b* ist ein Theil der Sicherheitsröhre, wie wir sie oben S. 234 haben kennen gelernt und *a* ist das Gasleitungsrohr aus Glas oder Blei, welches mit einer 3halsigen Waschflasche verbunden ist.

Die eiserne Blase wird auf einen Windofen gesetzt, der zu einem staubigen Pulver mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Wasser gelöschte Aetzkalk hineingegeben, dann der gepulverte Salmiak dazu geschüttet, schnell mit einem starken spatelförmigen Holzstabe die Mischung beider Substanzen ausgeführt, hierauf rasch noch etwas Wasser bis zur Bildung einer krümlig feuchten Masse zugesetzt und die Blase mit dem Deckel und Lutum dicht geschlossen. Dem Deckel ist vorher Sicherheits- und Gasleitungsrohr bereits aufgesetzt. 15 Th. Aetzkalk mit 6 Th. Wasser gelöst, 12 Th. Chlorammonium, und zum Nachgießen noch 3 Th. Wasser ist ein praktisches Verhältniss. Das Mischen des Kalkhydrats mit Chlorammonium in einem besonderen Gefässe und Hineinschütten dieser staubigen Mischung in die Blase, wie die *Ph. Hann.* angiebt, lässt sich ganz gut auf dem Papiere ausführen, ist aber in der Wirklichkeit für den Arbeiter äusserst beschwerlich und mit Verlust an Ammoniak verknüpft. Mit der locker angehäuften Mischung darf die Blase bis auf $\frac{3}{4}$ ihres Rauminhaltes gefüllt sein. Die Waschflasche beschickt man nur mit einer fingerbreit hohen Schicht Wasser oder sehr dünner Kalkmilch. Bei Darstellung grosser Quantitäten Aetzammonflüssigkeit versieht man die Zwischenflasche mit einem Hahne oder sonst einer Vorrichtung, um sie einige Male um einen Theil ihres Inhalts zu entleeren. Eine passende und sehr einfache Vorrichtung besteht darin, dass man eine sogenannte Florentiner Flasche in Stelle einer Woulfschen Flasche als Zwischenflasche anbringt und eine blecherne oder bleierne Sicherheitsröhre in den Tubus *a* mittelst eines guten Korkes einsetzt. Sobald die Waschflüssigkeiten in der Flasche der Gasleitungsröhre *h* sich nähern, dreht man das Ende *n* der Röhre *b* etwas abwärts und lässt einen Theil der

Talksteinpulver und Wasser auszufüllen und dann den Deckel (*g*) auf den Falz aufzudrücken. Will man mit noch grösserer Sorgfalt verfahren, so kann man auch die äussere Fuge um den Deckel mit Lutum ausfüllen. Da in den Deckel (mittelst Korkes) noch eine Sicherheitsröhre und das Gasleitungsrohr eingesetzt werden, so ist es

Flüssigkeit ablaufen. Die Erwärmung des eisernen Gefäßes geschieht allmählig und gegen das Ende der Operation kann sie bis auf 150° C. gebracht werden. Ein Ueberkochen oder Uebersteigen der Mischung aus Kalk und Salmiak kann hier nicht stattfinden, weil diese nicht flüssig ist, doch kann bei einer im Anfange der Gasanstreubung sehr vermehrten Hitze eine Portion der Mischung gegen den Deckel geschleudert werden, was die Verstopfung des Gasleitungsrohres, so wie der Sicherheitsröhre herbeiführt.



Nach Vorschrift der *Ph. Hann.* wird in die Waschflasche statt des Wassers Kalkmilch gebracht, um das möglicher Weise aus kohlensaurer Kalkerde, die häufig im Aetzkalk vorhanden ist, erzeugte kohlensaure Ammon zu zersetzen und dessen Uebertritt in die Vorlage zu verhindern.

Bequem ist die Anwendung der kupfernen Destillirblase als Gasentwickelungsgefäß. In diese bringt man die Kalkmilch, kittet den zinnernen Helm dicht auf, verbindet mittelst eines Kittes und Papierstreifens den Helm mit dem zinnernen Kühlrohr, setzt an das Ausflussende des Kühlrohrs mittelst feuchter Blase und Bindfadens eine mit einem Knie versehene weissblechene Röhre, welche möglichst tief in das Wasser der Vorlage hinabreicht. Die Oeffnung der Vorlage wird lose verstopft. Nachdem alles angerichtet ist, schüttet man durch den Tubus der Blase den Salmiak in kleinen Stückchen, verschliesst dicht den Tubus und beginnt die Operation der Gasentwickelung durch eine sehr gelinde Heizung, damit der Blaseninhalt in Folge einer zu stürmischen Gasentwickelung nicht in die Vorlage übersteige. Ein solcher Fall stört nicht nur die ganze Operation, sondern auch Kühlrohr und Vorlage werden mit Kalk verunreinigt, so dass man den ganzen Apparat erkalten lassen muss, um den Inhalt der Vorlage in die Blase zu geben, Helm und Kühlröhre zu reinigen, den Apparat wieder in Ordnung zu bringen und auf's Neue die Gasentwickelung zu beginnen. Die Heizung der Blase, die auch nur zur Hälfte gefüllt sein darf, wird in der ersten Hälfte der Operation allmählig verstärkt. Ich mache auf diesen Punkt ganz besonders aufmerksam, weil der junge Arbeiter nach Gewohnheit alsbald den Blaseninhalt glaubt ins Kochen bringen zu müssen. Im vorliegenden Falle genügt aber im Anfange eine Temperatur zwischen 40 – 60° C., um die Gasentwickelung im Gange zu erhalten. Bei 60° C. ungefähr wird die Gasentwickelung bereits so stürmisch, dass die Flüssigkeit blasig aufsteigt und selbst bis in das Kühlrohr und in die Vorlage übertritt. Zuerst wird die in der Blase befindliche atmos-

phärische Luft ausgetrieben, dann folgt das Ammoniakgas und gegen das Ende der Operation bei vermehrter Feuerung destillirt Aetzammonflüssigkeit über. Die Heizung, mit Aufmerksamkeit geregelt, wird zuletzt bis zum Kochen des Blaseninhaltes vermehrt und darin unterhalten, damit die Flüssigkeit der Vorlage nicht zurücksteige. Um für diesen Fall völlig gesichert zu sein, thut man gut, in den Tubus der Blase eine Sicherheits-Röhre einzusetzen. Ein Kühlhalten der Vorlage ist nicht zu vergessen. Zum Kitt eignet sich eine Mischung aus Leinmehl, Mehl und Wasser.

Um die kupferne Blase als Gasentwickelungsgefäß zu benutzen, pflegt man den Kalk mit vielem Wasser zu löschen, um eine dünnflüssige Masse zu erhalten. Praktisch ist folgendes Verhältniss der gedachten Stoffe. 6 Th. Aetzkalk, 24 Th. Wasser, 5 Th. Salmiak. In die Vorlage giebt man 8 Th. destill. Wasser und destillirt, bis sie ungefähr $14\frac{1}{2}$ Th. dem Volum nach enthält. Hierauf nimmt man sie ab und destillirt noch 1 Th. über, mit welchem man das Präparat bis auf das vorgeschriebene spec. Gew. verdünnt. Nach Beendigung der Operation giebt man in die Blase eine Portion Wasser, heizt noch bis zum Aufkochen, wobei man mitunter umrührt und lässt bis zum anderen Tage stehen, um dann die Blase zu reinigen. Es setzt sich nämlich eine dichte Kalkmasse an den Blasenboden, die sehr fest ansitzt und durch das angegebene Verfahren aufgeweicht wird.

Wenn man bei der Darstellung der Aetzammonflüssigkeit mit Sorgfalt operirt, so gewinnt man eine Flüssigkeit, welche ungefähr 96 bis 98 Proc. von dem Ammoniak des in Arbeit genommenen Salmiaks enthält. Uebersehen darf man hierbei nicht, dass in der Zwischen- oder Waschflasche gewöhnlich eine sehr ammoniakreiche Flüssigkeit verbleibt. Diese Flüssigkeit erreicht in manchen Fällen ein spec. Gew. von 0,925. Ist sie nicht zu sehr gefärbt (durch Einwirkung auf Kork und Lutum), so verdünnt man sie, um sie zu Linimentmischungen in der Veterinärpraxis zu verwenden, oder man hebt sie für eine spätere Bereitung der Aetzammonflüssigkeit auf.

Der Kalkrückstand im Gasentwickelungsgefäß ist ein Gemisch von Chlорcalcium mit Kalkhydrat oder basischem Chlорcalcium ($\text{CaCl} + 3\text{CaO} + 16\text{HO}$). Will man daraus das Chlорcalcium sondern, so verdünnt man ihn mit Wasser, kolirt durch Leinwand, neutralisirt die Kolatur mit Salzsäure und dampft diese dann zur Trockne ein. Die Flüssigkeit der Vorlage wird mit der hinreichenden Menge destill. Wassers bis auf das erforderliche spec. Gew. verdünnt. Dies geschieht in der gewöhnlichen, schon an anderen Orten dieses Kommentars näher beschriebenen Weise. Wenn z. B. die 20 Th. betragende Flüssigkeit der Vorlage bei $17,5^{\circ}$ ein spec. Gew. von 0,940 hat, so müsste sie bis auf $30\frac{1}{2}$ Th. mit destill. Wasser

verdünnt werden, um eine 10procentige oder eine Flüssigkeit von 0,959 spec. Gew. zu erlangen. Wie die weiter unten angegebene Tabelle besagt, enthält eine Aetzammonflüssigkeit von 0,940 spec. Gew. 15,25 Proc. Ammoniakgas, eine solche von 0,959 spec. Gew. 10 Proc. $10 : 15,25 = 20 : 30,5$. Hat man zweiammoniakhaltige Flüssigkeiten von verschiedenem spec. Gew., also verschiedenem Ammoniakgehalte und man wollte durch Vermischen derselben eine 10 Proc. Aetzammon haltende Flüssigkeit darstellen, so verfähre man nach folgendem Beispiele. 10 Pfd Aetzammonflüssigkeit von 0,917 spec. Gew. oder 22 Proc. Ammoniakgehalt soll mit einer Flüssigkeit von 0,978 spec. Gew. oder 5 Proc. Ammoniakgehalt bis auf ein spec. Gew. von 0,959 oder bis zu einem Ammoniakgehalt von 10 Proc. verdünnt werden. Die erstere Flüssigkeit enthält also 12 Proc. zuviel, die andere 5 Proc. zu wenig an Ammoniak. Dieses *plus* und *minus* verhält sich umgekehrt, wie die Gewichtsmengen der Flüssigkeiten, welche zur Vermischung nöthig sind:

$$5 : 12 = 10 \text{ Pfd} : x (=24) \text{ Pfd.}$$

Ebenso umgekehrt, wenn man eine schwache Flüssigkeit durch Vermischen mit einer stärkeren bis zu einem gewissen Procentgehalt bringen will. Wollte man z. B. 24 Pfd einer Aetzammonflüssigkeit von 5 Proc. durch Vermischen mit einer solchen von 22 Proc. bis auf einen Gehalt von 10 Proc. bringen, so würde die Rechnung folgende sein: $12 : 5 = 24 \text{ Pfd} : x (10) \text{ Pfd.}$

Bei einem Preise des krystallisirten Salmiaks von 18 Rthlr. pr. Ctr. kostet der doppelte Salmiakgeist 10 Rthlr. pr. Ctr., der einfache 10 proc. also inclusive des Verdünnungswassers und der Transport- und Verpackungsspesen circa 7 Rthlr. 15 Sgr., das Zollpfd $2\frac{1}{4}$ Sgr.

6 Pfd Aetzkalk	$2\frac{1}{2}$ Sgr.
5 — Salmiak à $5\frac{1}{2}$	$27\frac{1}{2}$ —
12 — dest. Wasser à $\frac{1}{4}$ Sgr.	3 —
Gefäße und Heizung	$5\frac{1}{4}$ —

$15\frac{1}{2}$ Pfd 10proc. Salmiakgeist . $38\frac{1}{4}$ Sgr.

Das Zollpfd des Salmiakgeistes kommt in kleiner Portion bereitet auf $2\frac{1}{2}$ Sgr. zu stehen, wofern man die Arbeit nicht veranschlagt. Man sieht also, dass bei diesem Artikel die Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium ohne Vortheil ist.

Kann man schwefelsaures Ammon, das im Preise weit niedriger steht als das Chlorammonium, billig beschaffen, so lohnt sich auch die Darstellung der Aetzammonflüssigkeit. Bei Verwendung von schwefelsaurem Ammon besteht der Rückstand aus schwefelsaurer Kalkerde (Gyps) und Kalkhydrat, die bei Gegenwart von wenig Wasser eine sehr harte schwer zu beseitigende Masse bilden. Um den Rückstand der Löslichkeit in Wasser zugänglicher zu machen, mischt man dem schwefelsauren Ammon entweder Chlorammonium oder Kochsalz bei. 10 Th. Aetzkalk, 7 Th. schwefelsaures Ammon, 3 Th. Chlor-

ammonium oder 8 Th. Aetzkalk, 10 Th. schwefelsaures Ammon, 5 Th. Kochsalz, je nach Art des Apparats 15–25 Th. Wasser und, um den Rückstand mürber zu erhalten, etwas Kiesel sand sind passende Verhältnisse.

Eigenschaften der Aetzammonflüssigkeit. Diese ist eine wasserklare, farblose, stark nach Ammoniak riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit von ätzend-laugenhaftem Geschmacke. Längere Zeit auf die Haut gebracht wirkt sie ätzend, selbst blasenziehend. Roth's Lackmuspapier bläut sie nur vorübergehend. Beim Stehen an der Luft entweicht aus ihr allmählig Ammoniak. Auch zieht sie etwas Kohlensäure an. Durch Erwärmen, besonders bis zum Kochen erhitzt, verliert sie ihren ganzen Ammoniakgehalt. Der Kochpunkt einer 10 Proc. Ammoniakgas haltenden Flüssigkeit ist $+68^{\circ}$ C., ihr Gefrierpunkt -32° C. Ihr spec. Gew. ist desto geringer, je ammoniakreicher sie ist.

Tabelle

des Gehalts der Aetzammonflüssigkeit von verschiedenem spec. Gew. an wasserfreiem Ammoniak, $=\text{NH}^3$. Temperatur $17,5^{\circ}$ C.

Proc. NH^3	spec. Gew.	Proc. NH^3	spec. Gew.	Proc. NH^3	spec. Gew.	Proc. NH^3	spec. Gew.
25	0,908	19,75	0,924	14,5	0,943	9,25	0,962
24,75	0,909	19,5	0,925	14,25	0,944	9	0,963
24,5	0,909	19,25	0,926	14	0,944	8,75	0,964
24,25	0,910	19	0,927	13,75	0,945	8,5	0,965
24	0,911	18,75	0,928	13,5	0,946	8,25	0,966
23,75	0,911	18,5	0,929	13,25	0,947	8	0,966
23,5	0,912	18,25	0,930	13	0,948	7,75	0,967
23,25	0,913	18	0,930	12,75	0,949	7,5	0,968
23	0,914	17,75	0,931	12,5	0,950	7,25	0,969
22,75	0,914	17,5	0,932	12,25	0,951	7	0,970
22,5	0,915	17,25	0,933	12	0,951	6,75	0,971
22,25	0,916	17	0,934	11,75	0,952	6,5	0,972
22	0,917	16,75	0,935	11,5	0,953	6,25	0,973
21,75	0,917	16,5	0,936	11,25	0,954	6	0,974
21,5	0,918	16,25	0,937	11	0,955	5,75	0,975
21,25	0,919	16	0,938	10,75	0,956	5,5	0,976
21	0,920	15,75	0,938	10,5	0,957	5,25	0,977
20,75	0,921	15,5	0,939	10,25	0,958	5	0,978
20,5	0,922	15,25	0,940	10	0,959	4	0,982
20,25	0,923	15	0,941	9,75	0,960	3	0,986
20	0,923	14,75	0,942	9,5	0,961	2	0,991

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagstemperatur das spec. Gew. einer Aetzammonflüssigkeit

von 15 bis 20 Proc. ungefähr um 0,00038

— 8 — 12 " " " 0,00025

— 4 — 7 " " " 0,00016.

Anwendung. Die Aetzammonflüssigkeit giebt man zu 5–15 Tropfen in der 20–30fachen Verdünnung mit Wasser gegen Trunkenheit, Säuerwahn, Magensäure, Asthma, Luft-

röhrenleiden, Starrkrampf, Wassersucht, Harnleiden, Hautleiden verschiedener Art etc. In starker Gabe und unverdünnt wirkt sie wie ein ätzendes Gift. Gegenmittel sind Essig, verdünnte Säuren, Wasser. In vielen der angegebenen Leiden, so wie bei Leiden der Konjunktiva, der Nasenschleimhäute, der Luftröhren, bei Kopfschmerz braucht man die Flüssigkeit, indem man sie vor den Augen abdunsten lässt oder daran riecht. Aeusserlich ist sie ein Rubefaciens und dient als blasenziehendes Mittel, so wie zum Einreiben bei rheumatischen Leiden, zum Aetzen der Stich- und Bisswunden giftiger Thiere. In der Veterinärpraxis ist es in Verdünnung mit der 20–25-fachen Menge Wasser eingegeben ein schnell wirkendes Mittel gegen die Blähsucht oder Trommelsucht. Dose für ein Rind 4–6 Drachm. In der Technik, wie in der Färberei, zum Ausmachen von Säureflecken in Zeugen etc. findet die Aetzammonflüssigkeit vielseitige Verwendung.

Aufbewahrung. Weil die Aetzammonflüssigkeit an der Luft Kohlensäure anzieht und auch Ammoniakgas abdunstet, so bewahrt man sie in nicht zu grossen und gut verstopften Flaschen an einem kühlen Orte. Das für den Handverkauf und zu Linimentmischungen bestimmte Präparat kann in Flaschen mit paraffinirten Korkstopfen aufbewahrt, das Präparat für chemisch-pharmaceutische Zwecke muss dagegen in Flaschen mit Glasstopfen und tektirt gehalten werden. Das Aetzammon extrahirt und löst die Korksubstanz, welche mit kochend heissem Paraffin getränkt jedoch nicht angegriffen wird.

Prüfung. Die officinelle Aetzammonflüssigkeit soll völlig farblos sein und beim Verdunsten in einem Glasschälchen keinen Rückstand (oder einen kaum merklichen Rückstand *Ph. Bor.*) hinterlassen. Da das im Handel bezogene Präparat aus verschiedenen ammoniakalischen Nebenprodukten gewonnen, bei seiner Darstellung oft auch nicht die nöthige Akkurateesse angewendet wird, so ist seine vollständige Prüfung ein nothwendiges Erforderniss. Beim Vermischen mit gleichviel Kalkwasser darf keine Trübung eintreten, widrigenfalls liegt eine Verunreinigung mit kohlensaurem Ammon vor. Mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, soll eine klare und ungefärbte geruchlose Flüssigkeit entstehen. Eine Färbung, eine gefärbte Trübung, so wie ein empyreumatischer Geruch machen das Präparat verwerflich und sind ein Zeichen, dass es aus unreinen Ammonsalzen der Photogen- und Leuchtgasfabriken stammt. (Eine rothe Färbung verräth Pyrrhol). Dampft man die salpetersaure neutrale Lösung im Wasserbade zur Trockne ein, so erhält man in diesem Falle stets einen gefärbten Rückstand, der aus reinem Aetzammon völlig farblos ist. Die mit Salpetersäure gesättigte und angesäuerte Flüssigkeit, darf auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd- und salpetersaurer Barytlösung keine Trübung geben. Im ersteren Falle wäre Chlorammonium,

im anderen schwefelsaures Ammon vorhanden. *Ph. Bor.* lässt eine unbedeutende Chlorreaktion zu. Ein anderer Theil der salpetersauren Lösung mit einem doppelten Volum Schwefelwasserstoffwasser versetzt, darf weder gefärbt noch getrübt werden, widrigenfalls eine Verunreinigung mit Metallen vorliegt. Lässt man einige Tropfen der Aetzammonflüssigkeit auf Fliesspapier abdunsten, so duftet das Papier einen Häringsgeruch aus, wenn etwa Trimethylamin (Propylamin) gegenwärtig war. (Diese Verunreinigung findet sich zuweilen in dem aus Photogenfabriken herstammenden Präparate).

Verschiedene Nomenklatur des Ammoniaks und seiner Salze. In den kommentirten drei Pharmakopöen findet man die Namen *Ammoniacum* und *Ammonium*. *Ph. Bor.* sagt: *Ammoniacum causticum, carbonicum, hydrochloratum*. *Ph. Hass.* sagt: *Ammoniacum causticum, carbonicum* und *Ammonium chloratum*. *Ph. Hann.* sagt: *Ammonium causticum, carbonicum, chloratum*. Man wird nicht verkennen, dass in der Nomenklatur der *Ph. Bor.* Konsequenz ist, die allerdings wenig auf sich hat und ihr Dasein nur einer chemischen Grille verdankt. Dagegen offenbart die Nomenklatur in den anderen beiden Pharmakopöen eine Unklarheit der Begriffe und des chemischen Wissens, die an das Mitleid und die Nachsicht der Pharmaceuten appellirt. Die *Ph. Bor.* nennt nach dem Gebrauch das Aetzammongas, NH^3 , Ammoniak oder *Ammoniacum* (in der Bayrischen Pharmakopöe *Ammonia*) und meint, dass sich dieses Ammoniak direkt mit den Säuren verbinde, ohne das Wesen eines Oxyds zuvor anzunehmen. Daher sagt sie auch *Ammoniacum carbonicum, Ammoniacum hydrochloratum*. Diese Ansicht ist eine sehr irrthümliche, denn wenn wir trocknes Kohlensäuregas (CO^2) und trocknes Aetzammongas (NH^3) zu gleichen Aequivalenten zusammenbringen, so vereinigen sich beide Körper zu einem weissen lockeren Pulver (carbaminsäurem Ammoniak), das nicht sogleich Kalk- oder Baryterde aus Salzverbindungen abscheidet, wie es das kohlensaure Ammon macht. Die Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Aetzammongas (sulfaminsäures Ammoniak) ist auch eine salzähnliche Substanz, welche in Baryterdesalzlösungen keine Fällung hervorbringt, wie dies von dem schwefelsauren Ammon geschieht. Aus diesem verschiedenen Verhalten ergiebt sich die Annahme, dass die Bestandtheile in den sogenannten wasserfreien Ammonsalzen auf eine eigenthümliche Weise gruppirt sein müssen. Verbindet sich dagegen die Kohlensäure oder die Schwefelsäure unter Gegenwart von Wasser (H_2O) mit dem Ammoniakgase (NH^3), so resultiren Salze, die den entsprechenden Salzen der fixen Alkalien parallel sind. Daher ist es eine allgemeine Ansicht geworden, dass 1 Aeq. Wasser zu 1 Aeq. Ammoniak trete und Ammoniumoxyd ($\text{NH}^3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}^4\text{O}$) bilde und dieses Oxyd mit der Säure ein Salz erzeuge. Entsprechend den metallischen Grundlagen der fixen Alkalien, wie dem Kalium, Natrium, hat man in theoretischer Beziehung eine solche Grundlage und zwar das Ammonium (NH^4) angenommen, dessen basisches Oxyd das Ammoniumoxyd (NH^4O) ist. Verbinden sich Chlorwasserstoff (HCl) und Ammoniakgas (NH^3), so resultirt Chlorammonium, indem der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs direkt zum Aetzammon tritt und dieses in Ammonium verwandelt. Ueber eine bequeme Benennung jenes Ammoniumoxyds hat sich der Eigendünkel der meisten Chemiker nicht einigen können und so findet man diesen hypothetischen Körper Ammon, Ammoniak, Ammonium, *Ammonum, Ammoniacum, Ammonium* genannt. *Fresenius, Otto* und einige andere hervorragende Chemiker sagen passend für Ammoniak und Ammoniumoxyd Ammon (*Ammonum*). Ich habe mich auch in meinen älteren Werken dieser Benennung zugewendet. Ammoniak oder Aetzammon für NH^3 , Ammon für NH^4O , und Ammonium für NH^4 .

Wenn wir nun die bezügliche Nomenklatur in der *Ph. Hass.* mit der vorhin gegebene Erklärung der Ansichten in Harmonie bringen wollen, so finden wir, dass ihre Urheber von der einen Ansicht in die andere unbewusst übersprangen, während uns die Verfasser der *Ph. Hann.* ein und denselben Namen für 3 ganz

unter sich verschiedene Substanzen aufzischen. Damit haben wir Pharmaceuten ein Bild der Namenspfuscherei wenigstens schwarz auf weiss. Hoffentlich haben die Verfasser der in Arbeit befindlichen *Pharmakopoea Germanica* so viel Muth und Willen das Unklare in dieser Nomenklatur klar zu machen.

Ammoniacum cuprico-sulphuricum.

Ammoniäcum cuprico-sulphuricum. Cuprum sulphurico-ammoniätum. Cuprum sulphuricum ammoniacätum *Ph. Hass.* Cuprum ammoniacale. Sulphas cupricus ammoniacälis. Schwefelsaures Kupferoxydammoniak.

Ph. Bor. In eine Glasflasche bringt man einen (1) Th. zerriebenes krystallis. schwefelsaures Kupferoxyd, giebt drei (3) Th. Aetzammonflüssigkeit dazu, verschliesst das Gefäss und schüttelt bis zur Auflösung des Kupfersalzes. Der durch Fliesspapier filtrirten Flüssigkeit werden sechs (6) Th. höchst-*rektif.* Weingeist zugewogen und damit umgerührt. Das dadurch niederfallende Krystallpulver wird durch ein Filter abgesondert und ohne Wärme anzuwenden zwischen Fliesspapier getrocknet.

Ph. Hass. Eine beliebige Menge reines schwefelsaures Kupferoxyd wird im porcellanen Mörser zerrieben, in der genügenden Menge Aetzammonflüssigkeit gelöst, die klare Lösung in ein Cylinderglas gegeben und in einem dünnen Strahle vorsichtig und langsam in der Art das doppelte Gewicht höchst-*rektif.* Weingeist aufgegossen, dass dieser auf der Salzlösung schwimmt. Das mit feuchter Blase geschlossene Cylinderglas setzt man ohne es zu erschüttern 8—14 Tage an einen kalten Ort. Die abgeschiedenen Krystalle bringt man auf ein leinenes Kolatorium, drückt sie sanft aus und trocknet sie ohne Anwendung von Wärme schnell und vollständig, indem man die weissen Fliesspapierlagen öfters erneuert.

Ph. Hann. hat die Vorschrift der *Ph. Bor.* und *Hass.* aufgenommen. Dosis $\frac{1}{8}$ —2 Gran.

Von den vorstehenden Vorschriften zur Darstellung dieses Kupfersalzes ist die der *Ph. Bor.* für den Praktiker die beste, denn er gewinnt in kürzester Zeit ein gutes Präparat. Wird zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds ($\text{CuO}, \text{SO}_3 + 5\text{HO}$) Aetzammonflüssigkeit in geringer Menge gegossen, so scheidet sich ein basisches schwefelsaures Kupferoxyd ($4\text{CuO}, \text{SO}_3 + 4\text{HO}$) als ein grünlich hellblauer Niederschlag ab. Durch weiteres Zusetzen der Aetzammonflüssigkeit wird dieser Niederschlag wieder aufgelöst. Zur Darstellung des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks ist es eine Hauptbedingung, die Lösung desselben in möglichst concentrirter Form herzustellen. Dies wird erreicht, wenn man das krystallisirte schwefelsaure Kupferoxyd in die hinreichende Menge Aetzammonflüssigkeit ein-

trägt und darin durch Umschütteln auflöst. Wärme darf des flüchtigen Ammoniaks halber hierbei nicht angewendet werden. Löst man ein chemisch reines und auch von Staub- und Schmutztheilen freies schwefelsaures Kupferoxyd auf, so ist eine Filtration der Lösung überflüssig. Die klare Lösung wird mit der vorgeschriebenen Menge höchstrectif. Weingeist gemischt. Da das schwefelsaure Kupferoxydammoniak in einer weingeistigen Flüssigkeit nicht löslich ist, so scheidet sich dasselbe als Krystallmehl ab. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, mit etwas rectif. Weingeist abgewaschen und wiederholt zwischen frischen Lagen Fliesspapier, ohne alle Anwendung von Wärme, durch Drücken schnell abgetrocknet. Je concentrirter die Kupfersalzlösung ist, um so weniger Weingeist braucht man zur Fällung. Man löst deshalb auch 1 Th. des schwefelsauren Kupferoxyds in einer Mischung aus 1 Th. officineller und 1 Th. doppelter Aetzammonflüssigkeit und vermischt die Lösung mit 4 Th. Weingeist. Die anderen Pharmakopöen, lassen in einem hohen Cylinderglase die ammoniakalische Kupfervitriollösung mit einer Schicht Weingeist übergiessen. Der Weingeist entzieht nach und nach der Lösung Wasser und das Kupfersalz schießt in grossen plattgedrückten prismatischen Krystallen an. Die hierzu nöthige Zeit beträgt 1–2 Wochen. Da dies Präparat gewöhnlich granweise dispensirt wird, so sind die grossen Krystalle nur eine Unbequemlichkeit für den Receptar. Die von den Krystallen abgesonderte weingeistige Flüssigkeit wird den Weingeistresten zugefügt, welche bei Gelegenheit gesammelt werden, um sie durch Destillation zu reinigen. Die Ausbeute an Kupfersalz beträgt fast so viel, als man schwefelsaures Kupferoxyd in Arbeit nimmt.

Eigenschaften. Das officinelle schwefelsaure Kupferoxydammoniak bildet entweder ein dunkelblaues Krystallpulver oder nach *Ph. Hass.* bereitet grössere dunkellasureblaue Prismen von schwachem ammoniakalischen Geruche und ähnlichem, ekelhaft metallischen ammoniakalischen Geschmacke und alkalischer Reaction. Es ist in $1\frac{1}{2}$ Th. kaltem Wasser löslich, mit vielem Wasser scheidet sich daraus ein Salz von blassblauer Farbe ab, welches etwas weniger Ammon enthält. Längere Zeit der Luft ausgesetzt verwittert es, besonders das grössere Krystalle bildende Präparat, es verliert einen Theil seines Ammon- und Wassergehalts und wird zuletzt zu einem bläulichgrünen Salzpulver aus schwefelsaurem Ammon und viertelschwefelsaurem Kupferoxyd bestehend. Durch Erhitzen verliert es Ammoniak und Wasser, so dass endlich bei 250° C. schwefelsaures Kupferoxyd zurückbleibt.

Ueber die Gruppierung der Bestandtheile in dem schwefelsauren Kupferoxydammoniak hat man verschiedene Ansichten. Als schwefelsaures Kupferoxydammoniak ist es eine binäre Verbindung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd mit Kupferammoniak, $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 + \text{NH}_3, \text{CuO}$. Lässt man schwefelsaures Ammon und schwefelsaures Kupferoxyd zusammen krystallisiren, so krystallisirt ein Doppelsalz, das

mit dem obigen Präparate nicht zu verwechseln ist. Ueber die Namen Ammoniak und Ammon siehe Seite 244.

Anwendung. Man giebt dieses Mittel in Pillen und in Auflösung zu $\frac{1}{8}$ —2 Gran bei mehreren Nervenkrankheiten, wie Epilepsie, Veitstanz, Asthma, Magenkrampf. Aeusserlich wird es gegen Hornhautflecke, chronische Augenentzündungen, zu Einspritzungen gegen Tripper und Schleimflüsse etc. angewendet.

Aufbewahrung. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit an der Luft wird das schwefelsaure Kupferoxydammoniak in kleinen mit guten Korkpfropfen dicht verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt. Es ist ein fast obsoletter Medicinkörper.

Prüfung. Gesättigt blaue Farbe der Krystalle und ihre schnelle und vollständige Auflöslichkeit in $1\frac{1}{2}$ Th. destill. Wasser sind hinreichende Beweise der Güte. Ein Präparat mit kohlen-saurem Ammon bereitete ist nicht von krystallinischer Beschaffenheit, braust auch wohl mit Säuren auf. Auf Zusatz von Aetzkali muss sich Aetzammon entwickeln.

Ammoniacum hydrochloratum.

NH_4Cl . Ammoniacum hydrochloratum depuratum. Ammonium muriaticum depuratum. Ammonium chloratum depuratum *Ph. Hann.* Sal ammoniacum depuratum. Hydrochlöras ammoniacus depuratus. Chlorëtum Ammonii depuratum. Chlorammonium. Gereinigter Salmiak.

Ph. Bor. Der gereinigte Salmiak ist farblos, geruchlos, völlig flüchtig, von Metallen und fremden Salzen frei, in 2,75 Th. kaltem und gleichviel kochendem Wasser löslich.

Ph. Hass. Meist ist der käufliche Salmiak für den pharmaceutischen Gebrauch genügend rein. Ist er nicht rein, so wird 1 Th. in $1\frac{1}{2}$ Th. kochendem destill. Wasser gelöst, sogleich und schnell filtrirt und zur Krystallisation an einen kalten Ort gestellt etc.

Ph. Hann. lässt die Lösung des rohen Salmiaks in gleichviel Wasser zur Krystallisation bringen. Im Fall der rohe Salmiak Metalle enthält, so sollen diese zuvor durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium beseitigt werden.

Ammoniacum hydrochloratum crudum.

Ammonium chloratum crudum. Ammonium muriaticum crudum.

Ph. Hass. Das natürliche Salz kommt seltener in den Handel, meist wird der rohe Salmiak in chemischen Fabriken, besonders durch Zersetzung des kohlensauren Ammons mittelst Chlorwasserstoffsäure dargestellt.

Ph. Hann.

Den Salmiak trifft man als ein vulkanisches Produkt in vielen Gegenden Italiens, Persiens, der Tartarei, Mongolei, Tibet etc. an. Auch im Harne und Kothe vieler Thiere ist er enthalten.

Den Namen *Sal ammoniacum* verdankt der Salmiak dem Sande der Lybischen Wüste, in welchem er zuerst gefunden und von daher in den Handel gebracht wurde. *Basilius Faber* sagt in seinem Thesaurus: *Ammoniacus sal, qui sub arenis in laminas concretus invenitur in Cyrenaica regione, ab αμμος, arena, quod et Plinius ostendit, sic habens 31,7 de salis generibus: Cyrenaici tractus nobilitantur Ammoniaco, et ipso, quia sub arenis invenitur, appellato*. Der Jupiter Ammon wurde in der Lybischen Wüste verehrt und seine Verehrer nannten die Lateiner *Ammonii*, einen Theil Lybiens auch *Ammonia*.

Geber bereitete bereits im 8ten Jahrhundert den Salmiak aus gefaultem Harn und Kochsalz. Zuerst erhielten die Europäer den Salmiak nur aus Aegypten, doch schon im 18ten Jahrhundert entstanden in Holland, Frankreich, England und Deutschland Salmiakfabriken.

Der Salmiak ist eine Verbindung von Ammoniak (NH_3) und Chlorwasserstoff (HCl) oder nach einer verbreiteteren Ansicht eine Verbindung des Ammoniums (NH_4^+) mit Chlor (Cl^-). Im ersten Falle nennt man ihn chlorwasserstoffsäures Ammoniak, im zweiten Chlorammonium (Vergl. Seite 244). Lässt man Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas zusammentreten, so resultirt Salmiak.

Im Handel trifft man den Salmiak in zweierlei Formen an. Der krystallisirte (*Ammonium muriaticum crystallisatum*) ist entweder ein weisses Krystallmehl oder er bildet lockere Salzmassen in Form der Zuckerhüte. Dieser Salmiak ist meist mit anderen Salzen verunreinigt, aber billiger als der sublimirte (*Amm. mur. sublimatum*) in dichten, halbdurchsichtigen eisglänzenden schweren konkav-konvexen Kuchen, im Bruche mit faserig-strahligem Gefüge und von 1,45 spec. Gew.

In Aegypten wird der Russ aus den Schornsteinen der ärmeren Leute, welche eine Art Torf und Kameeldünger als Brennmaterial benutzen, mit dem Dünger der Kameele und anderer Thiere und zerhacktem Stroh vermischt und an der Sonne getrocknet. $1\frac{1}{2}$ Fuss im Durchmesser haltende gläserne kurzhalssige Kolben, mit Lehm beschlagen, werden bis zu $\frac{2}{3}$ ihres Rauminhaltes mit der Russmischung angefüllt und in einer Art Galeerenofen gelind erhitzt, bis die leichtflüchtigen Theile des Russes sich verflüchtigt haben. Nun werden die Kolben verstopft. Die Feuerung wird verstärkt und einige Tage mit trockenem Kameelmist unterhalten. Es setzt sich der Salmiak hierbei als ein festes ungefähr 2 Zoll dickes Sublimat an Kolbenhals und die zunächstliegende Kolbenwölbung an. Die Kolben werden zerbrochen und die Salmiakkekuchen von der an ihrer unteren Seite sitzenden russigen Rinde befreit als ägyptischer Salmiak in den Handel gebracht. Der Torf, aus welchem der Russ gewonnen wird, ist eine der Braunkohle ähnliche Masse, welche eine Menge Ueberreste von Seethieren und Seepflanzen enthält. Der Kameeldünger enthält neben thierischen Stoffen viel Chlornatrium.

An einigen Orten Deutschlands ist folgende Darstellungsweise eingeführt.

Einen grossen gusseisernen Kessel, welcher mit einem unseren Destillirhelmen ähnlichen Helm versehen wird, füllt man mit feuchten Abgängen von Häuten Horn Sehnen Knochen Wolle Blut und anderen thierischen Stoffen. Nachdem der aufgekittete Helm mit mehreren dichtverschlossenen etwas Wasser enthaltenden Gefässen nach Art des Woulf'schen Flaschenapparats in Verbindung gesetzt ist, wird der Inhalt des Kessels bis zum Rothglühen erhitzt. Durch diese Hitze werden die thierischen Stoffe, welche aus Kohlenstoff Wasserstoff Sauerstoff und Stickstoff bestehen, hauptsächlich in der Art zersetzt, dass sich der Stickstoff mit dem Wasserstoff zu Ammoniak und der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure verbinden und das flüchtige kohlensaure Ammon bilden, welches neben anderen Zersetzungsprodukten, wie Thieröl, essigsaurem und cyanwasserstoffsaurem Ammon, Wasserdämpfen etc. in die Vorlagegefässe überdestillirt. Das trübe, braungefärbte Destillat ist hauptsächlich eine wässrige Lösung des kohlensauren Ammons.

Diese Lösung wird entweder mit Salzsäure direkt gesättigt und in Salmiak verwandelt oder mit einem Brei aus Gyps (schwefelsaurer Kalkerde) vermischt und durch gepulverten Gyps filtrirt. Hierbei bildet sich leicht lösliches schwefelsaures Ammon und unlösliche kohlensaure Kalkerde (Kreide). Die klare Lösung des schwefelsauren Ammons wird mit Chlornatrium (Kochsalz) versetzt, wodurch unter Auswechslung der Bestandtheile sich Chlorammonium (Salmiak) und schwefelsaures Natron (Glaubersalz) erzeugen. Beide Salze sind in Wasser löslich. Ihre Lösung wird zur Krystallisation gebracht. Da das Glaubersalz bei 30° ebenso löslich ist als bei 100°, dagegen der Salmiak bei einer Temperatur über 30° weit löslicher ist, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung von 100° bis 30° nur Salmiak, nicht aber Glaubersalz heraus. Die Salmiakkrystalle werden in Zuckerhüten ähnliche durchlöchernte Formen eingedrückt und getrocknet. Dieser Salmiak in Zuckerhutform ist der sogenannte Braunschweig'sche. Er enthält schwefelsaures Natron. Wurden zur Zersetzung des kohlensauren Ammons die Chlorkalkiumhaltigen Mutterlaugen der Salinen benutzt (wobei Chlorammonium und kohlensaure Kalkerde sich bildeten), so enthält er auch wohl Chlorkalkium, welches Ursache ist, dass er leicht feucht wird. Dieser Braunschweig'sche Salmiak ist für pharmaceutische Zwecke nicht geeignet. In den meisten Fabriken wird die Salmiak-, Glaubersalz- und etwas Kochsalz-haltige Lösung in eisernen Kesseln eingedampft, das auf der Oberfläche der Salzlösung sich absetzende Brenzöl abgeschöpft und, wenn die Masse anfängt trocken zu werden, der Abdampfkessel mit einem eisernen Deckel bedeckt, in dessen Mitte sich ein Loch befindet, in welches ein thönerner Helm eingesetzt ist. Die Erwärmung geschieht nun soweit, als nöthig ist, alle Feuchtigkeit aus der Salzmasse zu verdunsten, was geschehen ist, wenn sich eine dünne Schicht Salmiak im Helm angesetzt hat. Die trockne Salzmasse wird nun in den gusseisernen Scheideöfen, welche mit mehreren Helmen versehen sind, der Sublimation unterworfen. Der flüchtige Salmiak setzt sich hiebei als ein festes Sublimat in den Helmen an. Unter dem Salmiaksublimat, welches Salmiakblumen genannt wird, liegt eine dichte schwärzliche salmiakhaltige Schicht, ganz unten das schwarze Zeug, bestehend aus Glaubersalz Kochsalz und Kohle, welches man zur Bereitung des Glaubersalzes und Frankfurter Schwarzes benutzt. Die Salmiakblumen werden in gläserne Kolben gefüllt und im Sandbade einer nochmaligen Sublimation unterworfen. Das letztere Sublimat ist rein und kommt als raffinirter Salmiak in den Handel. Da der rohe Salmiak, auch die Salzmassen, aus welchen der Salmiak durch Sublimation gewonnen wird Chloreisen enthalten, so mischt man ihnen 3—5 Proc. saure phosphorsaure Kalkerde hinzu. Dieser Zusatz zersetzt das Chloreisen vollständig, in dem sich Eisenphosphat bildet.

Man gewinnt den Salmiak auch dadurch, dass man Urin faulen lässt und dann destillirt. Das Destillat, welches kohlensaures Ammon enthält, wird mit Gyps, Kochsalz etc., wie oben angegeben ist, behandelt und durch Krystallisation oder Sublimation zu Salmiak verarbeitet.

Eine neuere Darstellungsweise des Salmiaks (die Lüttich'sche) ist eine Nachahmung der Aegyptischen, indem man ein Gemenge aus Steinkohlen, Kochsalz, thierischen Abfällen, Thon in eigenen Öfen verbrennt und den Russ davon

sublimirt. Vielseitig wird jetzt der Salmiak bei der Bereitung des Leuchtgases als Nebenprodukt gewonnen, indem das aus den Steinkohlen neben Leuchtgas gewonnene kohlen saure Ammon mit Salzsäure gesättigt, eingedampft und der Rückstand sublimirt wird.

Für pharmaceutische Zwecke eignet sich der raffinirte sublimirte Salmiak. Die filtrirte Auflösung desselben ist rein und für die Receptur verwendbar. Die gelblich, bräunlich oder grau gefärbten Kuchen sind verwerflich, indem sie Eisen, Kohle, brenzliches Oel oder andere Schmutztheile enthalten.

Das Pulvern des sublimirten Salmiaks ist wegen der Elasticität seiner Krystallfasern schwierig. Am leichtesten lässt sich dasselbe in einem reingescheuerten erwärmten eisernen oder steinernen Mörser bewerkstelligen. Dieser wird nebst Pistill durch Hineinwerfen glühender Kohlen ungefähr bis zur Kochhitze des Wassers erwärmt und durch Scheuern mit trockenem weissen Sande nochmals gereinigt, ehe das Pulvern des Salmiaks darin vorgenommen wird. Auch das Sieb muss trocken und erwärmt sein. Trockne warme Tage eignen sich am besten, diese Operation vorzunehmen. Der gestossene Salmiak zieht ein wenig Luftwasser an.

Der sublimirte Salmiak enthält häufig Schmutztheile, wie Staub, Kohlenstaub, auch mitunter Spuren von Eisenoxyd. Um ihn hiervon zu reinigen, übergiesst man ihn zu kleineren Stücken zerschlagen in einem Kolben, der im Sandbade steht, mit $1\frac{1}{2}$ Theil destill. Wasser und erhitzt bis zum Kochen, setzt dann tropfenweise, wenn der Salmiak Eisen enthält, bis zur schwach alkalischen Reaktion Aetzammonflüssigkeit hinzu und filtrirt die kochend heisse Lösung durch Fliesspapier, das über ein reines leinenes Kolatorium ausgebreitet ist, stellt an einem kühlen Orte bei Seite und rührt, um kleine Krystalle zu erhalten, öfters um. Nach Verlauf eines Tages wird das Krystallmehl durch Koliren von der Mutterlauge getrennt und in einer flachen porcellanen Abdampfschale an einem warmen vor Staub geschützten Orte getrocknet. Die Mutterlauge kann man entweder bis zum Erscheinen des Salzhäutchens abdampfen und nochmals zur Krystallisation bei Seite stellen, oder man dampft sie unter Umrühren mit einem porcellanen oder gläsernen Stabe bis zur Trockne ein und verbraucht den Rückstand als reinen Salmiak, wenn er ungefärbt ist. Metallene Gefässe und Geräthschaften dürfen hierbei nicht angewendet werden. Bei ungestörter Krystallisation schießt der Salmiak in langen federartigen elastischen Krystallen an, welche sich schwierig pulvern lassen. Hat man eine sehr reine und ungefärbte Auflösung des sublimirten Salmiaks, so ist es noch besser dieselbe in einer porcellanen Schale unter Umrühren bald bis zur Trockne einzudampfen und den Rückstand in einem erwärmten porcellanen Mörser zu feinem Pulver zu zerreiben. Aus dem käuflichen krystallisirten Salmiak jedoch kann nur durch Krystallisation das reine Präparat gewonnen werden. Krystallisirende

Salmiaklösungen blühen aus. Desshalb lässt sich die Abscheidung der Krystalle durch allmähliges Abdunsten an einem warmen Orte nicht gut ausführen. Die Reinigung des Salmiaks durch Krystallisation im pharmaceutischen Laboratorium ist übrigens nicht lohnend, weil der Einkaufspreis des reinen Salmiaks von dem des raffinierten wenig abweicht.

Eigenschaften des Salmiaks. Derselbe ist ein weisses geruchloses, scharf salzig schmeckendes Salzpulver oder er bildet lange nadelförmige federartig gruppirte oder längliche oktaëdrische oder tetraëdrische Krystalle. Der Salmiak ist an der Luft beständig und verflüchtigt sich bei starker Erhitzung vollständig als ein weisser dichter Dampf, ohne zuvor zu schmelzen, noch sich zu zersetzen. Dieser Dampf verdichtet sich an kalten Gegenständen in Form nadelförmiger Krystalle. Auf Kohlen gestreut färbt der Salmiak die Flamme blaugrün. Beim Auflösen im Wasser vermindert er die Temperatur desselben. Zu seiner Auflösung bedarf er fast 3 Th. kalten und 1 Th. heissen Wassers. In weingeisthaltigen Flüssigkeiten ist er wenig löslich. Krystallisirt er schnell aus einer gesättigten warmen Auflösung, so bildet er lange biegsame prismatisch dreiseitige, nadelförmige Krystalle, welche in Gestalt eines Federbartes zusammenhängen. Durch langsame Krystallisation erhält man ihn in länglich oktaëdrischen und tetraëdrischen Krystallen, dem regulären System angehörig. Die Auflösung des Salmiaks in destillirtem Wasser verdirbt nicht.

Tabelle

über den Gehalt der wässrigen Salmiaklösungen von 17,5° C.

Proc. Salmiak.	spec.Gew.	Proc. Salmiak.	spec.Gew.	Proc. Salmiak.	spec.Gew.	Proc. Salmiak.	spec.Gew.
28	1,081	21	1,062	14	1,042	7	1,021
27	1,079	20	1,059	13	1,039	6	1,018
26	1,076	19	1,056	12	1,036	5	1,015
25	1,073	18	1,053	11	1,033	4	1,012
24	1,070	17	1,050	10	1,030	3	1,009
23	1,067	16	1,047	9	1,027	2	1,006
22	1,064	15	1,045	8	1,024	1	1,003

Der Salmiak wird von einigen Chemikern als chlorwasserstoffsäures Ammoniak, eine Verbindung von Ammoniak mit Chlorwasserstoff $=\text{NH}^3 + \text{ClH}$, von anderen Chemikern als Chlorammonium, eine Verbindung des Ammoniums mit Chlor $=\text{NH}^4 + \text{Cl}$ betrachtet. Die verschiedenen Ansichten über Ammoniak und Ammonium und die Verbindungen derselben sind unter *Ammoniacum caust. solutum* (Seite 244) angegeben.

Der schwarze Ueberzug der silbernen Löffel, mit welchen Salmiakmixturen eingenommen wurden, ist ein basisches Silberchlorid, welches mit Aetzammonflüssigkeit leicht abgewaschen werden kann.

Anwendung. Der Salmiak wirkt gelind reizend, auf den Schleim der Schleimhäute auflösend, diaphoretisch. Man giebt ihn daher zu 2–10 Gran in nicht zu sehr entzündlichen katar-

rhalischen Leiden der Luft- und Verdauungswege. Aeusserlich in Umschlägen und Waschungen wirkt er zertheilend und beruhigend. Salmiakdämpfe werden bei langwierigen Bronchialkatarrhen eingeathmet. In erbsengrossen Stücken mit Salpeter erzeugt er beim Uebergiessen mit Wasser eine starke Temperaturenniedrigung. In der Technik wird der Salmiak in der Färberei zum Löthen, Verzinnen gebraucht, wobei er gleichsam als Auflösungsmittel der Metalloxyde dient, auch bildet er einen Bestandtheil des Eisenkittes. In der Chemie ist die Anwendung eine sehr ausgebreitete.

Prüfung auf Reinheit. Fixe Verunreinigungen erkennt man an dem Rückstande nach der Verflüchtigung des Salmiaks auf Platinblech über der Weingeistflamme. Die metallischen Verunreinigungen werden durch eine Trübung oder Färbung erkannt, welche Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium in der wässrigen Salmiaklösung erzeugen. Einen Eisengehalt entdeckt man auch durch eine blaue Färbung beim Uebergiessen des Salmiakpulvers mit Kaliumeisencyanürlösung. Schwefelsäure wird durch Chlorbaryumlösung, welche damit einen weissen Niederschlag erzeugt, erkannt. Mechanische Unreinigkeiten verursachen eine trübe Lösung in Wasser. Die Lösung soll farblos und geruchlos sein.

Ammoniacum hydrochloratum ferratum.

Ammoniäcum hydrochlorätum ferrätum. Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum. Ammonium chloratum martiatum. Flores Salis Ammoniaci martiales. Hydrochloras ammoniacus, cum Sesquichloreto Ferri. Eisensalmiak. Ammoniumeisenchlorid.

Ph. Bor. Sechszehn (16) Th. Salmiak werden in der doppelten Menge destill. Wasser gelöst mit drei (3) Th. Eisenchloridflüssigkeit gemischt und in einem porcellanen Gefässe in der Wasserbadwärme unter beständigem Umrühren zur Trockne abgedampft und zu einem Pulver gemacht. Enth. 2,5 Proc. Eisen oder 7,4 Proc. Eisenchlorid.

Ph. Hass. schreibt funfzehn Th. Salmiak, vierzig Th. destill. Wasser und vier Th. Eisenchloridflüssigkeit vor, lässt zuerst über gelindem freiem Feuer, und wenn die Masse dicklich wird, im Wasser- oder Sandbade eintrocknen.

Ph. Hann. lässt ein Th. Eisenchlorid mit sechzehn Th. Salmiak in destill. Wasser lösen und bei gelinder Wärme zur Trockne verdampfen.

Basilius Valentinus im 15ten Jahrhundert erwähnt schon den Eisensalmiak als Arzneimittel. Die älteren Chemiker erzeug-

ten ihn durch Sublimation einer Mischung aus Salmiak und Eisenoxyd. Hierbei entwich Ammoniak und Wasser, und Salmiak mit Eisenchlorid sublimirten je nach dem Grade der Erhitzung in verschiedenen Verhältnissen vereinigt. Durch das Verfahren, den Eisensalmiak aus seiner Auflösung durch Krystallisation herzustellen, erhält man gleichfalls ein Präparat von verschiedenem Eisengehalte, indem ein sehr grosser Theil des Eisenchlorids in der Mutterlauge zurückbleibt und die zuerst anschliessenden Krystalle weit eisenärmer sind, als die späteren. Das von den obigen Pharmakopöen vorgeschriebene Verfahren, die Lösung von Salmiak und Eisenchlorid durch Abdampfen einzutrocknen, giebt stets ein in seiner Zusammensetzung konstantes Präparat.

Der gereinigte Salmiak wird in der doppelten Menge heissem destill. Wasser gelöst und das vorgeschriebene Quantum Eisenchlorid oder Eisenchloridlösung dazu gemischt. Giebt die Mischung eine trübe Lösung, so wird sie warm filtrirt und dann ohne Unterbrechung in einer porcellanen Schale im Wasserbade unter Umrühren mit einem Glasstabe bis zur Trockne eingedampft. Ueber 100°, also über den Kochpunkt des Wassers hinaus erhitzt, beginnt die Eisenchloridlösung sich unter Entweichen von Chlorwasserstoff und Ausscheiden von Eisenoxyd zu zersetzen. Vermischt mit Salmiak scheint diese Zersetzung erst zwischen 110 bis 115° C. zu beginnen. Jeden Falls ist es zur Erlangung eines völlig auflöslichen Eisensalmiaks nöthig, das Abdampfen im Wasserbade vorzunehmen. Ueber freiem Feuer ist ein Ueberhitzen der Salzmischung besonders gegen das Ende des Abdampfens gar zu leicht möglich. Weil die Lösung des Salmiaks ausblüht, indem die abscheidenden Krystalle über den Rand des Gefässes steigen, und ferner um die Abscheidung von eisenarmen Salmiakkrystallchen zu verhüten, ist ein Abdampfen der Salzlösung unter beständigem Umrühren nöthig. Metallene Geräthschaften müssen hierbei sorgsam vermieden werden, auch selbst auffallender Sonnenschein, grelles Tageslicht sucht man, um die Bildung von Eisenchlorür zu verhüten, abzuhalten. Das völlig trockne noch warme Salz wird in einem erwärmten porcellanen Mörser schnell zerrieben und warm in seine Aufbewahrungsgefässe gebracht. Da der Eisensalmiak nur in kleinen Mengen in der Pharmacie gebraucht wird, bereitet man ihn im Laboratorium selbst.

Eigenschaften des Eisensalmiaks. Dieser bildet ein krystallinisches orangegelbes oder pomeranzengelbes Salzpulver von scharfem herben, nicht säuerlichen Geschmacke, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und in 3 Th. kaltem und 1 Th. heissem Wasser klar und ohne Rückstand löslich ist. Die Lösung reagirt sauer. Dem Tageslichte ausgesetzt verändert er sich, indem er eine blässere Farbe annimmt und ein Theil des Eisenchlorids in Chlorür übergeht. Durch Ueber-

giessen des Eisensalmiaks mit Aetz-Kaliflüssigkeit wird Ammoniakgas entwickelt und rothbraunes Eisenoxyd abgeschieden.

Der Eisensalmiak scheint keine chemische Verbindung zu sein, weil er sich in Krystallen von ungemein verschiedenem Eisenchloridgehalte aus seinen Auflösungen abscheidet. Bei Verdunstung einer concentrirten Lösung über Schwefelsäure hat *Fritzsche* ein Salz erhalten, welches der Formel $2(\text{NH}^4\text{Cl}) + \text{Fe}^2\text{Cl}^3 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsprach.

Anwendung. Der Eisensalmiak vereinigt in sich die die Excretion der Schleimhäute befördernde Eigenschaft des Salmiaks mit denen des Eisens, ohne Stuhlverstopfung zu erzeugen. Er wird zu 1—10 Gran bei Chlorose und gleichzeitiger geringer oder zu starker Absonderung der Schleimhäute, bei Bronchitis, skrofulösen Leiden, chronischen Leber- und Milzanschwellungen gegeben.

Aufbewahrung. Der Eisensalmiak wird völlig trocken und noch warm in trockne und erwärmte, nicht zu grosse Flaschen, die gut und dicht mit Korkstopfen verschlossen werden, gefüllt und vor Tageslicht geschützt aufbewahrt.

Prüfung. Bleibt beim Auflösen in 3 bis 4 Th. Wasser ein rostfarbener Rückstand, so rührt dieser von Eisenoxyd her, entstanden in Folge einer zu starken Erwärmung beim Eintrocknen des Salzes. In der Lösung darf nach Ausfällung des Eisens mittelst überschüssiger Aetzammonflüssigkeit und nach geschehener Filtration Schwefelwasserstoff weder eine Trübung noch Färbung erzeugen. Eine dunkle Trübung würde Kupfer, eine weisse Zink anzeigen. Bei Gegenwart von Schwefelsäure würde Chlorbaryumlösung in der Eisensalmiaklösung eine Trübung hervorbringen. Ein Gehalt an freier Chlorwasserstoffsäure ist durch die weissen Nebel zu erkennen, welche sich um einen darübergehaltenen mit Aetzammonflüssigkeit befeuchteten Glasstab bilden. Entsteht auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumeisencyanidlösung zur wässrigen Lösung des Eisensalmiaks eine blaue oder grünliche Trübung, so enthält dieser Eisenchlorür.

Ammoniacum hydrojodatum.

NH^4J . Ammoniaëum hydrojodatum. Ammonium jodatum Ph.
Hann. Ammonium hydrojodicum. Jodammonium.

Ph. Hann. Ein Theil gepulvertes Eisen wird mit acht Th. destill. Wasser übergossen und dazu nach und nach vier Th. Jod gegeben. Nachdem durch wiederholtes Schütteln die anfangs bräunliche Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat, filtrirt man und löst in dem Filtrat noch zwei Th. Jod und fällt mit Aetzammonflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Niederschlages verdampft man die Flüssigkeit in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren und füllt das trockne Salz noch

warm in ein gut zu verstopfendes Glas. Es ist ein weisses oder gelblich weisses Pulver.

Diese Vorschrift ist schlecht, auch giebt sie den Beweis, dass die Verfasser der *Ph. Hann.* weder Herr der Vorschrift waren, noch, wie an hundert anderen Stellen ihres Werkes, richtige Begriffe von der Bedeutung einiger deutscher Worte hatten. Es soll z. B. die Flüssigkeit verdampft werden. Eine Verdampfung bezeichnet bekanntlich eine völlige Verflüchtigung, während hier nur ein Ab- oder Eindampfen gemeint ist. Ein Temperaturmaass für den Abdampfungs- und Eintrocknungsakt des Jodammonium ist ganz übersehen und dennoch hier gerade ein sehr wichtiger Punkt.

Theorie der Darstellung nach obiger Vorschrift. 2 Aeq. Eisen (Fe) werden durch Zusatz von 2 Aeq. Jod (J) in 2 Aeq. Eisenjodür (FeJ) verwandelt und letztere durch weiteres Hinzufügen von 1 Aeq. Jod in Eisenjodid (Fe^2J^3) übergeführt. Wird die wässrige Lösung desselben mit 3 Aeq. Aetzammon (NH^3) versetzt, so fällt Eisenoxyd (Fe^2O^3) als Hydrat nieder und in der Flüssigkeit ist Jodammonium (NH^4, J) in Lösung. Es werden hier 3 Aeq. Wasser (HO) in Anspruch genommen, die ihren Wasserstoff zur Umwandlung des Ammoniaks in Ammonium (NH^4) und den Sauerstoff zur Verwandlung des Eisens in Eisenoxyd (Fe^2O^3) hergeben.

Fe^2J^3 und 3NH^3 und 3HO geben $3(\text{NH}^4, \text{J})$ und Fe^2O^3 . Die Ueberführung des Eisenjodürs in Jodid ist nöthig, weil durch Ammoniak das Eisenoxydul aus seinen Salzverbindungen nicht vollständig, wohl aber das Eisenoxyd total gefällt wird. In der Praxis ist die Auswaschung des voluminösen Eisenoxydhydrates eine sehr langdauernde, wenn sie vollständig geschehen soll. Dagegen fällt der Eisenoxydniederschlag weit weniger voluminös aus und ist auch leichter auszuwaschen, wenn er die Zusammensetzung des Eisenoxyduloxys ($\text{FeO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$) hat. Aus diesem Grunde hat man vorgeschlagen, der Lösung von 2 Aeq. Eisenjodür nicht ein ganzes, sondern nur $\frac{1}{2}$ Aeq. Jod zuzusetzen.

Darstellung. Da schwerlich Jemand die Vorschrift der *Ph. Hann.* anwenden dürfte, so gebe ich alsbald eine andere praktischere Darstellungsweise an. 100 Th. Jodkalium werden in 80 Th., ebenso 41 Th. schwefelsaures Ammon in 60 Th. warmen destillirtem Wasser gelöst, die Lösungen, wenn nöthig, filtrirt und gemischt. Der Mischung setzt man nun ein zweifaches Volum höchstrectificirten Weingeist hinzu und lässt $1\frac{1}{2}$ Tag an einem möglichst kalten Orte stehen, damit die schwefelsauren Salze sich vollständig abscheiden können. Der krystallinische Bodensatz ist nämlich schwefelsaures Kali mit etwas schwefelsaurem Ammon und die darüber stehende Flüssigkeit eine weingeistige Lösung des Jodammonium. Diese wird

durch Filtration abgesondert, das Filter mit Weingeist genügend nachgewaschen und die Lösung bei sehr gelinder Wärme in einem porcellanen Gefäss unter Umrühren mit einem Glasstabe entweder eingetrocknet, wobei man bei zunehmender Concentration hin und wieder einige Tropfen weingeistiger Aetzammonflüssigkeit zusetzt, oder man bringt die concentrirte Lösung zur Krystallisation. Bei Darstellung grösserer Mengen kann man den Weingeist vorher durch Destillation aus einem Glasgefäss oder noch besser mit Hilfe des Dunstsammlers (s. Seite 156) wieder gewinnen. Der Zusatz der Aetzammonflüssigkeit zu der einzudampfenden Salzlösung oder der noch feuchten Salzmasse ist desshalb nöthig, weil in der Wärme fortwährend eine geringe Zersetzung des Jodammonium in Ammoniak und Jodwasserstoff stattfindet. Ersteres entweicht, letzteres zerfällt in Folge der Erwärmung in Jod und Wasserstoff. Das freie Jod färbt die Salzmasse gelblich. Durch Zusatz des Aetzammons wird Jodwasserstoff wieder gebunden, während etwa ausgeschiedenes freies Jod verdunstet. Man erwärmt daher das völlig trockne Salz noch eine halbe Stunde länger, um das freie Jod abzdunsten. Eine Temperatur von 100–120° C. ist hierbei zulässig. Das feuchte oder gelöste Salz ist nämlich der Zersetzung geneigter, als das trockne. Das Präparat fällt schwach gelblich aus. Will man es möglichst weiss erhalten, so wähle man einen flachen Porcellanteller, breite darauf die trockne und mit einem Pistill zerriebene Salzmasse in Fingerbreithöhe aus, und übergiesse sie mit doppeltem Salmiakgeist oder besser spirituösem Salmiakgeist in so weit, dass ein dickfliessender Salzbrei entsteht. Diesen Salzbrei lässt man nun im Wasserbade, ohne Umzurühren, völlig austrocknen. Auf diese Weise behandelt bleibt das Präparat weiss mit einem wenig bemerkbaren Stich ins Graugelbliche. Ausbeute an Jodammonium circa 85 Th. Leicht erklärlich ist es, dass das Abdampfen nur in einem Raume stattfinden darf, in welchem keine Säuredämpfe vorhanden sind. Auch alle metallene Geräthschaften sind von der Bereitung fern zu halten.

Ein anderes Verfahren der Darstellung des Jodammonium besteht in der Sättigung von Jodwasserstoffsäure mit Aetzammon. Die Darstellung durch Wechselzersetzung des schwefelsauren Ammons und Jodkaliums (von *Jacobsen* vorgeschlagen), ist sicher das einfachste Verfahren. Ist das schwefelsaure Ammon nicht zur Hand, so stellt man es durch Neutralisation von verdünnter Schwefelsäure mit zerfallenem kohlen-sauren Ammon und Eintrocknen der Lösung dar. Die Abscheidung des Jodammonium in grösseren würflichen Krystallen ist nur aus einer grossen Quantität concentrirter Lösung, welche man mit Aetzammon schwach alkalisch gemacht hat, ausführbar. Man stellt die concentrirte Lösung an einen mässig warmen Ort, so dass sie nur allmählig abdunstet, man gebe aber Acht, dass nicht

etwa die Salzlösung über den Gefässrand krystallisirend hinwegsteige.

Eigenschaften. Das Jodammonium ist ein gelblich weisses (weisses oder gelbliches *Ph. Hann.*), etwas nach Jod riechendes, im ganz reinen Zustande aber ein weisses geruchloses, scharf salzig schmeckendes Salzpulver, dessen Lösung merklich sauer reagirt. Es ist in gleichviel kaltem Wasser und in 8—9 Th. höchstrectif. Weingeist, wenig in Aether löslich. Krystallisirt bildet es kubische Krystalle. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zersetzt sich dann, Jod abscheidend, wodurch es gelb gefärbt wird.

Die Anwendung entspricht der des Jodkalium, doch soll es noch durchdringender und kräftiger, äusserlich auch reizender wirken als dieses. Man giebt es zu 2—6 Gran. Sehr starke Gabe 10 Gran. In der Photographie wird es viel gebraucht. Lösungen werden in dunkelfarbigen Flaschen dispensirt.

Aufbewahrung. Da das Jodammonium so leicht Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt, muss man es staubig trocken und noch warm in kleinen erwärmten mit Korken gut zu verschliessenden (2—4 Drachm.-) Fläschchen unterbringen und vor Tageslicht geschützt aufbewahren. Ist es etwa feucht und gelb geworden, so wird es mit weingeistiger Aetzammonflüssigkeit befeuchtet und wieder trocken gemacht.

Prüfung. Auf Verunreinigungen wird es wie *Ammonium chloratum* (Seite 252) geprüft. Der durch salpetersaures Silberoxyd hervorgebrachte Niederschlag ist in Aetzammonflüssigkeit fast unlöslich, was man erfährt, wenn man die vom Jodsilber abfiltrirte ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure übersättigt. Es darf nur eine schwache Trübung entstehen, eine Fällung würde eine Verunreinigung mit Salmiak andeuten.

Ammoniacum nitricum.

$\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}^5$. Ammoniacum s. Ammonium nitricum. Nitrum flammans. Ammoniafsalpeter. Salpetersaures Ammon.

Ph. Hann. Reines kohlenaures Ammon wird mit reiner Salpetersäure gesättigt und bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdampft.

Die Darstellung dieses Präparats bietet nicht die geringste Schwierigkeit. Ganz passend lässt sich hier das zerfallene kohlenaure Ammon verwenden, auch kann man dafür Aetzammonflüssigkeit nehmen. Man sättigt die Säure bis zur schwach alkalischen Reaktion, filtrirt, wenn es nöthig ist, und concentrirt die Lösung durch Abdampfen. Da das salpetersaure Ammon nur selten und wenig dispensirt wird, stellt man auch nicht grosse Mengen davon her. Das Krystallisirenlassen kleiner Mengen Lösung ist nicht lohnend und auch hier, wo reine

Materialien in Arbeit genommen werden, überflüssig. Man dampft daher die Lösung langsam in der Wärme des Wasserbades ohne umzurühren ein. Auf diese Weise erhält man das Salz in kleineren fasrigen Krystallen.

Eigenschaften. Das salpetersaure Ammon bildet luftbeständige geruchlose wasserhelle hexaëdrische oder weisse fasrige Krystalle, oder ein weisses Salzpulver von scharfsalzigem und kühlendem Geschmacke. An der Luft zieht das Pulver etwas Feuchtigkeit an. Es ist in 2 Th. kaltem, 1 Th. heissem Wasser und auch in 15–20 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung reagirt um ein Geringes sauer.

Wird die wenig concentrirte wässrige Auflösung bei 30 bis 40° eingedampft, so krystallisirt das salpetersaure Ammon in hexaëdrischen Prismen mit sehr spitzen Endpyramiden (hexagonal. Syst.). Wird die Abdampfungswärme bis 100° gesteigert, so erhält man lange biegsame seidenartige fasrige Krystalle. Wird das salpetersaure Ammon erhitzt, so schmilzt es und nach Verflüchtigung eines Aeq. Wassers zerfällt es (bei +230°) in Wasserdampf und Stickstoffoxydulgas. Bei einer der schwachen Rothglühhitze nahe kommenden Temperatur (320°) zerfällt es sich unter schwacher Explosion. Daher der Name: knallender oder flammender Salpeter.

Das salpetersaure Ammon erhält die Formel $\text{NH}^4\text{O}, \text{NO}^3$, als salpetersaures Ammoniumoxyd betrachtet, oder $\text{NH}^3, \text{NO}^3 + \text{HO}$, als salpetersaures Ammoniak, welchem 1 Aeq. Wasser zugezählt wird. Beim Erhitzen zerfällt das Salz in 2NO und 4HO.

Die Anwendung gleicht der des Kalisalpeters. Man giebt es zu 10–30 Gran bei Fiebern, Katarrhen, Steinkrankheit etc.

Die Prüfung auf Reinheit wird in derselben Art wie die des Salmiaks (S. 252) ausgeführt, nur kommt noch eine Prüfung auf Chloridsalz mittelst salpetersauren Silberoxyds hinzu.

Ammoniacum phosphoricum.

Ammoniäcum phosphoricum. Ammonium phosphoricum.
Phosphorsaures Ammon.

Ph. Hann. *Drei Th. reiner Phosphorsäure werden vier Th. oder die genügende Menge Aetzammonflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird in gelinder Wärme eingedampft oder in warmer Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Krystalle trocknet man zwischen Papier. Das Salz reagirt sauer.*

Als die Verfasser der *Ph. Hann.* diese Vorschrift niederschrieben, wussten sie in der That nicht, was sie eigentlich wollten oder was der Zweck der Vorschrift sei. Die Formel $2\text{NH}^4\text{O}, \text{PO}^3 + \text{Aq}$, welche sie der Ueberschrift zugefügt haben, lässt wenigstens errathen, dass sie das sogenannte neutrale phosphorsaure Ammon dargestellt wissen wollen. Es sollen 3 Th. der officinellen Phosphorsäure mit 4 Th. Aetzammonflüssigkeit oder mit soviel der letzteren gemischt werden, bis sich eine schwach alkalische Reaktion herausstellt. Dieses Verhält-

niss entspricht 1 Aeq. Phosphorsäure und fast 3,5 Aeq. Aetzammonflüssigkeit, dagegen entsteht bereits aus 1 Aeq. der ersteren und 1,35 Aeq. der letzteren eine neutrale Mischung. Von einer schwachen alkalischen Reaktion kann also gar nicht die Rede sein. Das officinelle phosphorsaure Ammon enthält auf 1 Aeq. Säure 2 Aeq. Ammon, folglich ist Aetzammon wenigstens bis zum starken Ueberschuss zuzusetzen. Wird die Mischung in dem Verhältnisse, wie *Ph. Hann.* angiebt, ausgeführt, so entsteht das basische etwas schwer lösliche Ammonsalz von der Formel $3\text{NH}^4\text{O},\text{PO}^5$, das sich abscheidet und abgesondert beim Abtrocknen bei mittlerer Temperatur unter Auscheidung von Ammoniak (NH^3) und Wasser (HO) zum Theil in das neutrale Salz ($2\text{NH}^4\text{O},\text{HO},\text{PO}^5$) übergeht. Ist das Salz feucht oder in Lösung und wird dabei erhitzt, so entsteht sogar das saure Salz ($\text{NH}^4\text{O},2\text{HO},\text{PO}^5$). Die Konzentration der Lösung des basischen Salzes durch Abdampfen ist von einer fortwährenden Abscheidung von Ammoniak begleitet, bis endlich das saure Salz in der Lösung übrig bleibt. Nach der Vorschrift der *Ph. Hann.* kann man daher je nach Umständen das neutrale Salz oder das saure Salz, oder ein Gemisch aus beiden erhalten. Die Verfasser jener *Ph.* dampften bei gelinder Wärme die Lösung ein und erhielten eben ein Präparat, das sauer reagirte. Das neutrale Salz reagirt aber alkalisch und auch nur dieses Salz hat sich therapeutisch dem Zwecke entsprechend gezeigt. Um nun mit Sicherheit das neutrale Salz, von der Formel $2\text{NH}^4\text{O},\text{HO},\text{PO}^5$, darzustellen, gebe ich folgende Vorschrift.

10 Th. Phosphorsäure von 1,130 spec. Gew. werden in einem porcellanen Kasserol auf ein halbes Volum abgedunstet, nach dem Erkalten mit 30–40 Th. höchstrectif. Weingeist verdünnt und nun mit 6 Th. doppelter Aetzammonflüssigkeit (0,923 spec. Gew.) gemischt. Es fällt das basische Salz aus. Nach mehrstündigem Beiseitestellen sammelt man das Salz auf einem Filter oder einem leinenen Kolatorium, presst aus, breitet es in dünner Schicht zwischen Fliesspapier und lässt es 4–6 Tage an einem kaum lauwarmen Orte Ammoniak abdunsten. Dann bringt man es in eine porcellanene Schale, zerreibt es und macht es bei einer Temperatur von 30–40° C. völlig trocken. Das trockne Salz ist das neutrale, wie ich mich durch Analyse überzeugt habe. An der Luft ist es beständig. In einer offenen Porcellanschale 3 Wochen lang in mittlerer Temperatur bei Seite gestellt, hatte sich seine chemische Konstitution nicht im geringsten geändert, auch reagirte es nach wie vor alkalisch.

Aus der vom Salze abgeschiedenen weingeistigen Flüssigkeit kann man das freie Ammoniak durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als schwefelsaures Ammon fallen und den Weingeist gelegentlich durch Rectifikation wieder brauchbar machen.

Eigenschaften. Das neutrale phosphorsaure Ammon ist ein staubtrocknes, farbloses, geruchloses, alkalisch reagirendes Salzpulver, das beim stärkeren Erhitzen oder beim Kochen seiner wässrigen Lösung Ammoniak ausdunstet. Es ist in 2,8 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich, nicht in Weingeist und Aether. Erhitzt auf Platinblech schmilzt es zuerst, es verflüchtigt sich Ammoniak, zuletzt die Phosphorsäure. Aus der concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt es in der Kälte zu rhombischen tafelförmigen Krystallen.

Das Präparat der *Ph. Hann.* ist das saure Salz oder ein Gemisch aus saurem und neutralem Salze.

Anwendung. Die Wirkung des neutralen phosphorsäuren Ammons, das an und für sich in therapeutischer Beziehung den anderen Ammonsalzen ähnlich ist, soll sich auf Beseitigung der harnsauren Sedimente erstrecken. Man giebt es daher in allen chronischen Krankheiten, denen eine harnsaure Diathese zum Grunde liegt, besonders in den davon abhängenden Gicht- und Rheumaformen, gegen Harnsäure, Blasensteine; aber auch in anderen Fällen rheumatischer Leiden hat man das Mittel von eklatanter Wirkung befunden. Gabe 10–20 Gran.

Prüfung. Das Salz ist auf Platinblech ohne sich dabei zu färben völlig flüchtig. Die Reaktion seiner wässrigen Lösung ist alkalisch (sauer *Ph. Hann.*). Die Lösung mit Salpetersäure sauer gemacht und verdünnt, darf weder mit salpetersaurer Barytlösung noch mit salpetersaurer Silberoxydlösung eine Trübung oder Fällung hervorbringen, widrigen Falls enthält das Präparat schwefelsaures Ammon oder Chlorammonium. Die übrigen Verunreinigungen werden wie bei der Phosphorsäure (S. 121) aufgefunden.

Ammoniacum solutum anisatum.

Liquor Ammoniäci anisatus *Ph. Hass.* Liquor Ammonii anisatus *Ph. Hann.* Spiritus Salis ammoniäci anisatus. Anisölbaltiger Salmiakgeist.

Ph. Bor., Hass. Ein (1) Th. Anisöl wird in zweiunddreissig (32) Th. höchstrectif. Weingeist gelöst und mit acht (8) Th. Aetzammonflüssigkeit gemischt. (*Spec. Gew.* 0,900 *Ph. Hass.*)

Ph. Hann. Mischung aus zwölf Unz. höchstrectif. Weingeist, einer halben Unz. Anisöl und drei Unz. Aetzammonflüssigkeit. Nachdem sie einige Tage gestanden, wird sie filtrirt. *Spec. Gew.* 0,88.

Es stieg mir Schamröthe in das Gesicht, als ich den Namen *Ammoniacum solutum anisatum* als Ueberschrift hinschrieb. Die Kritik dieser Benennung überlasse ich meinen Fachgenossen. Bei der Darstellung hat man die Vorsicht zu gebrauchen,

nicht eher die Aetzammonflüssigkeit zuzusetzen, ehe nicht das Anisöl im Weingeist völlig gelöst ist. Zuweilen trifft es sich, dass die frische Mischung trübe ist. In diesem Falle stellt man sie auf eine Stunde an einen temperirten Ort (von ungefähr $+25^{\circ}$ C.). Sollte sie dennoch trübe bleiben, so lässt man sie einige Tage stehen und giesst sie dann durch ein Filter. In der Kälte scheiden sich Oeltheile in Gestalt kleiner herumschwimmender Krystallehen aus, welche jedoch in der Wärme wieder verschwinden.

Eigenschaften. Obige Mischung ist eine völlig klare gelbliche, nach Ammoniak und Anisöl riechende und ähnlich schmeckende Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser laktescirt.

Sie wird in Gaben von 10—30 Tropfen als Carminativ, Expectorans und Diaphoreticum, häufig als Geschmackskorrigens anderer Mittel gebraucht.

Ammoniacum succinicum solutum.

Ammoniäcum succinicum solutum. Liquor Ammoniäci succinici *Ph. Hass.* Liquor Ammonii succinici *Ph. Hann.* Liquor (s. Spiritus) Cornu Cervi succinatus. Liquor Succinatis ammonici. Bernsteinsäure Ammonflüssigkeit.

Ph. Bor. Vierundzwanzig (24) Th. gepulverter Bernsteinsäure wird unter Reiben ein (1) Th. rektif. Bernsteinöl zugemischt, dann in hundertzweiundneunzig (192) Th. destill. Wasser gelöst und mit vierundzwanzig (24) Th. oder der genügenden Menge brenzlichöligem kohlen-säurem Ammon (Ammon. pyro-oleos. carbonic.) neutralisirt. Nach 24stündigem Stehenlassen wird filtrirt. Spec. Gew. 1,050—1,054.

Ph. Hass. Giebt eine ähnliche Vorschrift mit Weglassung des Bernsteinöls. Nach einigen Stunden soll filtrirt werden.

Ph. Hann. Eine Unz. rohe Bernsteinsäure wird in acht Unz. heissem destill. Wasser gelöst und die Lösung mit brenzlichöligem kohlen-säurem Ammon fast, hierauf mit Aetzammonflüssigkeit vollständig neutralisirt. Das Gewicht der Flüssigkeit soll neun und eine halbe Unze betragen. Nach eintägigem Stehenlassen wird filtrirt. Spec. Gew. 1,050. Enthält 12 Proc. neutrales bernsteinsaures Ammon.

Die Vorschrift der *Ph. Bor.* leidet an einigen Gebrechen. Für's erste bedarf die Bernsteinsäure bei gewöhnlicher Temperatur die 24fache Menge kaltes Wasser zur Lösung, es hätte also warmes Wasser zu ihrer Lösung vorgeschrieben werden müssen. In einer warmen Flüssigkeit wird auch weniger Kohlen-säuregas zurückgehalten. Für's zweite hat die besondere Mischung der Bernsteinsäure mit dem Bernsteinöl keinen Zweck,

höchstens den einen Mörser einzuschmutzen und den Arbeitsraum mit Bernsteinölgeruch zu füllen. Bei der Sättigung der gelösten Säure wird das Oel, so weit es in der Flüssigkeit nicht löslich ist, abgeschieden und von der entweichenden Kohlensäure an die Oberfläche getragen. Die entweichende Kohlensäure führt selbst einen Theil des Oels mit fort. Besser ist es in einem geräumigen Kolben die warm gelöste Bernsteinsäure nach und nach mit dem *Ammon. carbonic. pyro-oleos.* zu neutralisiren, das Bernsteinöl hinzuzusetzen und nun damit wiederholt stark zu durchschütteln. Es wird eben von dem Oel nicht mehr gelöst, als die Flüssigkeit vermag. Dieses Umschütteln ist überhaupt noch nothwendig, da auch das *Oleum animale aethereum*, womit das kohlen saure Ammon getränkt ist, zum Theil abgeschieden wird. Diese flüchtigen Oele bilden entschieden die wirksamen Theile der Flüssigkeit, es kann also auch nur von Vortheil sein, letztere damit gehörig geschwängert zu erhalten. Das 24stündige Stehenlassen darf desshalb nicht an einem kalten Ort, sondern an einem solchen von mittlerer Temperatur (15–20° C.) geschehen. Bei niedriger Temperatur scheidet sich mehr Oel ab als bei der mittleren. Bei einer Temperatur von +1° scheidet fast das ganze Oel aus und nur der Geruch desselben bleibt in der Flüssigkeit. Das sind alles Sachen, die die Verfasser der *Ph. Bor.* recht wohl hätten erwägen sollen. Bei aller Gewissenhaftigkeit des Arbeiters sind also Fälle möglich, welche die Erzielung eines stets gleichen Präparats in Frage stellen.

Eigenschaften. Die bernsteinsäure Ammonflüssigkeit ist eine klare, mehr oder weniger gelbliche oder bräunliche, bei längerer Aufbewahrung nachdunkelnde, neutrale Flüssigkeit von stechend salzigem Geschmacke und dem Geruche des Thier- und Bernsteinöls (oder dem schwachen Geruche nach Thieröl; *Ph. Hass.*). Spec. Gew. durchschnittlich 1,05. Beim Vermischen mit 3 Th. höchstrectificirt. Weingeist bleibt sie klar ohne jeden Bodensatz. Bei gelinder Wärme abgedampft hinterlässt sie eine Salzmasse, welche beim Erhitzen auf dem Platinbleche unter theilweiser Verkohlung sich völlig verflüchtigt. Mit Eisenchloridlösung giebt sie einen voluminösen braunrothen Niederschlag.

Anwendung. Die bernsteinsäure Ammonflüssigkeit giebt man zu 5–30 Tropfen als ein krampfstillendes Mittel, so wie bei zögernd ausbrechenden und zurücktretenden Exanthenen, im Collapsus stadium fieberhafter Krankheiten etc.

Prüfung auf Reinheit. Einige Tropfen auf Platinblech verdampft und geglüht lassen einen geringen kohligen Rückstand, der durch weiteres Glühen verschwindet. Ein bleibender Rückstand verräth fixe Stoffe (wie Kali-, Natron-Salze, borsaure Salze, Borsäure). Fällt man eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenchloridlösung und einen etwaigen Ueberschuss

der Eisenchloridlösung durch Aetzammon bis zur alkalischen Reaktion, filtrirt dann ab, so darf das Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keine grünlich-schwarze Fällung oder Trübung (Schwefeleisen) hervorbringen, was auf die Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure deuten würde. Die Gegenwart dieser organischen Säuren sind Ursache, dass das Präparat schimmelt. Giebt eine andere Probe mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, dann filtrirt und mit etwas dünner Chlorcalciumlösung versetzt einen weissen Niederschlag, der auch auf Zusatz von etwas Essigsäure nicht verschwindet, so deutet derselbe auf Oxalsäure. Eine mit Wasser verdünnte und mit Salpetersäure angesäuerte Probe darf weder mit Silbernitratlösung noch mit salpetersaurer Barytlösung versetzt eine bemerkbare Fällung hervorbringen. Im ersteren Falle läge eine Verunreinigung mit Salzsäure, im letzteren eine solche mit Schwefelsäure vor. Eine geringe Chlorsilbertrübung ist nach *Ph. Bor.* zugegeben, weil diese *Ph.* auch im *Ammon. carbon.* einen geringen Salmiakgehalt zulässt. Auf Zusatz von Schwefelsäure darf keine Kohlensäureentwicklung auftreten, welche auf einen Gehalt von zweifach kohlensaurem Ammon deuten würde. Die Gegenwart dieser Substanz ist in dem Präparat der *Ph. Bor.*, die kein warmes Wasser zur Lösung der Bernsteinsäure vorschreibt, sehr leicht möglich und daher zulässig(?). Eine Probe des Präparats mit Phosphorsäure stark angesäuert giebt ein saures Destillat, wenn eine Verfälschung mit Essigsäure vorliegt.

Amygdalinum.

$C^{40}H^{27}NO^{22}$. Amygdalinum. Amygdalina. Amygdalin.

Ph. Hann. Fünf Th. bittere Mandeln werden zerstoßen, durch kaltes Pressen vom fetten Oel befreit und wieder fein zerstoßen in einer Destillirblase mit zehn Th. höchstrectif. Weingeist unter häufigem Umrühren eine Stunde lang gekocht. Die noch heisse Flüssigkeit wird abkolirt, der Rückstand ausgepresst und auf gleiche Weise noch einmal mit zehn Th. höchstrectif. Weingeist ausgekocht etc. Die vereinigten weingeistigen Auszüge werden durch Filtration von dem fetten Oele befreit, von ihnen $\frac{5}{6}$ des Weingeistes abdestillirt und der Rückstand durch ein mit Wasser benetztes Filter gegossen. Das Filtratengt man bis zu einem dünnen Syrup ein, den man mehrere Tage an einem kalten Orte zur Krystallisation bei Seite stellt. Die zu einer krystallinischen Masse erstarrte Flüssigkeit vermischt man mit $\frac{1}{2}$ Volum höchstrectif. Weingeist, bringt sie auf ein Filter, wäscht mit etwas kaltem Weingeist nach, übergießt sie hierauf in einem Glaskolben mit der doppelten Menge höchstrectif. Weingeist, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt kochend

heiss und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden durch etwas Aether von anhängendem fetten Oele befreit und getrocknet.

Das Amygdalin ist ein den Pflanzenfamilien *Amygdalææ* und *Pomacææ* angehörender eigenthümlicher Stoff. In reichlichster Menge findet er sich in den bitteren Mandeln vor, ferner in den Kernen der *Amygdalus Persica* (Pflsichbaum), der *Prunus Armeniaca* und *Prunus Cerasus* (Aprikosen - und Kirschbaum), in der Rinde, den Blättern und Blüthen von *Prunus Padus* und in *Prunus Lauro-Cerasus*.

Vor 30 Jahren fanden *Robiquet* und *Boutron-Charlard*, dass weder Blausäure noch das ätherische Bittermandelöl, welche man durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser erhält, in den bitteren Mandeln präexistiren und dass ein darin enthaltener krystallisationsfähiger für sich indifferenten Stoff, das Amygdalin, der Körper sei, welcher unter gewissen Umständen die gedachten Destillationsprodukte aus sich erzeuge.

Die Darstellung des Amygdalins beruht im Ganzen auf der grossen Löslichkeit desselben in heissem Weingeist und der Unlöslichkeit in Aether. Ueber die Bestandtheile der bitteren Mandeln siehe unter *Semen Amygdali amarum*.

Die Vorschrift, welche die *Ph. Hann.* giebt, ist in praktischer und chemischer Beziehung keine empfehlenswerthe. Die Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium ist nicht ohne Vortheil für den, der öfter Amygdalin zu dispensiren hat.

Eine gute Sorte bitterer Mandeln wird gröblich gepulvert im Wasserbade oder Trockenschranke bis ungefähr zu 50 bis 60° C. erwärmt, und dann in einer durch heisses Wasser erwärmten Presse von dem fetten Oele befreit. Das Erwärmen der bitteren Mandeln ist ohne Einfluss auf das darin enthaltene Amygdalin und hat den Vortheil, das Auspressen des Oels zu erleichtern. Der ausgepresste Kuchen wird zu einem mittelfeinen Pulver zerstoßen und durch ein Sieb geschlagen mit seinem 2fachen Gewichte starkem Weingeist in einem verzinnnten Destillirgefässe bei einer Temperatur von ungefähr 80° digerirt. Die Digestion kann also im Wasserbade ausgeführt werden. Sie ist nach Verlauf von 6 Stunden beendigt. Die Mischung wird nun noch heiss auf ein leinenes Kolatorium oder in einen leinenen nicht zu dichten Spitzbeutel gegossen, welcher tief in einen hohen kalten irdenen Topf hineinreicht. Nachdem die weingeistige Flüssigkeit abgelassen ist, presst man den Rückstand mittelst der Presse aus, welcher nochmals mit einer ähnlichen Quantität Weingeist eben so lange digerirt und dann in gleicher Weise, wie vorhin behandelt wird. Die weingeistigen Flüssigkeiten, welche das Amygdalin, etwas fettes Oel, Zucker und Extraktivstoff enthalten, werden noch heiss filtrirt, dann in demselben Destillationsapparate bis ungefähr auf $\frac{1}{8}$ ihres Volums eingengt, der Rückstand im Wasserbade zur Sy-

rupskonsistenz gebracht, hierauf in der 5fachen Menge heissem alkoholisirten Weingeist gelöst, in eine passende Flasche gegossen, mit einem ihm gleichen Volum starken Aethers durch Schütteln vermischt und ungefähr 30 Stunden an einen kühlen Ort gestellt. Von dem während dieser Zeit ausgeschiedenen Amygdalin wird die ätherische Flüssigkeit abgegossen und das Amygdalin, um das hartnäckig anhängende Oel vollständig aufzulösen und zu entfernen, mit ungefähr derselben Menge Aether gemischt, durchgeschüttelt und von dem Aether durch Abgiessen und Filtration (in einem bedeckten Trichter) gesondert. Das durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknete Amygdalin wird, um daraus den etwaigen Zuckergehalt zu beseitigen, mit seiner 6fachen Menge alkoholisirtem Weingeist einige Stunden an einem kalten Orte macerirt, in ein Filter gesammelt, mit etwas desselben Weingeistes nachgewaschen und nun in der 6fachen Gewichtsmenge heissem alkoholisirten Weingeist gelöst, die Lösung noch heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die Mutterlauge giebt noch einige Krystalle aus. Die gewonnenen Krystalle werden durch Pressen zwischen Fliesspapier entfuchtet, zerrieben und im Wasserbade ausgetrocknet. Aus 200 Th. bitteren Mandeln gewinnt man durchschnittlich 4–6 Th. Amygdalin.

Nach Vorschrift der *Ph. Hann.* wird das Amygdalin nicht vom Zucker so wie vom fetten Oele hinreichend befreit. Aus dem durch Aether feinpulverig niedergeschlagenen Amygdalin dagegen lässt sich das Oel mit Aether leichter wegnehmen als aus den Krystallen. Die Menge Weingeist, womit nach der Vorschrift der *Ph. Hann.* der anhängende Zucker weggenommen werden soll, ist zu gering. Endlich krystallisirt das Amygdalin mit verschiedenen Mengen Wasser. Um ein konstantes Präparat zu erhalten, ist man desshalb genöthigt, die Krystalle im vollheissen Wasserbade vom Krystallwasser durch Austrocknen zu befreien. In der Formel, welche man dem Amygdalin beigesetzt findet, ist kein Krystallwasser angegeben, auch die Berechnung der Blausäureerzeugung aus dem Amygdalin, wie sie von der *Ph. Hann.* angegeben ist, entspricht dem wasserfreien Präparate, wegen des Trocknens hätte also diese *Ph.* Bestimmteres anordnen müssen.

Eigenschaften. Das Amygdalin vom Krystallwasser befreit bildet ein weisses krystallinisches Pulver, aus Weingeist krystallisirt zarte weisse krystallinische Schuppen (*Ph. Hann.*) Es ist geruchlos, hat aber einen schwach bitteren, hintennach bittermandelähnlichen Geschmack. Es ist nicht flüchtig und schmilzt nicht beim Erhitzen. In Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt aus einer bei 40° gesättigten wässrigen Lösung in farblosen Prismen, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten. In kaltem Weingeist ist es sehr schwierig, in heissem aber leicht löslich. Aus seiner Lösung in 80procentigem Weingeist kry-

stallisirt es mit 4 Aeq. Krystallwasser. In einer Wärme von 100—110° C. entweicht das Krystallwasser. In Kontakt mit Emulsin und Wasser bildet sich aus dem Amygdalin Blausäure, ätherisches Bittermandelöl und Zucker.

Anwendung. *Ph. Hann.:* Eine Lösung von 17 Gran Amygdalin in 960 Gran (2 Unz.) *Emulsio Amygdalarum dulcium* ist hinsichtlich des Blausäuregehaltes von einer der *Aqua Amygdalarum amararum concentrata* gleichen Stärke. Diese Berechnung bezieht sich auf das wasserleere Amygdalin.

Prüfung auf Reinheit. Amygdalin muss ohne Rückstand zu hinterlassen auf Platinblech verbrennen. Riecht es ranzig oder ist seine Auflösung in destill. Wasser opalisirend, so enthält es noch fettes Oel. Mit einer Emulsion aus süßen Mandeln vermischt muss es den Geruch nach bitteren Mandeln entwickeln. Conc. Schwefelsäure löst es mit purpurrother Farbe.

Das Amygdalin ist ein Glucosid,*) ein Pflanzenstoff, der durch Einwirkung von Säuren, Alkalien, Fermenten unter Aufnahme von Wasser in Zucker und andere Stoffe zerfällt. Im wasserleeren Zustande erhält es die Formel $C^{40}H^{27}NO^{22}$, besteht also aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff und verbindet sich krystallisirend nach Umständen mit 4 und 6 Aeq. Wasser. Es ist ein völlig indifferenten Körper. Merkwürdig ist sein Verhalten gegen Emulsin, den Eiweissstoff der süßen und bitteren Mandeln. Werden nämlich Amygdalin, Emulsin und Wasser gemischt, so zerfällt das erstere in Blausäure, Bittermandelöl, Zucker.

	C	H	N	O
1 Aeq. Blausäure oder Cyanwasserstoff	2	1	1	—
1 Aeq. Bittermandelöl	14	6	—	2
2 Aeq. Traubenzucker	24	24	—	24

1 Aeq. Amygdalin $C^{40}H^{27}N^1O^{22}+4H_2O$.

Die Aeq. Zahl des wasserfreien Amygdalins ist 457. 17 Gran Amygdalin liefern 1 Gran Cyanwasserstoff oder wasserleere Blausäure.

$$\frac{CyH}{27} : \frac{Amygdal.}{457} = 1 : x (=17)$$

Gleich dem Emulsin wirken in schwächerem Grade das Albumin des Mohn-, Rüb-, Senf-, Hanfsamens. Bei mehreren chemischen Zersetzungen des Amygdalins erzeugen sich aus den Elementen desselben Cyanwasserstoff und Ammoniak, während die anderen Elemente als Benzoylkörper, Zucker oder dessen Zersetzungsprodukte auftreten.

Das Amygdalin wirkt für sich allein nicht giftig. jedoch soll es für kleinere Thiere wie Hunde, Kaninchen in Dosen von 15 bis 40 Gran tödtend sein.

Amylum.

Amylum. Stärkemehl. Stärke. Kraftmehl.

Ph. Hass. Die Stärke wird in besonderen Fabriken aus dem Samen verschiedener Weizenarten dargestellt.

Ph. Hann. Das Stärkemehl des Weizens und der Kartoffel.

Die alten Griechen bereits kannten das Stärkemehl des

*) Richtiger heisst es wohl Glykosid, abgeleitet von $\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{\upsilon}\varsigma$, $\epsilon\iota\alpha$, $\acute{\upsilon}$, süß, oder $\gamma\lambda\acute{\upsilon}\kappa\omicron\sigma$, $\tau\acute{o}$, der Most, Traubenzucker und $\epsilon\acute{\iota}\delta\omicron\varsigma$, $\tau\acute{o}$, die Gestalt.

Getreides. Sie bereiteten es aus den durch Einweichen in Wasser gelockerten Weizenkörnern und nannten es Amylon (*ἰὸ ἀμυλον*, scilicet *ἄλευρον*), also ein Mehl, das ohne Mühle gewonnen ist.

Das Stärkemehl ist ein Produkt der Vegetation und findet sich sehr verbreitet in den Zellen der Pflanzen, in Wurzeln, Zwiebeln, Knollen, in den Samen und Früchten der Getreidearten, Leguminosen, der Kastanien, Eicheln etc. in dem Marke der Palmen.

Bei uns kommen besonders Weizenstärke und Kartoffelstärke im Handel vor. Für pharmaceutische Zwecke wählt man gemeinlich die reinere weissere Weizenstärke.

In den Stärkefabriken verwendet man sowohl das Mehl, als auch den ganzen Samen des Weizens. Weizenmehl wird mit ungefähr halb so viel Wasser zu einem festen Teige geknetet und dieser in Sieben, welche in Oeffnungen von Fässern hängen, unter Darauffliessenlassen von kaltem Wasser und Kneten mit den Händen oder dazu eingerichteter Walzwerke ausgewaschen. Das Stärkemehl haltende Wasser, Stärkewasser, fliesst durch die Siebe in die Fässer und aus diesen durch Rinnen in einen Behälter, Absüssbottig, in welchem man es 24 Stunden zum Absetzen stehen lässt. Die über dem abgesetzten Stärkemehl stehende klare Flüssigkeit, welche Dextrin, Eiweiss, Zucker und andere Stoffe enthält, wird abgelassen. Das Stärkemehl enthält noch etwas Kleber, welcher es zum Stärken von Wäsche oder zur Anwendung bei Appreturen untauglich macht. Diesen Rest von Kleber zerstört man durch Gährung. Zu dem Ende wird das Stärkemehl mit seinem 3fachen Volum Wasser angerührt und mit 5 Proc. sauer gewordenem Wasser aus einer früheren Operation vermischt, bei einer Temperatur von 25° eine Woche der Gährung überlassen, wobei sich neben Weingeist und Kohlensäure auch Milch- und Essigsäure erzeugen. Letztere Säuren lösen die Klebertheile auf. Das Stärkemehl wird nun mit reinem Wasser öfters ausgewaschen und aufs Neue mit Wasser angerührt zum Absetzen stehen gelassen. Das abgesetzte Stärkemehl ist oberhalb mit einer etwas grauen Schicht (feiner Kleientheile) bedeckt, welche als weniger reines Stärkemehl abgenommen wird. Die untere weisse Schicht wird in mit Leinwand überzogene Körbe gebracht, damit das anhängende Wasser abtropfen kann, oder gepresst und dann auf Gypsplatten oder auf geflochtenen Horden getrocknet. Die an der Luft in grösseren Kuchen getrocknete Stärke zersplittert allmählig in 4eckige säulenförmige Stücke.

Werden statt des Weizenmehls die ganzen Weizenkörner genommen, so weicht man diese in Wasser ein, bis sie sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen. Dann werden sie zwischen Walzen zerquetscht und in einer Bütte mit Wasser gemischt, so dass ein dünner Brei daraus entsteht. Man überlässt nun das Ganze der Gährung bis das Wasser einen säuerlichen Geschmack angenommen hat. Durch Ausdrücken, Kneten und Waschen in Haarsieben sondert man das Stärkewasser ab.

Zur Bereitung der Stärke aus Kartoffeln werden diese sorgfältig gewaschen, zerstampft oder zerrieben und mit Wasser angerührt einen Tag über stehen gelassen. Hierauf rührt man sie unter stetem Schütteln durch ein Haarsieb. Aus dem abgelassenen Wasser setzt sich das Stärkemehl ab, welches durch öfteres Waschen gereinigt und dann getrocknet wird. Alle Bestandtheile der Kartoffeln bis auf die Stärke und die Faser lösen sich im kalten Wasser auf. Die feinere Stärke dringt durch das Sieb, während die Faser in demselben zurückbleibt. 100 Pfd. Kartoffeln geben 12 bis 15 Pfd. Stärkemehl. 100 Pfd. Weizenmehl geben gegen 40 Pfd. Stärkemehl erster und gegen 15 Pfd. zweiter Qualität.

Eigenschaften. Das Weizen-Stärkemehl bildet blendend weisse pulvrige, mit den Fingern schwer zu zerdrückende, grössere oder kleinere formlose Stücke. Gepulvert ist sie ein mattweisses zartes Pulver mit einem schwachen bläulichen Schim-

mer. Unter der Loupe bei greller Beleuchtung glänzen die Stärkemehlkörnchen, jedoch nicht in dem Maasse, wie die der Kartoffelstärke. Der mit Wasser daraus bereitete Kleister ist weisslich, wenig durchscheinend mit bläulichem Schiller.



Weizenstärkemehlkügelchen
200mal vergrössert.

Unter dem Mikroskope zeigen die Weizenstärkemehlkügelchen eine mehr oder weniger rundliche Form und Durchsichtigkeit.

Das Kartoffelstärkemehl bildet pulvrige krümelige Stücke, die sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen. Das Pulver ist feinkörnig, im Sonnenlichte seidenglänzend, aber weniger weiss als das Weizenstärkemehl. Der mit Wasser daraus bereitete Kleister ist durchscheinend mit grauem Farbenton. Unter dem Mikroskope findet man die Kartoffelstärkemehlkörner grösser als die der Weizenstärke, mehr oval oder birnförmig und mit



Kartoffelstärkemehlkügelchen.
200mal vergrössert.

schalenförmigen um einen (oder zwei) gewöhnlich am schmälern Theile liegenden Mittelpunkt (Kern oder Nabel genannt) laufenden Linien gezeichnet. Die Kartoffelstärke ist specifisch schwerer als die Weizenstärke.

Unter Stärkemehl versteht man den chemisch indifferenten geruch- und geschmacklosen nicht krystallisirbaren Stoff aus der Reihe der Kohlenhydrate, welcher in der Pflanzenzelle sich bildet und mit Jod unter Beihilfe von Wasser eine blaufarbte Verbindung eingeht. Das Stärkemehl besteht aus kleinen Körnchen oder Kügelchen und diese aus concentrisch übereinandergelagerten Schichten, die beim Erwärmen besonders hervortreten. Das spec. Gew. ist durchschnittlich 1,5. An der Luft verändert sich das Stärkemehl nicht. In kaltem Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform ist es unlöslich. Mit Wasser von 70° quillt es auf und bildet den sogenannten Kleister. In diesem Zustande ist es jedoch nicht in Lösung, sondern hält das Wasser wie ein Schwamm zurück. Der Kleister verwandelt sich bei 160—180° in Dextrin und dann in Zucker. An der Luft wird er sauer unter Bildung von Milchsäure. Die Stärke enthält 15—20 Proc. Wasser, das bei 125° C. vollständig entweicht. Bis zu 260° erhitzt geht sie in Dextrin über und wird in Wasser löslich. Verdünnte Säuren, Diastase, Magensaft, Speichel führen sie in Dextrin und Zucker über. Die Zusammensetzung des Stärkemehls entspricht der Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Anwendung. Die Aerzte geben das Stärkemehl als reizlinderndes einhüllendes Mittel in Form von dünnem flüssigen Kleister. Das Pulver dient oft als Excipiens von starkwirkenden oder unlöslichen pulvrigen Substanzen. Aeusserlich dient das Stärkemehl in Form von flüssigem Kleister in Klystieren (bei Durchfall, Ruhr), fein gepulvert als austrocknendes Streupulver auf nässende Flechten, in Wunden etc. Das Stärkemehl ist ein Nahrungsmittel und gehört zu den Respirationsmitteln. Speichel und Magensaft verwandeln es in Dextrin und Zucker und diese gehen auf dem ferneren Assimilationswege in Milchsäure endlich in Buttersäure über. Für Bereitung von Gebäck wird das gepulverte Weizenstärkemehl häufig in den Apotheken unter dem Namen weisser Puder, Amidon gefordert. In der Technik wird es zur Verdicken der Farben, zum Ap-

pretiren und Steifen der Zeuge, zur Darstellung von Dextrin, Stärkezucker, Stärkesyrup, zum Kleben benutzt.

Prüfung. Zum medicinischen Gebrauch wendet man das Weizenstärkemehl als das reinere und bessere an. Eine Substituierung oder Verfälschung mit Kartoffelstärkemehl lässt sich sehr leicht und schnell durch das Mikroskop nachweisen. Beigemischtes Stärkemehl von Mais und Reis ist zu übersehen, weil dieses seinem Werthe und der Beschaffenheit nach



Mais stärke-mehlkörnchen
200mal vergrössert.



400mal



Reisstärke-mehlkörner, einzeln und zusammenhängend. 300mal vergrössert.

dem Weizenstärkemehl gleich kommt. Zu den Verfälschungen gehört Wasser. Der Feuchtigkeitsgehalt darf nicht über 25 Proc. hinausgehen. Die Verflüchtigung des Feuchtigkeitswassers ist bei 125–130° C. vollständig. Trocknet man im Wasserbade, so darf der Trockenverlust höchstens 20 Proc. betragen. Die Menge der Aschenbestandtheile soll nicht über 0,8 Proc. hinausgehen. Man hat Gyps, Kreide und andere Substanzen in der Stärke vorgefunden. Schüttelt man die zerriebene luftfeuchte Stärke mit Chloroform, so setzen sich die mineralischen Substanzen zu Boden, die Stärke aber schwimmt oben auf. Durch einen kleinen Zusatz von Ultramarin giebt man häufig der Stärke einen bläulichen Ton, doch dürfte dieser Zusatz die Brauchbarkeit der Stärke schwerlich behindern. Er ist zu gering.

Amylum Marantae.

Amylum Marantae. Arrow-root (spr. ärro-ruht). Marantastärke. Pfeilwurzelmehl.

Ph. Hann.

Maranta arundinacea L.

Maranta Indica Röm. & Schult.

Cannaceae Endl. *Monandria Monogynia* L.

Diese Gewächse kommen auf den Westindischen Inseln Martinique, Guadeloupe, Jamaika u. a. wild vor, auch kultivirt man sie daselbst so wie in Ostindien und auf Ceylon. Die Marantastärke wird aus den mit häutigen Scheiden besetzten Wurzelstöcken jener Rohrgewächse in ähnlicher Art wie das Stärkemehl der Kartoffeln gewonnen. Die geschätztesten Sorten des Handels sind Bermuda-Arrow-root und St. Vincent-Arrow-root.

Eigenschaften. Die Marantastärke, Bermudasorte, ist ein mattweisses, geruch- und geschmackloses, sehr feines Pulver und nur unter der Lupe erkennt man kleine glänzende Bläschen. Sie giebt mit heissem Wasser einen geruch- und farblosen, durchsichtigen, erkaltet mehr durchscheinenden,

schwach bläulich weissen, nicht konsistenten sondern schleim-ähnlichen Kleister. Zwischen den Fingern oder beim Zerreiben knirscht sie wie jedes andere Stärkemehl. Sie ist specifisch schwerer als andere Stärkemehlarten.

Prüfung. Die Marantastärkemehlkörnchen, unter dem Mikroskop betrachtet, sind im Ganzen kleiner als die der Kartoffelstärke, welche am häufigsten als Verfälschung angetroffen wird. Bei letzteren sind die Schichten scharf hervortretend



Marantastärkemehlkörnchen 400mal vergrössert.

und daher auffallend sichtbar, bei ersteren dagegen sind diese Schichten sehr zart und nur wenig sichtbar. Statt des punktförmigen Nabels oder Kernes des Kartoffelstärkekörnchen zeigt sich an dem Körnchen der Marantastärke eine kurze, selten 3 bis 4strahlige Querspalte oder eine kleine runde schattige Vertiefung, meist in der Mitte oder dem stumpferen Ende zu, wäh-

rend der Nabel bei den Kügelchen der Kartoffelstärke fast immer am spitzeren Ende liegt. Unter dem Namen Arrow-root kommen aber auch noch andere Stärkemehlarten in den Handel oder die Marantastärke ist damit vermischt, ohne dass damit eine Substituierung oder Verfälschung von Seiten der Verkäufer beabsichtigt ist. Stärkemehlarten, die die Marantastärke ersetzen, sind z. B.

das Brasilianische Arrow-root, Tapiocca, Kassavastärke, welche im wärmeren Amerika aus den Knollen der *Manihot utilisissima* Pohl (*Jatropha*



Cassavastärkemehlkörnchen. 400mal vergrössert.

Manihot L.) und *Manihot Aipi* Pohl, zweier Euphorbiaceen, gewonnen wird. Sie ist ein schmutzig mattweisses sehr feines Pulver. Die Körnchen sind denen der Marantastärke ähnlich, jedoch mehr paukenförmig oder abgestumpft-dreieckig gestaltet oder an der Grundfläche mit zwei bis vier sich schneidenden Flächen abgestumpft. Auf ihrer Grundfläche liegend erscheinen sie kugelig. Die

koncentrischen Schichten sind sehr zart und undeutlich.

Das Malabar-, Bombay- oder Curcuma-Arow-root, Tikor, Tikmehl,



Curcuma-Arowroot 400mal vergrössert.

wird in Ostindien aus den Wurzelstöcken und Wurzeln von *Curcuma leucorrhiza* Roxb., *C. angustifolia* Roxb. und anderen Curcumaarten gewonnen. Es ist ein mattweisses feinkörniges Pulver, das beim Drücken zwischen den Fingern nur schwach knirscht. Die Stärkemehlkörnchen sind verschieden gestaltet, flach, scheibenförmig, langgezogen in eine, auch in 2 und mehr stumpfe Spitzen auslaufend. Der Nabel liegt an der äussersten Spitze und ist von sehr zarten wenig sichtbaren concentrischen Schichten umgeben.

knirscht. Die Stärkemehlkörnchen

knirscht. Die Stärkemehlkörnchen

Tahiti- oder Tacca-Arrow-root wird von *Tacca pinnatifida* und *oceanica* Forst. abgeleitet. Es ist dem Brasilianischen Arrow-root sehr ähnlich, soll aber einen schwachen Geruch nach Schimmel haben. Die Körnchen sind theils eckig, theils haben sie gerade Seitenflächen. Diese Sorte trifft man selten im Handel.



Tacca Arrow-root 400mal vergrößert.

Portland- oder Arum-Arrow-root aus den Knollen von *Arum maculatum*. Die Stärkekörnchen sind sehr klein, theils von runder, theils von eckiger Form und mehrere hängen gemeinlich traubenförmig zusammen.



Arum-Arrowroot.

Verfälschungen können in Stärkemehlarten anderer Pflanzen bestehen. Die Kartoffelstärke (vergl. S. 268) ist durch die Gestalt und Beschaffenheit ihrer Körnchen sehr leicht zu erkennen. So ist es auch mit dem Reissstärkemehl (vergl. S. 269), das sich durch die eckige Form seiner Körnchen, die theils in Kügelchen zusammenhängen, erkennbar macht. Beigemischte erdige Substanzen erforscht man, wie unter *Amylum* angegeben ist.

Das Arrow-root ist ziemlich obsolet geworden, weil es eben durch andere billigere Stärkemehlsorten völlig ersetzt wird.

Aquae destillatae.

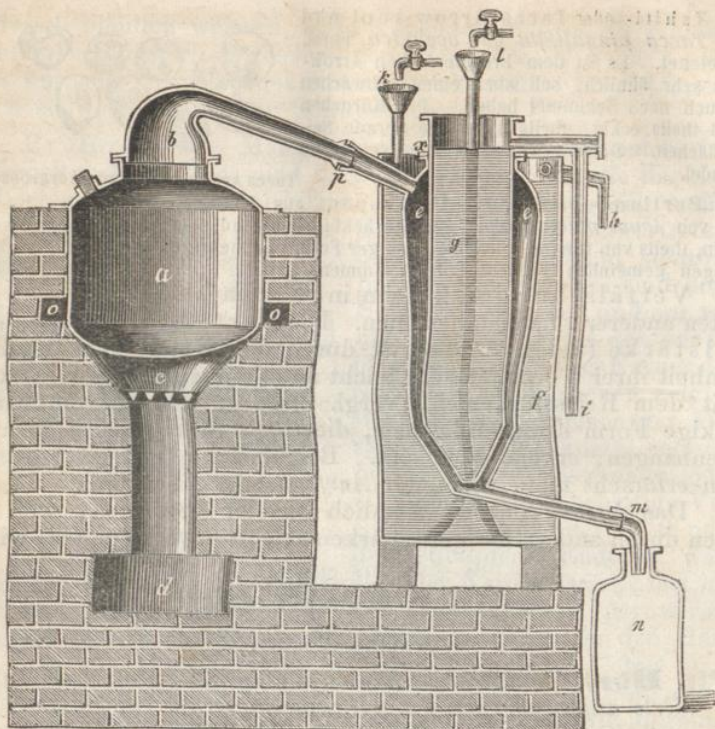
Destillirte Wässer.

Ph. Bor. Sämmtliche destillirten Wässer sollen an einem kalten Orte aufbewahrt werden. Diejenigen, welche ein flüchtiges Oel enthalten, sollen den Geruch desselben haben. Schleimige und nicht farblose sollen verworfen werden.

Ph. Hass., Hann.

Unter destillirten Wässern, die man auch medicinische Wässer nennt, versteht man Destillationsprodukte aus wässrigen oder wässrig-weingeistigen Aufgüssen von Arzneisubstanzen, welche riechende oder flüchtige Substanzen enthalten. Die vegetabilische Substanz, wie das Kraut, die Wurzel, die Rinde etc., wird klein geschnitten oder grobzerstossen in eine Destillirblase gegeben, mit 15–30 Th. Wasser übergossen und dann davon 10–20 Th. des Wassers durch Destillation abgezogen. Das Destillat enthält die flüchtigen oder riechenden Substanzen aus dem Vegetabil. Giebt man dem Wasser, womit die Substanz in der Destillirblase übergossen wird, einen Weingeistzusatz, so erhält man als Destillat ein sogenanntes weiniges oder weingeistiges Wasser, *aqua destillata vinosa* s. *spirituosa*.

Die Destillation kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden. Ein gewöhnlicher einfacher Destillirapparat ist in umstehender Abbildung im Durchschnitt vergegenwärtigt. *a* ist die Destillirblase aus Kupfer, *bp* der Helm, *c* der Feuerungs-



Destillationsvorrichtung mit einem Kühlgefäss nach Mitscherlich in der Durchschnittszeichnung.

raum, *d* das Aschenloch, *o o* Feuerungszüge. Bei *p* ist der Helm mit dem Kühlrohr oder Kühlgefäss *ee* verbunden, welches bei *m* sein Abflussrohr hat. Das Kühlgefäss ist von Zinn und steht in einem kupfernen oder hölzernen Fasse *f*. Geschlossen ist der Kühlraum durch den zinnernen Cylinder *g*, den man den inneren Kühlcylinder nennt, *f* dagegen den äusseren. Der dichte Verschluss zwischen dem inneren Kühlcylinder und dem Kühlraum ist bei *x* durch eine Flanschenverbindung bewerkstelligt. *k* und *l* sind lange Trichterröhren, in welche man das Kühlwasser einfließen lässt. Das erwärmte Kühlwasser fliesst aus *h* und *i* ab. *n* ist eine Flasche, Vorlage genannt, zum Auffangen des Destillats.

In die Blase *a* giebt man die Arzneisubstanz und das Wasser. Wird dieses ins Kochen gebracht, so steigt der Wasserdampf durch den Helm *b* in den Kühlraum *ee*, er wird hier abgekühlt, verdichtet sich zu tropfbarem Wasser, das durch das Ausflussrohr *m* in die Vorlage *n* rinnt und sich daselbst sammelt.

Bei Gebrauch dieses Apparats hat man folgende Umstände wohl zu beachten:

- 1) dass die Mischung von Vegetabil und Wasser hinreichend

- dünnflüssig sei, damit sie sich nicht am Boden der Blase fest setze und bis zur Verkohlung erhitzt werde (anbrenne). Ehe man die Destillation in Gang bringt, rührt man desshalb den Blaseninhalt noch einmal um. Die *Ph. Hann.* warnt, dass ein Anbrennen der Blase (!) nicht stattfindet.
- 2) Ein grosser Theil dieser Mischungen, besonders die, welche Schleim enthalten und unter diesen vorzugsweise die Blumen, haben eine grosse Neigung beim ersten Aufkochen überzusteigen. Aus diesem Grunde darf die Blase nur halb oder bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt sein. Jede Destillation wird unter allmählicher Vermehrung der Feuerung in Gang gebracht.
- 3) Die Abkühlung ist so zu regeln, dass das Destillat vollständig erkaltet, also nicht dampfend in die Vorlage abfließt. Es ist eine alte Erfahrung, dass heiss und dampfend ab rinnende Pflanzenwässer bei der Aufbewahrung schleimig werden.

In der Regel giebt man das Vegetabil mit dem Wasser gegen Abend in die Blase, befördert durch Umrühren die Mischung, setzt den Destillirapparat vollständig zusammen, indem man den Helm aufsetzt und mit dem Kühlgefäss verbindet, so wie die Vorlage anlegt. Die Fugen werden entweder durch Pappringe und Verschraubung der Flanschen oder durch Lutum, aus Leinmehl, Roggenmehl und Wasser gemischt, geschlossen. Dieses Lutum wird mit genässten Fingern gedrückt und geglättet. Am anderen Morgen wird der Blaseninhalt mittelst eines Stabes, den man durch den Tubus der Blase steckt, nochmals umgerührt, die Blase geheizt und die Destillation ausgeführt. Nach ihrer Beendigung reinigt man die Blase und auch das Kühlgefäss. Gemeinlich genügt es nach Beseitigung des Kühlwassers das Abflussrohr mit einem Kork zu verstopfen, den Kühlraum mit warmem reinen Wasser anzufüllen und dieses später ablaufen zu lassen. Manche Gerüche der Vegetabilien bleiben jedoch hartnäckig zurück und können durch Ausspülen mit Wasser allein nicht entfernt werden, z. B. der Fenchel-, Kamillen-, Petersilien-, Salvei-, Baldrian-Geruch, der Geruch der *Aqua aromatica*. In diesem Falle entfernt man das Kühlwasser aus dem Kühlgefäss, verbindet dieses mit dem Helm der Blase und leitet einen heissen Dampfstrom durch den Kühlraum. Diesen letzteren kann man auch bei dem oben abgebildeten Apparat öffnen und mit der Hand reinigen, bildet er aber ein Schlangenrohr, so ist nur die Reinigung mit Dampf anwendbar.

Eine andere Destillirmethode besteht darin, dass man aus einem Kochgefäss Wasserdampf in die Destillirblase, welche mit dem Vegetabil beschickt ist, leitet. Der Wasserdampf nimmt die flüchtigen Stoffe aus letzterem auf und tritt in den Kühlraum etc.

Diese Methode ist nur anwendbar, wenn man einen sogenannten Dampfapparat hat, in welchem der Wasserdampf eine wenigstens um $\frac{1}{2}$ Atmosphäre höhere Spannung erlangen kann. Wasserdämpfe von gewöhnlicher Spannung sind ohne genügenden Effekt. Das Vegetabil wird mit Wasser angefeuchtet auf einen siebförmigen Boden in der Blase geschichtet und mittelst eines Rohres der Dampf unterhalb des siebförmigen Bodens in und durch das Vegetabil geleitet. Wird letzteres trocken in die Blase gegeben, so bleibt in den meisten Fällen die Extraktion der flüchtigen Stoffe erfolglos. Im Allgemeinen findet aus praktischen Gründen diese Destillationsmethode keinen Beifall. Die *Ph. Hann.* lässt sie dagegen zu und sagt darüber: *Die schon seit längerer Zeit empfohlene und auch hin und wieder in den Officinen eingeführte, in der Weise durch Wasserdampf betriebene Destillation, dass man Wasserdämpfe von gewöhnlicher Spannung durch die in der Blase auf einem Siebe befindlichen Substanzen hindurch leitet, darf für alle destillierte Wässer mit Ausnahme von Aqua Amygdalarum amararum, Aq. Cinnamomi simplex und vinosa angewandt werden. Dabei ist es aber nothwendig, die Substanzen zwölf Stunden vor der Destillation mit etwas Wasser einzuweichen.*

Die Vorlage wird von dem Umfange gewählt, dass das ganze Destillat in ihr gesammelt werden kann. Dieses wird mit dem darin etwa schwimmenden flüchtigen Oele tüchtig durchschüttelt, einen bis zwei Tage an einen Ort von mittlerer Temperatur bei Seite gestellt und dann filtrirt. Zuweilen ist die Quantität des ausgeschiedenen Oels beträchtlich genug, um es zu sammeln und in den Gebrauch zu ziehen.

Von Substanzen, die nur wenig flüchtiges Oel enthalten, macht man durch Kohobiren (*cohobatio*) ein 2, 3, 4mal stärkeres Wasser, welches man behufs der Dispensation mit destillirtem Wasser zu einfachem Wasser verdünnt. Unter Kohobiren versteht man das Aufgiessen des bereits destillirten Pflanzenwassers auf eine neue Portion des Vegetabils und wiederholte Destillation. Diese Procedur lässt sich z. B. bei *Aqua Naphae*, *Aqua Rubi Idaei*, *Aqua Tiliae*, *Aqua Sambuci*, *Aqua Lactucae* anwenden. In anderen Fällen wird ein Zusatz von Weingeist nöthig, um die Menge des flüchtigen Oels in Lösung zu erhalten.

Oben ist bemerkt, dass Wässer, welche heiss und dampfend aus dem Kühlrohr laufen, grosse Neigung haben schleimig zu werden. Mitwirkend sind hier zwei Umstände. Der erste ist, dass heisse Wasserdämpfe und heisses Wasser auf die oxydirte Metallschicht, womit die innere Wandung des zinnernen Kühlrohres gemeinlich überzogen ist und deren Bildung durch Berührung des blanken Zinns mit Feuchtigkeit und Luft begünstigt wird, gleichsam lösend oder besser abreibend wirken. Daher kommt es denn auch, dass destillierte Wässer häufig

fig kleine Mengen oxydirten Zinns suspendirt enthalten. Manche Vegetabilien enthalten auch flüchtige Säuren, wie z. B. *Flores Chamomillae*, *Flores Sambuci*, und besonders solche, welche zu langsam getrocknet sind oder während des Trocknens feucht wurden. Diese Säuren lösen mehr oder weniger oxydirtes Zinn und führen dasselbe in das Destillat. Dort geht allmählig das Zinnoxydul in Oxyd über und setzt sich als ein weisslicher Schleim ab, so wie das in Suspension befindliche oxydirte Zinn. Wird das Kühlrohr gehörig abgekühlt, so dass die Wasserdämpfe beim Eintritt in dasselbe alsbald verdichtet und völlig abgekühlt werden, so ist natürlich die Einwirkung auf das Zinn eine sehr geringe oder unmerkliche. Ein zweiter Umstand, der das Schleimigwerden destillirter Wässer verursacht, ist eine Schleimschicht, mit welcher sich die innere Fläche des Kühlrohrs nach öfteren Destillationen überzieht. Kaltes Wasser rinnt über diese Schleimschicht hinweg, heisse Wasserdämpfe und heisses Wasser lösen sie aber auf und führen diesen Schleim in das Destillat, der Anfangs in Lösung ist, aber allmählich sich abscheidet und das Wasserdestillat zum Verderben disponirt. Enthält das Wasser, womit das Vegetabil übergossen wird, Ammonsalze, so erhält man auch in allen Fällen ein Destillat, das dem Schleimigwerden sehr bald zuneigt. Ammonsalzhaltiges Wasser ist bei Destillationen also wohl zu vermeiden.

Einige frisch destillirte Wässer, wie *Aqua Rosarum*, *Aqua Tiliae*, *Aqua Sambuci*, *Aqua Rubi Idaei*, haben einen eigenthümlichen Geruch, den man Blasengeruch nennt und der den wahren Geruch des Vegetabils mehr oder weniger verdeckt. Stellt man das Destillat aber einige Tage in einem nicht ganz geschlossenen Gefässe bei Seite und filtrirt dann, so ist der Blasengeruch verschwunden und der dem Destillate zukommende Geruch des Vegetabils tritt mit seiner ganzen Mächtigkeit hervor. Die Entstehungsweise des Blasengeruchs ist noch nicht mit Sicherheit erforscht, sicher ist aber die Behauptung, dass er nur in zinnernen Destillationsgefässen entsteht, nicht aber in gläsernen. Ob er nun dem *Schönbein'schen* Ozon verwandt ist, oder ob er in einer flüchtigen Gasart, die durch Einwirkung des Destillats auf das Zinn entsteht, beruht, müssen wir vorläufig unentschieden lassen.

Die Eigenschaften der destillirten Wässer concentriren sich dahin, dass diese den specifischen Geruch der Substanz besitzen, aus welchen sie bereitet werden, dass sie ferner ungefärbt und in ihnen keine Schleimflocken und Bodensätze vorhanden sind.

Die *Ph. Hann.* verlangt, dass diese Wässer klar oder von fein suspendirtem ätherischem Oele wenig trübe seien. Das ist natürlich ein Verlangen ausserhalb der Praxis, denn mitunter sind einige Wässer, wie *Aqua Cinnamomi*, *Aqua Amygdala-*

rum amararum concentrata, Aqua Foeniculi, milchig oder milchig trübe. Selbst ein Ungefärbtsein, welches *Ph. Bor.* fordert, ist nicht immer eine unabänderliche Norm. Man erhält mitunter je nach den flüchtigen Bestandtheilen der Vegetabilien Destillate mit einem schwachen ins Bläuliche oder ins Gelbliche ziehenden Farbenton. Die Wässer sollen nicht schleimig sein, in ihnen auch keine Schleimflocken herumschwimmen, im anderen Falle sind sie zu verwerfen. Auch dieser Punkt hat in so fern eine Grenze, als nicht jedes Wasser, was schleimig ist oder Schleim abgesetzt hat, verdorben sein muss. Viele schleimige Wässer darf man nur einige Tage in einem offenen flachen Gefässe an einem staubfreien Orte bei Seite stellen. Es sondert sich dabei der Schleim ab, und durch Filtration gewinnt man ein Wasser, welches sich seines specifischen Geruches in höchstem Maasse erfreut. Ebenso kann man ein Wasser, das Schleimflocken abgeschieden hat, durch Filtration gut machen. Geruch und Geschmack müssen hier entscheiden, denn die Schleimbildung steht nicht immer mit dem Stoffe, der den Geruch und den Geschmack bedingt, in Verbindung.

Aufbewahrung. Ueber die beste Aufbewahrungsart der destillirten Wässer ist man noch nicht einig geworden. Einige wollen gut und dicht verstopfte Aufbewahrungsgefässe, Andere wieder solche, die nur leicht verdeckt sind und den Luftzutritt zum Wasser nicht ganz verhindern. Sicher ist die Erfahrung, dass gute destillirte Pflanzenwässer in ganz gefüllten und gut verstopften Flaschen vor dem Tageslicht geschützt viele Jahre sich bewahren lassen, ohne ihren Geruch einzubüßen, ohne zu verderben. Ein gleiches kann man von den in gebrannten Steingefässen oder in leicht verschlossenen Gefässen bewahrten Wässern nicht sagen. In Glasflaschen, die nicht dicht verstopft und auch dem Tageslicht ausgesetzt sind, verderben die Pflanzenwässer am schnellsten. Am zweckmässigsten ist es die Pflanzenwässer in ganz gefüllten Glasflaschen zu bewahren, die von der Grösse des Standgefässes in dem Dispensirlokale sind.

Gemeinlich geschieht die Aufbewahrung am kühlen Orte, bei uns im Keller, dessen Temperatur Sommer und Winter nicht sonderlich variirt, der auch gemeinhin schattig ist. Dampfige nasse Keller sind natürlich zu meiden. Die Kellertemperatur ist meist niedriger als die mittlere. Daher kommt es denn auch, dass einige Pflanzenwässer, die man klar in den Keller brachte, nach einiger Zeit Oel abscheiden. In diesem Falle soll das Wasser, ehe es in das Standgefäss der Apotheke eingefasst wird, erwärmt und kräftig durchgeschüttelt werden, damit das Wasser das ausgeschiedene Oel wieder löse.

Prüfung auf Reinheit. Jedes destillirte Pflanzenwasser soll in einem Porcellanschälchen verdampft keinen ascheliefernden Rückstand geben. Zinn, Kieselerde, Ammon, Kohlensäure

sind, wenn sie in den Pflanzenwässern nur in Minimalspuren vorkommen, füglich zu übersehen.

Aqua Amygdalarum amararum.

Aqua Amygdalarum amararum concentrata Ph. Hass., Hann.
(In Stelle der Aqua Lauro-Cerasi Ph. Hann.). Bittermandelwasser.

Ph. Bor. Sechs (6) Th. bittere Mandeln werden zerstoßen und durch Pressen, bei Vermeidung von Wärme, vom fetten Oele befreit. Der zu Pulver zerstoßene Kuchen wird mit dreissig Th. Fluss- oder Regenwasser angerührt und mit einem (1) Th. höchstrectif. Weingeist vermischt in eine Destillirblase geschüttet, welche so eingerichtet ist, dass die aus einem anderen Gefässe entwickelten Wasserdämpfe hindurchstreichen können. Die Destillation geschieht durch diese Dämpfe, bis sechs (6) Th. überdestillirt sind.

In 720 Th. des klaren oder nur wenig trüben Destillats soll 1 Th. wasserfreie Cyanwasserstoffsäure enthalten sein.

Ph. Hass. giebt eine ähnliche Vorschrift, lässt aber aus einer Glasretorte oder aus einer innen verzinnnten Blase destilliren. Das Verhältniss der Substanzen ist: sechsunddreissig Unz. bittere Mandeln, zwei Unz. Weingeist und zweiundsiebenzig Unz. Fluss- oder Regenwasser. Das Destillat, welches filtrirt werden soll: = sechsunddreissig Unz. 480 Gran des Destillats soll $\frac{2}{3}$ Gran anhydrische Blausäure enthalten.

Ph. Hann. giebt eine ähnliche Vorschrift wie Ph. Bor., lässt aber Aqua fontana und nur halb soviel Weingeist aufgiessen. Die ausgepressten bitteren Mandeln sollen mit dem Wasser zur Emulsion angerieben, dann vor der Destillation 12 Stunden stehen gelassen werden. Die Destillation wird aus einer Blase über freiem Feuer bewerkstelligt. Der Weingeist wird in die Vorlage gegeben, das Destillat durchschüttelt und filtrirt. 480 Gran des Destillats sollen $\frac{1}{2}$ Gran wasserfreie Blausäure enthalten. Dosis 15—60 Tropfen.

Die bitteren Mandeln enthalten Amygdalin und Emulsin. Das Amygdalin (vergl. S. 264 u. 266) zerfällt unter Beihülfe von Wasser in Berührung mit Emulsin in Cyanwasserstoff, flüchtiges Bittermandelöl und Zucker. Durch Destillation aus bitteren Mandeln und Wasser erhält man ein Destillat, welches aus Wasser, Cyanwasserstoff oder Blausäure und flüchtigem Bittermandelöl besteht.

Vergleichen wir die oben angegebenen Vorschriften zur Bereitung des Bittermandelwassers, so finden wir eine gewisse Uebereinstimmung in denselben, besonders ist das zu gewinnende Destillat stets dem Gewichtsquantum der zu verwendenden Mandeln gleich. Die Vorschriften geben nur einen ver-

schieden grossen Weingeistzusatz an. Dieser hat einen doppelten Zweck. Erstens dient er zur Haltbarkeit des Destillats, zweitens die Auflösung des flüchtigen Bittermandelöls im Wasser zu unterstützen. Das Weingeistquantum der *Ph. Hann.* und *Hass.* ist aber zu gering, um beide Zwecke vollständig zu erfüllen. Davon weiter unten. Der Gehalt an Cyanwasserstoff wird in 720 Th. auf 1 Th. oder in 1 Unze des Destillats auf $\frac{2}{3}$ Gran von der *Ph. Bor.* und *Hass.* und auf $\frac{1}{2}$ Gran von der *Ph. Hann.* angegeben. Die eine Pharmakopöe sagt, dass das Destillat klar oder nur wenig trübe, die andere, dass es laktescirend und durchscheinend, die dritte, dass es mehr oder weniger trübe sein solle. Man erräth hieraus hinreichend, dass die *Aqua Amygdalarum amararum* ein sehr wandelbares Präparat ist, wovon die Ursachen sehr verschieden sind, und zwar entspringen dieselben aus dem verschiedenen Amygdalingehalt der bitteren Mandeln oder aus der Bereitungsweise. Dass die Vorschriften jener Pharmakopöen nicht dem Standpunkte der heutigen Pharmacie entsprechen, wird sich weiter unten herausstellen.

Nach jenen Vorschriften werden die bitteren Mandeln, welche natürlich von guter Beschaffenheit sein müssen, in einem blanken Mörser zerstoßen und, durch ein feines Specieessieb oder stark grobes Pulversieb geschlagen, ohne alle Erwärmung durch Pressen vom fetten Oele möglichst befreit. Geschieht das Auspressen im Winter, so ist natürlich eine Erwärmung bis zu 20 bis 40° C. nicht etwas Unerlaubtes. Eine höhere Temperatur kann jedoch nachtheilig werden, weil der Feuchtigkeitsgehalt der Mandeln dadurch flüssiger wird und eine theilweise Zersetzung des Amygdalins durch das Emulsin herbeiführt. Die ausgepressten Mandelkuchen werden nun wieder zu Pulver zerstoßen, durch ein grobes Pulversieb geschlagen, mit einer bestimmten Menge Wasser angerührt etc. der Destillation unterworfen. Die Wasserquantität ist von der Art, dass der Mandelbrei einiger Maassen flüssig bleibt. Mit so wenigem Wasser, wie *Ph. Hass.* vorschreibt, schwillt derselbe zu einer unbeweglichen Masse an, welche während der Destillation so stark spritzt, dass selbst die Abzugsröhre des Helms verunreinigt wird. Um so unsinniger ist es, für diese Mischung als Destillationsgefäß eine Retorte vorzuschreiben. Mit der Mandelmischung wird das Destillationsgefäß nur zu $\frac{1}{3}$ angefüllt. Die *Ph. Bor.* schreibt eine durch hineingeleiteten Wasserdampf bewirkte Destillation vor. Der hauptsächlichste Grund hierfür ist wohl derjenige, am sichersten das Anbrennen des Mandelbreies zu verhindern. Die Praktiker, auch die *Ph. Hann.* verwerfen im vorliegenden Falle diese Destillationsmethode. Das Destillat soll stets weniger Cyanwasserstoff enthalten, als wenn die Destillation über freiem Feuer ausgeführt wird. Dies ist jedoch eine Anschuldigung ohne Grund, denn wenn die

Destillation mittelst gespannter Wasserdämpfe ausgeführt wird, so fällt das Destillat in diesem, wie in dem anderen Falle übereinstimmend im Blausäuregehalte aus; ein Uebelstand ist es aber, dass es in den allermeisten pharmaceutischen Laboratorien an einer Destillationsvorrichtung mit gespannten Dämpfen fehlt. Ein Durchleiten von Wasserdämpfen durch den Mandelbrei allein ist ungenügend, doch ein Dampfstrom mit der Spannung von $\frac{1}{2}$ — 1 Atmosphäre über das gewöhnliche Maass hinaus, der zugleich ein Durchrühren des Mandelbreies bewirkt, reisst auch alle Blausäure und alles flüchtige Oel mit sich fort und führt diese dem Destillat zu. Weil eben eine Vorrichtung für Destillation mit gespannten Dämpfen gewöhnlich fehlt und man durch Destillation über freiem Feuer dasselbe Resultat erreichen kann, so ist es natürlich, dass man der letzteren Methode das Wort redet.

Ph. Hann. und auch *Ph. Hass.* schreiben den Gebrauch der gewöhnlichen kupfernen Destillirblase vor. Wegen der schnellen Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers ist ein Anbrennen der Mandelmischung leicht möglich. Zur Vermeidung desselben kann man den Boden der Blase mit einer einige Zoll dicken Schicht gut abgewaschenen Strohes bedecken, über diese ein grobes (leinenes) Tuch ausbreiten, 4 bis 6 reingewaschene Granitsteine zur Beschwerung darauf legen und, nachdem man die Blase bis ungefähr 2 bis 3 Zoll über das Tuch mit Wasser gefüllt hat, den Mandelbrei auf das Tuch schütten. Steine und Stroh müssen durch Abspülen mit Fluss- oder Regenwasser sorgsam gereinigt sein, um sie von etwa anhängender kohlensaure Kalkerde enthaltender Erde und Staub zu befreien. Auch dürfen keine Ziegelsteinstücke verwendet werden, die immer kohlensaure Kalkerde enthalten. Die Kalkerde entzieht, wie leicht erklärlich ist, dem Mandelbrei einen Theil des Cyanwasserstoffs und das Destillat wird an diesem letzteren Stoffe ärmer gewonnen. Aus einem ähnlichen Grunde schreibt die *Ph. Hass.* eine verzinnte Destillirblase vor, weil die Schicht Kupferoxyd, womit die kupfernen Gefässe überzogen sind, Cyanwasserstoff bindet und dem Destillat entzieht. Da man jedoch selten verzinnte Destillirblasen hat, so muss man die kupferne zuvor mit verdünnter Schwefelsäure, Stroh und Sand gut ausscheuern. Die Entfernung des Cyanwasserstoffs durch Kalkerde fürchten sowohl *Ph. Bor.* wie *Ph. Hass.*, denn beide schreiben auch Fluss- und Regenwasser vor. Hat man solches nicht zur Hand, so nimmt man entweder destillirtes Wasser oder Brunnenwasser, welches nach dem Aufkochen filtrirt ist, oder aus welchem man die Kalkerde mit Oxalsäure gefällt hat.

Das Mandelpulver mit dem Wasser zu einer Emulsion anzureiben, wie *Ph. Hann.* vorschreibt, ist wohl nur in den Tag hineingesagt, denn die Mandeln sind fast frei von fettem Oel.

Von einer Emulsion kann also keine Rede sein. Es genügt das Durchrühren des Mandelpulvers mit dem Wasser vollständig, und man erhält einen Mandelbrei.

Wie schon erwähnt ist, quillt der dünne Mandelbrei zu einem dicklichen kleisterartigen Brei an, welcher zum Kochen erhitzt stark spritzt, im Anfange der Destillation sogar sehr geneigt ist überzusteigen. Das Destillationsgefäß darf daher nur zu $\frac{1}{3}$ oder bis kaum zur Hälfte gefüllt werden.

Die Vorlegeflasche wird so placirt, dass die Ablauftülle des Kühlrohrs in selbige hineinreicht, um eine Verdunstung der flüchtigen Bestandtheile des Destillats zu verhindern. Das Destillat wird durch Nachwiegen genau bestimmt und gehörig durchgeschüttelt. Nach den Vorschriften der *Ph. Hass.* und *Hann.* ist letzteres um so nöthiger, weil der Weingeistgehalt zu gering ist, alles flüchtige Bittermandelöl zu lösen. Darum soll das Destillat auch filtrirt werden. In dem der *Ph. Bor.* ist dagegen alles Oel gelöst, wesshalb die Flüssigkeit auch nur wenig trübe oder wohl gar klar ist. Hier ist also eine Filtration überflüssig.

Die Erfahrungen, welche man bei der Bereitung des Bittermandelwassers gemacht hat, sind oft so widersprechend, dass aus den wenigsten sichere Schlüsse gezogen werden können. Darin ist man aber einig, dass das Bittermandelwasser, mit welcher Sorgfalt und Genauigkeit es auch bereitet wird, nicht immer genau unter denselben Erscheinungen und von ein und derselben Beschaffenheit, besonders was seinen Gehalt an Cyanwasserstoff und flüchtigem Oel betrifft, gewonnen werden kann. Der nächste Grund hierfür ist der verschiedene Amygdalingehalt der verschiedenen Mandelsorten. Dass die Verschiedenheit des Bodens und des Klimas auf das Wachstum und Gedeihen der Pflanzen, besonders auf die Beschaffenheit der Früchte und Samen einen ausserordentlichen Einfluss hat, ist satksam bekannt. Der Mandelbaum unterliegt demselben Einflusse.

Ferner ist der Feuchtigkeitszustand der Mandeln nicht immer derselbe. Durch Trocknen bei 30° verlieren die Mandeln des Handels 5 bis 10 Proc. Wasser. Dieser Umstand ist ein ganz wesentlicher und verdient Beachtung.

Nicht ohne Einfluss auf das Bittermandelwasser ist es, ob man die bitteren Mandeln zuvor durch Pressen von dem fetten Oel befreit oder nicht. Fette Oele haben die Eigenschaft einen verhältnissmässigen Theil eines flüchtigen Oels selbst in der Siedehitze des Wassers an sich zu halten, was man bei einer Digestion, selbst bei einer Kochung eines fetten Oels mit aromatischen Stoffen am deutlichsten wahrnehmen kann. Diese Eigenschaft des fetten Oels erklärt uns auch genügend den Umstand, dass der Genuss bitterer Mandeln nicht so gefährlich ist, als der einer gleichen Menge Bittermandelwassers.

Dass auch viele Aerzte das Amygdalin nicht so wirksam finden, als die theoretische Berechnung angiebt, dürfte in derselben Ursache ihren Grund haben. Je mehr die Mandeln von dem Gehalte an fettem Oele befreit sind, um so reicher an blausäurehaltigem flüchtigem Oele wird das Destillat.

Ob die Mandeln bald nach dem Auspressen oder nach längerem Liegen ein besseres Bittermandelwasser ausgeben, wird bejaht und verneint. Die aus dem Presstuche genommenen harten Mandelkuchen bewahren bei guter Aufbewahrung ihre guten Eigenschaften wenigstens bis zu einem Jahre, wenn nicht noch länger. Rührt man die viele Monate in einfacher Papierhülle aufbewahrten Mandelkuchen im gepulverten Zustande mit Wasser an, so entwickeln sie weit schneller als frische Mandeln einen starken Geruch nach blausäurehaltigem Bittermandelöl.

Die *Placenta Amygdalarum amararum*, welche die Drogisten verkaufen, lassen sich, wie aus dem vorstehend Gesagten folgt, ganz wohl zur Darstellung des Bittermandelwassers anwenden. 65 Th. Placenta entsprechen ungefähr 100 Th. frischen bitteren Mandeln. Wer eine gute Presse hat, würde jedoch sehr unvortheilhaft verfahren, aus diesen käuflichen Placenten Bittermandelwasser zu bereiten.

Eine Maceration oder Digestion der zerstoßenen bitteren Mandeln mit Wasser soll ein stärkeres, nach anderen Beobachtungen ein schwächeres Wasser geben. Wenn man die Temperatur erwägt, bei welcher das Emulsin in Wasser gelöst die bekannte zersetzende Einwirkung auf das Amygdalin ausübt, so ist klar, dass ein Zerrühren der Mandeln in Wasser und eine sofortige Kochung diese Einwirkung hemmt oder zerstört. Die Erfahrung lehrt ferner, dass die Thätigkeit der Fermente, zu welchen das Emulsin gerechnet werden muss, in den allermeisten Fällen keine momentane ist, dass sie Zeit beansprucht, wie auch sehr viele andere chemische Zersetzungen und Verbindungen. Werden die zerstoßenen bitteren Mandeln in Wasser zertheilt, so dauert es je nach der Temperatur desselben eine verhältnissmässige Zeit, ehe ein starker Bittermandelgeruch sich bemerkbar macht. Lässt man hierauf einige Stunden stehen, kolirt und presst dann den Rückstand, so kann man aus diesem durch Weingeist Amygdalin ausziehen; ein genügender Beweis, dass die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin nur allmählig stattfindet. Am schnellsten geht sie bei einer Temperatur von 30 bis 40° vor sich. Dies genügt als Beweis, dass man, um ein gutes Destillat zu gewinnen, das Wasser viele Stunden auf das Mandelpulver einwirken lassen soll, dass es sogar besser ist ein lauwarmes Wasser anzuwenden. Die *Ph. Bor.* und *Hass.* lassen eine vorhergehende Maceration unerwähnt. Arbeitet man nach den Vorschriften dieser Pharmakopöen und beginnt die Kochung sogleich, so ist

der Blausäuregehalt des Destillats ganz von dem Zufalle abhängig, ob man die Kochung langsam oder schnell in Gang brachte. In meiner Praxis fand ich den Gehalt an Blausäure und Oel im Destillat aus derselben Mandelsorte immer grösser, wenn ich eine Maceration vorangehen liess. Nach einer Maceration oder wenn der Destillation ein langsames Anwärmen vorausgeht, ist das zuerst überdestillirende Wasser an flüchtigem Oele reicher und daher milchiger, bei entgegengesetzten Verhältnissen daran ärmer und deshalb klarer.

Durch Gährung des Mandelbreies wird kein stärkeres Wasser erzielt, eher der Cyanwasserstoffgehalt gemindert.

Der Weingeistzusatz ist im Ganzen zu gering, um einen bemerkbaren Einfluss auf die Güte des Destillats auszuüben.

Der Wasserdampf zerstört die zersetzende Einwirkung des Emulsins, wenn er mit dem trocknen Mandelpulver zusammen trifft. Die Gegenwart kalten Wassers ist nothwendig. Nach Einigen ist gerade soviel erforderlich, dass sich das flüchtige Bittermandelöl darin auflösen kann.

Auffallend ist die Gleichgültigkeit der Pharmacopöen, wenn sie den Fall, in welchem das Destillat reicher oder ärmer an Blausäure, als gefordert wird, ausfällt, mit Stillschweigen übergehen, den Apotheker also in einer peinlichen Lage lassen. Ist das Destillat reicher an Blausäure, so kann man natürlich mit Wasser, dem die genügende Menge Weingeist zugesetzt ist, verdünnen. Ist es ärmer an Blausäure, nun so bleibt nichts weiter übrig, als das Destillat auf eine neue Portion Mandelbrei aufzugießen und nochmals abzudestilliren. Der Gehalt an Cyanwasserstoff ist bei dem Bittermandelwasser nur allein maassgebend, nicht die Menge des Destillats. Von diesem Grundsatz ausgehend, hätten die Pharmacopöen auch ihre Vorschriften bearbeiten müssen. Ob nun das Destillat 15 oder 17 Proc. Weingeist enthält, ist hier rein Nebensache. Nach dem Stande unseres heutigen Wissens oder Könnens möchte ich die Vorschrift der *Ph. Bor.* in folgender Weise abgefasst wissen:

Rp. Semin. Amygdali amari part. 6,

Aquae pluvialis part. 30,

Spiritus Vini rectificatissimi part. 1.

Semen Amygdali contusum, calorem evitando, expressione ab oleo pingui liberetur. Placenta in pulverem redacta, in vas destillatorium optime mundatum immissa commistaeque Aqua pluviali stent, vase clauso, per noctem. Tum, Spiritu vini affuso, destillando eliciantur partes 5, quae Aquae destillatae ea quantitate diluantur, ut centenae liquoris partes contineant Acidi hydrocyanati anhydri part. 0,139.

Eigenschaften. Das Bittermandelwasser ist eine schwach sauer reagirende, farblose, je nach dem Gehalte an Weingeist mehr oder weniger klare oder trübe opalisirende oder milchige

Flüssigkeit von starkem Bittermandelgeruche und ähnlichem Geschmacke. Mit etwas Aetzkalklösung, dann mit Eisenchlorür- und zuletzt mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, giebt sie einen blauen Niederschlag. Das Bittermandelwasser mit salpetersaurer Silberoxydlösung bis zur vollständigen Ausfällung des Cyan versetzt, behält dennoch den Geruch nach bitteren Mandeln bei.

Anwendung. Man giebt das Bittermandelwasser zu 10 bis 80 Tropfen allein oder in Mischungen in allen Fällen, in welchen Blausäure anwendbar ist. (Vergl. S. 89.)

Aufbewahrung. Von Nachtheil ist auf das Bittermandelwasser der Einfluss des Tageslichtes, weil der Sauerstoff der Luft nur im Lichte vom Bittermandelöl in Ozon übergeführt wird, welches sich in jenem Oele löst und es dann zu Benzoësäure oxydirt. Die Blausäure zersetzt sich gleichfalls unter Abscheidung von Azulmsäure, die sich als ein bräunlicher Stoff absetzt. Man bewahrt daher das Präparat in nicht zu grossen (10—15 Unz. haltigen), am besten ganz gefüllten, gut verstopften Glasflaschen an einem dunklen kühlen Orte auf.

Ph. Hass. schreibt mit schwarzem Papier überzogene Gefässe vor. Unter diesen Umständen bleibt das Wasser über Jahr und Tag gut und der Mindergehalt an Cyanwasserstoff, der sich nach dieser Zeit herausstellt, ist in der That zu unbedeutend. Ein Bittermandelwasser mit 0,14 Proc. Cyanwasserstoff enthielt nach 10monatlicher Aufbewahrung in ganz gefüllter Flasche noch 0,138, nach 15 monatlicher 0,134 Proc. Cyanwasserstoff, wobei aber zu bemerken ist, dass das Gefäss in der letzteren Zeit mehrmals geöffnet worden war.

Prüfung. Die Prüfung der Güte des Bittermandelwassers erstreckt sich hauptsächlich auf den Gehalt an Cyanwasserstoff. Ph. Bor. und Hass. fordern einen solchen von 0,139 Proc. oder auf 720 Th. Wasser 1 Th. Cyanwasserstoff, auf 480 Gran also $\frac{2}{3}$ Gran. Die Ph. Hann. verlangt 0,104 Proc. Cyanwasserstoffgehalt, in 480 Gran Wasser also $\frac{1}{2}$ Gran Cyanwasserstoff. Die Wägung dieses Gehalts geschieht natürlich mit den Hilfsmitteln, welche dem Pharmaceuten in seiner Fachbeschäftigung ganz zur Hand sind.

Der Cyanwasserstoff wird als Cyansilber gewogen. Früher vermischte man 960 Gran Bittermandelwasser mit 20 Tropfen Aetzammonflüssigkeit, setzte hierauf unter Umrühren eine wässrige Lösung von 12—15 Gran salpetersaurem Silberoxyd und dann noch reine Salpetersäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Der dadurch entstandene Cyansilberniederschlag wurde in einem tarirten Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und im Wasserbade getrocknet. Man kann natürlich auch jetzt noch, wenn es beliebt, diese Methode anwenden. Das stöchiometrische Verhältniss zwischen Cyansilber und Cyanwasserstoff findet man unter *Acidum hydrocyanatum*, Seite 90, angegeben. Bei

alleinigem Zusatz von Silberlösung, ohne Aetzammon, wird das Resultat unsicher, weil das flüchtige Bittermandelöl die Fällung des Cyansilbers verhindert, oder mit anderen Worten, weil das Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) in seiner Verwandtschaft zum Cyanwasserstoff mit dem Silberoxyd rivalisirt; das Aetzammon entreißt jedoch dem Bittermandelöl den ganzen Cyanwasserstoffgehalt. 960 Gran Bittermandelwasser der *Ph. Bor.* und *Hass.* sollen 6,6 bis 7 Gran, das der *Ph. Hann.* soll 5—6 Gran Cyansilber ausgeben.

Jetzt hat man ein weniger umständliches Verfahren, mit welchem man schnell bei Verwendung von weniger Silbersalz über das Maass des Cyanwasserstoffgehalts belehrt wird. Dieses Verfahren ist von *Liebig* angegeben und bereits oben S. 90 näher in praktischer und theoretischer Beziehung erklärt. Für die praktische Anwendung desselben auf die Prüfung des Bittermandelwassers gebe ich folgende Anweisung:

5 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd (*Argent. nitric. fusum*) werden in einem Fläschchen, das einen passenden Rand zum Abtropfen hat, mit 471 Gran destillirtem Wasser übergossen und unter gelindem Umschütteln darin gelöst. Das Gewicht der Lösung beträgt genau 476 Gran oder 1 Unze weniger 4 Gran. Tara der Lösung sammt Fläschchen wird genau notirt.

In ein Becherglas von 2 Unzen Rauminhalt wägt man 240 Gran (oder $\frac{1}{2}$ Unze) des zu prüfenden Bittermandelwassers und setzt dazu 120 Gran (oder 2 Drachmen) höchstrectif. Weingeist, um das Wasser klar und durchsichtig zu machen. Der Mischung fügt man nun 4—5 Gran trocknes Aetzkali (oder 15 Tropfen konc. Aetzkaliölösung) zu, schüttelt sanft um, bis das Alkali gelöst ist, und tropft dann von jener Silberlösung so lange hinzu, als der beim Eintropfen sich bildende Niederschlag beim Umrühren mit einem Glasstabe immer wieder in Lösung übergeht. Sobald jedoch eine bleibende Trübung eintritt, die nach einigem Umrühren nicht verschwinden will, hört man mit dem Zutropfen auf und bestimmt das Gewicht der verwendeten Silberlösung. Je 300 Gran derselben entsprechen 1 Gran Cyanwasserstoff. Da 240 der dritte Theil von 720 ist, oder 240 Gran = $\frac{1}{2}$ Unze sind, so würden also 100 Gran der verbrauchten Silberlösung (entsprechend $\frac{1}{3}$ Gran Cyanwasserstoff) anzeigen, dass in 720 Gran des Bittermandelwassers 1 Gran Cyanwasserstoff oder in 480 Gran des Wassers $\frac{2}{3}$ Gran Cyanwasserstoff enthalten sind. Man dividirt also selbstverständlich mit 300 in die Zahl der Grane der verbrauchten Silberlösung, um das Quantum des Cyanwasserstoffs in Granen zu erfahren. Für das vorliegende Beispiel, wo 100 Gran der Lösung verbraucht wurden, lautet die Rechnung

$$\frac{100}{300} = 0,3333 \text{ oder } 300 : 1 = 100 : x (=0,3333).$$

Da nun aber das Bittermandelwasser nicht immer diese

Stärke hat, und man verschiedene Mengen der Silberlösung verbrauchen wird, da man auch anderer Seits beliebige Mengen des Bittermandelwassers zur Probe verwendet, z. B. 100, 250 oder 500 Gran, so füge ich zur Bequemlichkeit folgende übersichtliche Tabelle bei.

Theile Silberlösung	Theile Cyanwasserstoff	Theile Silberlösung	Theile Cyanwasserstoff
2,5 entsprechen	0,0083	80 entsprechen	0,2666
5 "	0,0166	82,5 "	0,275
7,5 "	0,025	85 "	0,2833
10 "	0,0333	87,5 "	0,2916
12,5 "	0,0416	90 "	0,3
15 "	0,05	92,5 "	0,3083
17,5 "	0,0583	95 "	0,3166
20 "	0,0666	97,5 "	0,325
22,5 "	0,075	100 "	0,3333
25 "	0,0833	102,5 "	0,3416
27,5 "	0,0916	105 "	0,35
30 "	0,1	107,5 "	0,3583
32,5 "	0,1083	110 "	0,3666
35 "	0,1166	112,5 "	0,375
37,5 "	0,125	115 "	0,3833
40 "	0,1333	117,5 "	0,3916
42,5 "	0,1416	120 "	0,4
45 "	0,15	122,5 "	0,4083
47,5 "	0,1583	125 "	0,4166
50 "	0,1666	127,5 "	0,425
52,5 "	0,175	130 "	0,4333
55 "	0,1833	132,5 "	0,4416
57,5 "	0,1916	135 "	0,45
60 "	0,2	137,5 "	0,4583
62,5 "	0,2083	140 "	0,4666
65 "	0,2166	142,5 "	0,475
67,5 "	0,225	145 "	0,4833
70 "	0,2333	147,5 "	0,4916
72,5 "	0,2416	150 "	0,5
75 "	0,25	152,5 "	0,5083
77,5 "	0,2583	200 "	0,6666

Bei Gebrauch des Grammgewichts löst man 3 Decigrm. (=0,3 Grm.) salpetersaures Silberoxyd in 28,27 Grm. destill. Wasser, so dass das Gewicht der Lösung 28,57 Grm. beträgt. Je 3 Grm. dieser Lösung entsprechen 1 Centigrm. (=0,01 Grm. oder 0,1 Decigrm.) Cyanwasserstoff.

Man giebt 100 Decigrm. (10 Grm.) Bittermandelwasser in ein Gläschen, dazu 5 Grm. Weingeist und 2 Decigrm. Aetzkali (oder 10–12 Tropfen concentrirter Aetzkalilauge) und tröpfelt dann, wie oben angegeben ist, jene Silberlösung hinzu, bis nach dem Umrühren eine bleibende Trübung stattfindet. Das Gewicht der verbrauchten Silberlösung durch 300 dividirt giebt den Gehalt an Cyanwasserstoff an. Hätte man z. B. 4,17 Grm. Silberlösung verbraucht, so wären in 10 Grm. oder 100 Decigrm. des Wassers ($4,17 : 300 =$) 0,0139 Grm. oder 0,139 Decigrm. Cyanwasserstoff vorhanden gewesen. Die letztere Zahl bezeichnet zugleich den Procentgehalt.

Die obige Tabelle lässt sich auch hier anwenden, wenn man die Gramm in Decigramm umsetzt. 4,17 Grm. sind Decigramm. 41,7, welche Zahl zwischen 40 und 42,5 liegt, also einen Procentgehalt von 0,13—0,14 Cyanwasserstoff angiebt. Ein Mehr oder Weniger von 0,001—0,002 Proc. Cyanwasserstoff lässt sich für den Werth des Präparats füglich als gleichgültig übersehen.

Stellung des Bittermandelwassers auf den erforderlichen Cyanwasserstoffgehalt. Wenn nun das Destillat, wie es nach der Vorschrift erhalten wird, nicht den Gehalt an Cyanwasserstoff besitzt, wie vorgeschrieben ist, so walten 2 Fälle ob; entweder ist dieser Gehalt zu gross oder zu klein. Im ersteren Falle wird eine Verdünnung nöthig. Dieselbe geschieht durch ein Wasser mit demselben Weingeistgehalte, wie in dem Destillate. Nach *Ph. Bor.* würde man die Verdünnungsflüssigkeit aus 5 Th. destill. Wasser und 1 Th. Weingeist mischen. Gesetzt man hätte bei Prüfung von 100 Gran Bittermandelwasser 45 Gran Silberlösung verbraucht. Das Wasser enthielte also 0,15 Proc. Cyanwasserstoff. 0,139 Proc. ist aber der vorschriftsmässige Gehalt. Wie weit ist die Verdünnung hier auszuführen? Das Destillat betrage 36 Unz.

$$0,139 : 0,15 = 36 : x (=38,8).$$

Die 36 Unz. des Destillats müssten also bis auf $38\frac{8}{10}$ Unzen oder mit $(38,8-36=) 2\frac{8}{10}$ Unz. oder 2 Unz. 6 Drhm. 24 Gran Wasser verdünnt werden.

Ist der Gehalt an Cyanwasserstoff zu gering, so kann man das Destillat mit $\frac{1}{3}$ Volum Wasser verdünnt einer Destillation aus einer Retorte unterwerfen und davon soviel abziehen, bis das Uebergegangene die richtige Stärke zeigt. Gesetzt das Bittermandelwasser im Gewichte von 36 Unz. enthalte 0,125 Proc. Cyanwasserstoff, es solle aber 0,139 Proc. enthalten, so würde man es mit $\frac{1}{3}$ Volum destill. Wasser verdünnen und 32,4 Unz. davon abdestilliren, denn

$$0,139 : 0,125 = 36 : x (=32,4).$$

Da bei dieser zweiten Destillation aber stets kleine Verluste an Cyanwasserstoff eintreten, so darf man höchstens 31,5 Unz. durch Destillation sammeln, welche dann nochmals geprüft und bis auf den vorgeschriebenen Cyanwasserstoffgehalt, wenn nöthig, verdünnt werden.

Ist das Bittermandelwasser zu schwach, so kann man auch eine neue Portion aus einer besseren Sorte Mandeln und concentrirter darstellen, um damit das schwache Wasser zu versetzen. Gesetzt man hätte 36 Unz. Wasser mit einem Gehalt von 0,12 Proc. Cyanwasserstoff, und man hätte auch 66 Unz. Destillat aus 80 Unzen bitteren Mandeln mit einem Gehalt von 0,15 Proc. Cyanwasserstoff. Wie viel ist von dem letzteren Wasser jenem schwächeren zuzusetzen, um es auf einen Gehalt von 0,139 Proc. zu bringen? Das schwächere Wasser enthält

(0,139—0,12=) 0,019 Proc. zu wenig, das stärkere (0,15—0,139=) 0,011 Proc. zuviel.

zu viel zu wenig schwach W.

0,011 : 0,019 = 36 Unz. : x(=62,18) Unz.

Jene 36 Unz. schwächeres sind also mit 62,18 Unz. concentrirtem Wasser zu vermischen.

Wollte man das concentrirtere Wasser mit dem schwächeren verdünnen, so lautet die Rechnung:

zu wenig zu viel konc.W.

0,019 : 0,011 = 66 Unz. : x(=38,2) Unz.

66 Unz. des stärkeren Wassers sind also mit 38,2 Unz. des schwächeren zu mischen. Da aber vom letzteren nur 36 Unz. vorhanden sind, so mischt man beide vorhandenen Quantitäten, und erhält eine Mischung mit 0,1394 Proc. Cyanwasserstoffgehalt, denn

$$\frac{0,12 \times 36 + 0,15 \times 66}{36 + 66 = 102} = 0,1394$$

Jenes Plus von 0,0004 ist hier zu unbedeutend, um noch eine weitere Verdünnung der Mischung vorzunehmen.

Diese letztere Manier, das Bittermandelwasser auf seinen erforderlichen Cyanwasserstoffgehalt zu bringen, ist eine sehr umständliche oder doch immer eine unpraktische, weil die Darstellung eines concentrirteren Bittermandelwassers nothwendig wird.

Die Verdünnung eines concentrirteren Wassers mit destill. Wasser ist stets leicht auszuführen. Daher rathe ich die von mir oben (Seite 282) angegebene Vorschrift zur Darstellung des Wassers zu befolgen.

Prüfung auf Reinheit. Das Bittermandelwasser darf beim Verdampfen und Erhitzen in einem Porcellanschälchen keinen sichtbaren Rückstand hinterlassen, auch soll es beim Vermischen mit Schwefelwasserstoff sich weder sogleich färben noch trüben. Spuren Zinn müssen zugestanden werden und machen das Präparat nicht verwerflich. Eine Verfälschung mit Chlorwasserstoff, die im künstlichen Präparate angetroffen ist, wird erkannt, wenn man 1 Unz. des Wassers mit 20 Gran Borax zur völligen Trockne eindampft (wobei die Blausäure sich verflüchtigt), dann den Rückstand mit Wasser aufnimmt und mit einer Lösung des salpetersauren Silberoxyds prüft.

Aqua Amygdalarum amararum diluta.

Aqua Amygdalārum amarārum dilūta Ph. Hann. Aqua Cerasōrum Ph. Hass. Aqua Cerasōrum amygdalāta Ph. Bor.

Ph. Bor. Ein (1) Th. Aqua Amygdalarum amararum wird mit dreiundzwanzig (23) Th. destill. Wasser ex tempore gemischt.

Ph. Hann. Eine Mischung aus einem (1) Th. Aqua Amygd. amar. conc. und einunddreissig (31) Th. destill. Wasser.

Ph. Hass. Ein (1) Pfd. bittere Mandeln werden zerstoßen, kalt durch Pressen vom fetten Oele befreit, durch ein Sieb geschlagen und in eine Destillirblase gegeben mit der genügenden Menge gemeinem Wasser übergossen. Durch vorsichtige Destillation werden vierundzwanzig (24) Pfd. abgezogen. Es ist ein wenig trübe, zuletzt klar.

Obiges Wasser ersetzt das destillierte Kirschwasser, welches man früher aus zerstampften frischen oder getrockneten Kirschen bereitete. Dieses Wasser war wegen seiner Neigung zu verderben eine wahre Plage für den Apotheker. Man muss daher den Verfassern der *Ph. Bor.* und *Hann.* Dank wissen, dass sie endlich in Stelle des Kirschwassers die so nahe liegende Mischung aus konc. Bittermandelwasser und destill. Wasser aufgenommen haben. Dadurch ist der Apotheker, welcher schon seit einer langen Reihe von Jahren eine solche Mischung dem Kirschwasser substituirt und gleichsam damit etwas Unrechtes zu thun glaubte, nicht nur aus einer peinlichen Lage befreit, auch dem Arzte ist eine grössere Sicherheit in der Gabe dargeboten. Vorräthig kann diese Mischung allerdings nicht gehalten, wohl aber zu jeder Zeit hergestellt werden. Ohne Uebereinkunft hatte sich im Allgemeinen der Gebrauch eingebürgert, 1 Th. konc. Bittermandelwasser mit 23 Th. destillirtem Wasser zu mischen. Dieses Verhältniss hat auch *Ph. Bor.* recipirt. Die Verfasser der *Ph. Hann.* huldigten einem wenig gebräuchlichen Verhältnisse, um auch hier im Kleinen hannöverschen Patriotismus geltend zu machen. Das Destillat der *Ph. Hass.* entspricht dem Cyanwasserstoffgehalte nach der Mischung der *Ph. Bor.*

Aqua Anhaltina.

Aqua Anhaltina. Anhaltwasser.

Ph. Hann. Galgantwurzel und Rosmarinkraut, von jedem eine Drachm., Fenchelsamen und Lorbeeren, von jedem zwei Scrupel, Gewürznelken, Kubeben, Muskatnüsse, Zimmt, Mastix, von jedem eine Drachme, Weihrauch vier Skrupl., Venedischer Terpenthin eine Unz. werden zerschnitten und zerstoßen mit zwei Unz. rektif. Weingeist und vier Unz. Wasser übergossen, und davon bei gelinder Wärme zehn Unz. abdestillirt. Eine trübe aromatisch riechende Flüssigkeit.

Aqua aromatica.

Aqua cephalica, Aqua s. Balsamum Embryonum; Mutterbalsam, Kinderbalsam, Haupt- und Schlagwasser, Gewürzwasser.

Ph. Hann. Salbei acht Drachm., Pfefferminze, Rosmarinkraut, Lavendelblüthen, von jedem vier Drachm., Zimmt und Fenchelsamen, von jedem zwei Drachm., werden zerschnitten und zerstoßen mit sechs Unz. rektif. Weingeist und sechsunddreissig Unz. Wasser 24 Stunden macerirt und davon zweiundzwanzig Unz. abdestillirt.

Diese aromatischen Wässer sind kaum noch ein Gegenstand der Receptur, werden aber häufig im Handverkauf dispensirt. Frisch bereitet sind sie sämmtlich trübe, werden aber mit der Zeit klar. Die Destillation derselben geschieht aus der kupfernen Destillirblase. Die vorgeschriebenen Quantitäten sind allerdings sehr klein und zu gering für die Destillirblasen der pharmaceutischen Laboratorien, doch hindert es auch nicht, wenn man doppelt soviel Wasser aufgiesst, um das Volum der Destillationsflüssigkeit zu vermehren. Die Darstellung eines angenehmer riechenden Wassers durch Mischung findet man im *Manuale pharmaceuticum Hageri* angegeben. Obiges Gewürzwasser lässt sich auch nach folgender Vorschrift ex tempore mischen: Rp. Ol. Salviae Gtt. 8, Ol. Rosmar., Ol. Menth. pip., Ol. Lavand., Ol. Foeniculi aa Gtt. 4, Ol. Cassiae cinn. Gtt. 3. Solve agitando in Spiritus V. rectificati Unc. 6. Tum adde Aquae destillatae tepidae Unc. 16, fortiter agita et liquorem refrigeratum filtra.

Aqua Camphorae.

Aqua Camphorae. Kamferwasser.

Ph. Hann. Eine Drachme Kamfer wird mit einigen Tropfen höchstrectif. Weingeist zerrieben und nach und nach mit zweiunddreissig Unz. destill. Wasser gemischt. Die Flüssigkeit wird filtrirt. Sie riecht und schmeckt nach Kamfer.

Aqua Chamomillae.

Aqua Chamomillae. Kamillenwasser.

Ph. Bor., Hann., Hass. Von einem Th. gemeinen Kamillenblüthen, übergossen mit der hinreichenden Menge Wasser (15—20 Th.), werden durch Destillation zehn Th. abgezogen.

Die Destillirblase wird nur zur Hälfte angefüllt, weil die Mischung im Anfange der Kochung hochsteigt. Das Destillat ist trübe und von darin herumschwimmenden Theilchen des

blauen Kamillenöls bläulich. Filtrirt man das Wasser, so wird es fast farblos, weil jene Oeltröpfchen im Filtrum zurückbleiben. Das destillirte Kamillenwasser enthält neben dem blauen Oel auch noch ein farbloses flüchtiges Oel der Kamillen gelöst, was in Sonderheit ihm Geschmack und Geruch giebt, ganz verschieden von Geschmack und Geruch einer entsprechenden Mischung aus blauem Kamillenöl mit Wasser. Das destillirte Kamillenwasser reagirt auch frisch bereitet häufig etwas säuerlich und dann verdirbt es um so rascher beim Aufbewahren, indem es schleimig und im Geschmack und Geruch unangenehm wird. Man begegnet diesem Uebelstande, wenn man dem Wasser, welches über die Kamillen abgezogen wird, etwas Kalkmilch zumischt (1 Aetzkalk auf 100 Kamillen).

Weil das Kamillenwasser selten zur Dispensation gelangt, so ist das Vorräthighalten einer *Aqua Chamomilla quadruplex* anzurathen. 4 Th. Kamillen, 1 Th. Weingeist und Wasser werden in die Blase gegeben und davon 10 Th. abdestillirt. Ein konzentrirteres Wasser lässt sich nicht darstellen, weil das flüchtige Oel nicht gelöst bleibt.

Bei der Destillation des Kamillenwassers lohnt es sich oft das blane Kamillenöl, welches auf dem Destillate schwimmt, zu sammeln und in Citronenöl aufzulösen, um es gelegentlich behufs der Bereitung des *Oleum Chamomillae citratum* zu verwenden.

Aqua Cinnamomi simplex.

Aqua Cinnamomi Ph. Hass. (Einfaches) Zimmtwasser.

Ph. Bor., Hass., Hann. Ein Th. zerstoßene Zimtkassie wird mit der genügenden Menge Wasser (15 Th.) übergossen und davon zehn Th. (9 Th. Ph. Hann.) abdestillirt.

Das Zimmtwasser enthält das flüchtige Oel der Zimtkassie. Das zuerst überdestillirende ist milchig weiss und besonders mit Zimmtöl geschwängert. Vor der Destillation die Zimtkassie zu maceriren ist nicht nöthig, weil sie durch das kochende Wasser hinreichend erschöpft wird. Man giebt ihr hierzu die Form der feinen Species oder eines sehr groben Pulvers. Frisch bereitet ist das Zimmtwasser milchig trübe, wird aber mit der Zeit ziemlich klar. Dem Luftzutritt ausgesetzt bildet sich aus seinem Oelgehalte theils Zimmtsäure, theils scheidet sich ein Harz in kleinen Partikeln ab. Im Uebrigen ist das Zimmtwasser eines der haltbarsten Wässer. Es ist von süßlich angenehmen, hintennach brennenden gewürzhaften Geschmack und dem Geruch des Zimmts. Das durch Mischen mit Zimtkassienöl bereitete Zimmtwasser hat einen etwas weniger süßlichen und mehr brennenden scharfen Geschmack. Noch der Erwähnung werth sind die von einander abweichenden

den Bemerkungen der Pharmakopöen in Bezug auf die Eigenschaften des Zimmtwassers. Nach der *Ph. Bor.* ist es trübe, nach einiger Zeit klar, nach der *Ph. Hann.* ist es trübe, nach der *Ph. Hass.* klar. Solche Angaben sind, wie leicht erklärlich, von der Beschaffenheit der Zimmtkassie abhängig. Das Zimmtwasser wird nie filtrirt, sondern nur kolirt.

Aqua Cinnamomi spirituosā.

Aqua Cinnamōmi spirituosā s. vinōsa (*Ph. Hann.*) Spirituöses, geistiges oder weiniges Zimmtwasser.

Ph. Bor., Hass., Hann. Ein Th. zerstoßene Zimmtkassie wird mit zwei Th. rektificirtem Weingeist und der genügenden Menge Wasser (15 Th.) übergossen und davon neun Th. (10 Th. *Hass.*) abdestillirt.

Dieses frisch bereitet trübe, mit der Zeit klar werdende, Weingeist-haltige Zimmtwasser hält sich sehr gut in verschlossenen Glasflaschen. An Geschmack und Geruch ist es dem einfachen Zimmtwasser ähnlich. Von dem durch Mischung aus Zimmtkassienöl, Weingeist und Wasser dargestellten weingeistigen Zimmtwasser gilt dasselbe, was von dem gemischten einfachen Zimmtwasser erwähnt ist.

Aqua communis.

Aqua *Ph. Hann.* Gewöhnliches oder natürliches Wasser.

Ph. Bor. Man soll entweder Brunnen-, Fluss- oder Regenwasser, wie es am reinsten zur Hand ist, anwenden. Ist es von schlechtem Geschmacke, gefärbt oder nicht klar, so muss es durch abwechselnde Schichten Sand und Kohle filtrirt werden.

Ph. Hann.

Das gewöhnliche Wasser unterscheidet man je nach seinem Herkommen als tellurisches und atmosphärisches. Zu dem ersteren gehört das Quellwasser, Flusswasser, Meerwasser, zu dem anderen das Regenwasser, Schneewasser etc. Das Wasser kommt sowohl im Erdboden wie in der Luft mit mancherlei Stoffen in Berührung, die es löst oder ungelöst mit sich führt. Es ist also leicht erklärlich, dass kein Wasser, wie die Natur es liefert, ein völlig reines ist. Von den Substanzen, welche man in dem Wasser antrifft, will ich folgende nennen. Gasige Stoffe: Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas. Salzartige, flüchtige und fixe Stoffe: kohlensaures Ammon, salpetersaures Ammon, Chlornatrium, Chlorkalcium, Chlormagnesium, kohlensaure, schwefelsaure, salpetersaure Kalkerde, Thon- und Kalkerdesilicate, ferner Kieselerde, organische Stoffe. Von diesen machen Schwefelwasserstoff, die

Ammonsalze und dann die organischen Substanzen das Wasser für den pharmaceutischen Gebrauch untüchtig. Das Wasser, welches Kalksalze gelöst enthält, nennt man im gewöhnlichen Leben hartes Wasser, im Gegensatz zum weichen Regen- oder Flusswasser, das keine Kalksalze enthält und daher nicht wie das harte Wasser Seifenlösungen unter Abscheidung von fettsaurer Kalkerde zersetzt.

Für den pharmaceutischen Gebrauch, besonders als Vehikel medicinischer Substanzen, soll nach altem Gebrauch nur filtrirtes Wasser in Anwendung kommen. Ein Fortschritt wäre es gewesen, wenn für die letztere Art der Verwendung eine oder die andere der Pharmakopöen das natürliche Wasser ausgeschlossen und dafür in allen Fällen destillirtes Wasser allein als brauchbar erklärt hätte. Eine Rücksicht auf die Aerzte, welche nur *Aqua communis* als Vehikel von Arzneistoffen vorschreiben, um einen billigen Arzneipreis zu erzielen, verträgt sich mit der würdigen Aufgabe der Pharmacie nicht, sie begünstigt nur die Gleichgültigkeit und Liederlichkeit in der Bereitung der Arzneien. Den besten Beweis dafür liefert die sogenannte Militairpharmacie.

Das atmosphärische Wasser, wie das Regenwasser (*aqua pluvialis*), sieht man gemeinlich als das reinste natürliche Wasser an. Es enthält ausser Erdstaub gewöhnlich Ammoniak, theils als kohlen-saures, theils als salpetersaures Ammon, ausserdem auch organische mehr oder weniger flüchtige Stoffe.

Das Quellwasser (*aqua fontana*), wozu auch das Brunnenwasser (*aqua e puteo*) gehört, enthält gewöhnlich neben freier Kohlensäure viele Kalksalze, weniger das Flusswasser (*aqua fluvialis*), welches gleichsam als eine Mischung von Regen- und Quellwasser zu betrachten ist.

Ob nun das eine Wasser vor dem anderen für pharmaceutische Zwecke brauchbar ist, lässt sich gar nicht mit Bestimmtheit sagen, weil die Güte des Wassers zu sehr von der Oertlichkeit, wo es gesammelt wird, abhängt. So ist das Regenwasser in volkreichen Gegenden, in der Nähe von Fabrikstädten, Sümpfen, Morästen nichts weniger denn brauchbar. Auch das Wasser der Flüsse und Bäche, welche durch volkreiche Städte und Gegenden fließen und die Auswürfe derselben in Masse aufnehmen, ist nicht nur unrein, sondern auch in der That ekelhaft. Das Brunnenwasser ist zu verschieden je nach den Bestandtheilen und der Beschaffenheit der Erdschichten, durch welche es filtrirt, um sich in den Brunnenbehältern zu sammeln, so dass es ziemlich rein aber auch wieder sehr unrein angetroffen wird. In den Fällen, in welchen das natürliche Wasser als Vehikel von Arzneistoffen dienen soll, nimmt man gewöhnlich dasjenige, was auch als Trinkwasser benutzt wird. Für den Gebrauch im Laboratorium zur Extraktion von Vegetabilien, zum Auflösen von Salzen, zum Auswaschen von

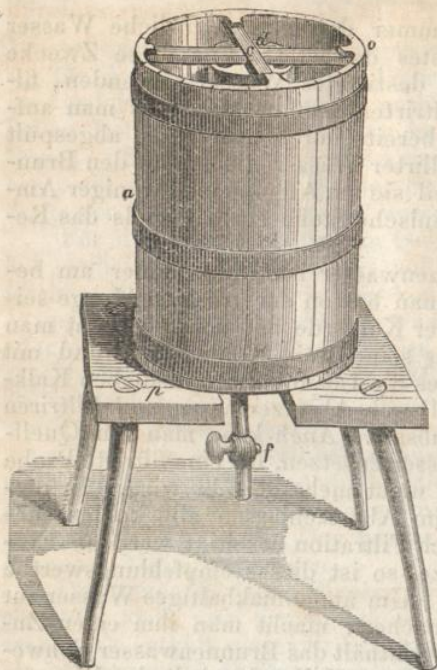
Niederschlägen wird man immer dasjenige natürliche Wasser nehmen, was sich als reinstes darbietet. Für diese Zwecke eignet sich, will man kein destillirtes Wasser anwenden, filtrirtes Schneewasser oder filtrirtes Regenwasser, was man aufhängt, nachdem die Dächer bereits durch den Regen abgespült sind. Zur Darstellung destillirter Wässer giebt man den Brunnenwässern den Vorzug, weil sie im Allgemeinen weniger Ammonsalze und flüchtige organische Stoffe enthalten als das Regenwasser.

Das Quell- oder Brunnenwasser ist wohl immer am bequemsten zur Hand. Will man es von der grössten Menge seines Gehaltes an kohlensaurer Kalkerde befreien, so kocht man es auf. Dadurch verliert es seine freie Kohlensäure und mit derselben das Mittel, welches die Lösung der unlöslichen Kalksalze in Wasser fördert. Durch Absetzenlassen und Filtriren beseitigt man den Kalkerdeabsatz. Auch kann man dem Quellwasser soviel klares Kalkwasser zusetzen, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz von Kalkwasser nicht mehr getrübt wird. In diesem Falle scheidet sich beim Absetzenlassen alle kohlensaure Kalkerde ab und kann durch Filtration beseitigt werden. Enthält das Wasser Ammonsalze, so ist dieses empfehlungswerthe Verfahren nicht anwendbar. Um ammoniakhaltiges Wasser zur Destillation brauchbar zu machen, macht man ihm einen Zusatz von Alaun (circa $\frac{1}{1000}$). Enthält das Brunnenwasser Schwefelwasserstoff (bei schwefelsaurem Kalkerdegehalt des Wassers von faulender Holzumkleidung und solchen Brunnenröhren herührend), so muss es aufgeköcht und filtrirt werden.

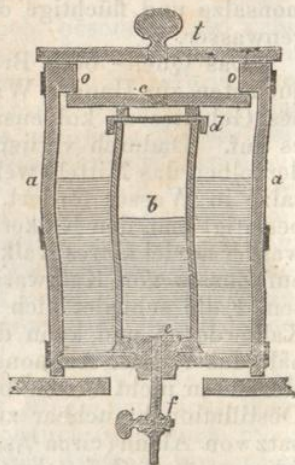
Enthält das Wasser Riechstoffe und Substanzen organischer Natur, so ist eine Filtration durch Kohle und Sand das beste Verfahren der Reinigung.

Andere Reinigungsverfahren, die in der Technik im Gebrauch, aber für das pharmaceutische Laboratorium nicht anwendbar sind, übergehe ich.

Je nach Beschaffenheit des Wassers, was filtrirt werden soll, wählt man eine der folgenden Filtrationsapparate. Für Wasser, das keine Riechtheile und keine färbende Substanzen enthält, genügt eine einfache Filtration durch Fliesspapier. Um aber für den stärkeren Verbrauch im Dispensirgeschäft stets frisches und filtrirtes Wasser zur Hand zu haben, ist es nöthig an einem kühlen Orte einen Filtrirapparat in Thätigkeit zu erhalten. Ein solcher ist z. B. in umstehender Abbildung vergegenwärtigt. Er steht auf einer Bank *p* und zu jeder Zeit kann man filtrirtes Wasser abzapfen, auch kann er 4–8 Wochen gebraucht werden, ehe er eine Reinigung erfordert. Die danebenstehende Abbildung ist eine Durchschnittszeichnung dieses Apparats. Er besteht aus einem eichenen Fasse, mit eisernen und lackirten Reifen belegt. In der Mitte seines Bodens ist ein Loch von 4–5 Centimeter Weite mit Schrauben-



Unbedeckter Wasserfiltrirapparat
¹/₁₂ Grösse des Durchmessers.

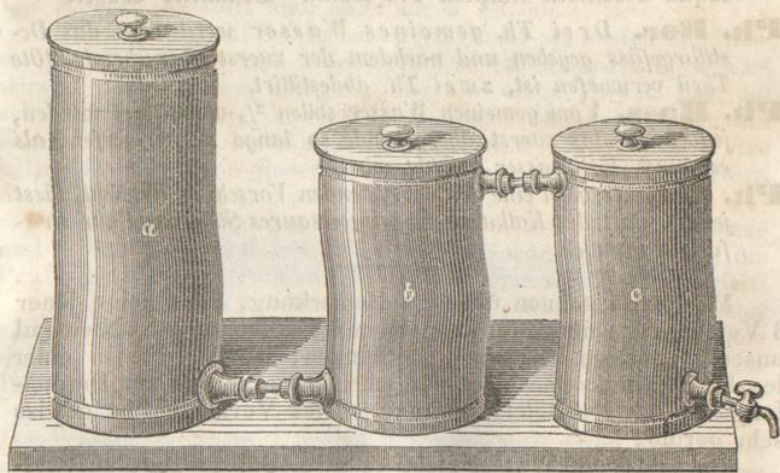


Der vorstehende Wasserfiltrir-
 apparat im Durchschnitt.

gewinde. Ueber dieses Loch wird nach dem Auflegen einer durchbohrten Filzscheibe ein unglasirter schwach gebrannter Thoncyliner *b* gestellt, dessen Boden eine Durchbohrung hat, die mit jenem Loche im Fassboden der Weite nach so korrespondirt, dass man einen etwas konischen Kork *e* (auch Gummistopfen) mit einer Durchbohrung von innerhalb des Cylinders einsetzen und durch Drehung einschrauben kann. In gleicher Weise wird von ausserhalb ein zinnerner Hahn *f* eingesetzt. Der Cylinder wird mit einer Scheibe Fliesspapier und dann mit einem übergreifenden thönernen Deckel *d* locker geschlossen. Um ihn fest stehend zu erhalten, wird darüber ein Holzkreuz *c* gelegt, das mit seinen 4 Enden unter 4 hervorragende Zapfen *o* der Fassdauben zu liegen kommt, und zwischen den Deckel des Thoncyliners und die Stäbe des Holzkreuzes schiebt man einige weiche Korkstücken, so dass der Druck auf den Deckel möglichst gelinde ist. Um den Cylinder schüttet man zuerst eine fingerbreit dicke Schicht gewaschenen Sandes, dann eine handbreithohe Schicht zerstoßener Holzkohlen, auf diese legt man eine Scheibe Fliesspapier oder Leinwand und auf das Fliesspapier wieder eine handbreithohe Sandschicht, und füllt dann das Fass soweit mit dem zu filtrirenden Wasser, dass das Niveau desselben bis an den Deckel

des Thoneylinders reicht. Das Wasser sickert filtrirend durch die Thonwand und sammelt sich im Cylinder *b* an, aus dem man es durch den Hahn *f* abzapft. Je nach dem Verbrauch des filtrirten Wassers wird 1—2mal des Tages nachgefüllt. Cylinder dieser Art fertigt jeder Töpfer aus dem Thone, aus welchem die Blumentöpfe gemacht werden, an, jedoch hat man ihn darauf aufmerksam zu machen, dass sie nur schwach gebrannt sein und ihre Wandstärken nach dem Brennen nicht über 1 Centimeter hinausgehen dürfen. Man lässt von diesen Cylindern 2—3 Stück anfertigen, weil der eine besser als der andere geräth, und auch ein Ersatz nöthig wird. Versagt ein Cylinder in Folge des längeren Gebrauchs den Dienst, so wird er herausgenommen, getrocknet und im Töpferofen wieder ausgeglüht. Enthält nämlich das Wasser schleimige organische Stoffe, so legen sich diese um den Cylinder in dicker Schicht und hindern nach einiger Zeit die Filtration. Das Fass wird mit einem Deckel *t* lose bedeckt, um das Hineinfallen des Staubes und der Insekten zu verhüten.

Enthält das Wasser Riechstoffe und färbende Substanzen, so muss man es durch stärkere Schichten von Kohle und Sand filtriren. Ein passender Apparat für diesen Zweck ist in beistehender Abbildung wiedergegeben. Er besteht aus drei steingutenen Töpfen *a*, *b*, *c*, von denen der erste *a* um $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ mal



Wasserfiltrirapparat.

grösser ist als der letzte *c*. Ersterer hat über seinem Boden einen Tubus. Die nach innen gehende Oeffnung des Tubus wird mit einem Bausch Asbest lose bedeckt, darüber eine Schicht reinen ausgewaschenen Sandes geschüttet, die Sandschicht dann mit einer Schicht groben Kohlenpulvers bedeckt, die bis fast zur Mitte des Topfes reicht. Ueber die Kohlenschicht wird

ein reines ausgewaschenes leinenes Tuch (oder eine Filzscheibe) gelegt und darüber noch eine mehr denn handhohe Schicht Sand gegeben. Mittelst des Tubus und eines Glasrohres steht der Topf *a* mit dem Topfe *b* in Kommunikation. Dieser Topf *b* ist in ganz derselben Art und Weise mit Sand und Kohle im Ganzen jedoch nur bis zur Hälfte seiner Höhe beschickt und die oberste Sandschicht noch mit einer Schicht Fließpapier und einer enganliegenden Filzscheibe bedeckt, welche mit einigen reinen Granitsteinen beschwert ist. Der Topf *b* kommuniziert mit einem leeren Topfe *c*, in welchem sich das filtrirte Wasser ansammelt. Wird der Topf *a* mit dem zu filtrirenden Wasser gefüllt, bis das Filtrat in den Topf *c* niederzurinnen beginnt, so füllt sich letzterer allmählig ungefähr zu $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$. Um ihn voll zu haben, müsste man also den Topf *a* noch 1 oder 2mal nachfüllen. Der Topf *c* hat über seinem Boden einen zinnernen Hahn zum Abzapfen des filtrirten Wassers. Es kommt nun ganz auf die Beschaffenheit des Wassers an, wie lange ein solcher Apparat bis zu einer neuen Beschickung mit Kohle und Sand brauchbar ist. Ein Zeitraum von mehr als 4 Wochen dürfte wohl kaum zu überschreiten sein.

Aqua destillata.

Aqua destillata simplex *Ph. Hann.* Destillirtes Wasser.

Ph. Bor. Drei Th. gemeines Wasser werden in das Destillirgefäß gegeben und nachdem der zuerst übergehende 20te Theil verworfen ist, zwei Th. abdestillirt.

Ph. Hass. Vom gemeinen Wasser sollen $\frac{2}{3}$ abdestillirt werden, jedoch ist das zuerst übergehende so lange zu verwerfen, als es durch Kalkwasser getrübt wird.

Ph. Hann. giebt eine der vorstehenden Vorschrift ähnliche, lässt jedoch statt des Kalkwassers salpetersaures Silberoxyd zur Prüfung anwenden.

Man wird staunen über die Bemerkung, dass keine jener 3 Vorschriften eine gute zu nennen ist, doch mag es Niemand unserer heutigen Pharmacie verdenken, wenn diese in einer legalen Pharmacopöe eine ausreichende Vorschrift zur Darstellung der *Aqua destillata* verlangt. Dies Verlangen ist gewiss sehr gering!

Im gemeinen Wasser giebt es zwei Substanzen, auf welche bei der Destillation besonders Rücksicht zu nehmen ist. Dieselben sind Kohlensäure und kohlen-saures Ammon. Erstere ist sehr flüchtig und entweicht in den ersten Momenten des Aufkochens des Wassers. Nachdem der 20ste Theil überdestillirt ist, dürfte das folgende Wasser kaum Kohlensäurehaltig sein. Die andere Substanz, das kohlen-saure Ammon kommt zwar seltener im gemeinen Wasser vor, doch kann sie

eben in fünf Fällen recht gut zweimal vorhanden sein. Es verdampft mit dem Wasser nur allmählig und nachdem $\frac{1}{3}$ des Wassers überdestillirt ist, kann das darauf folgende Wasser kohlessaures Ammon enthalten. Für diesen Fall reicht also die Vorschrift der *Ph. Bor.* gar nicht aus. Die von einigen Chemikern gemachte Angabe, dass das kohlessaure Ammon des Wassers bald mit dem anfänglichen Destillate übergehe, ist eine falsche.

Behufs Darstellung des destillirten Wassers verfährt man folgender Maassen. Man füllt die Destillirblase mit Wasser zu $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ ihres Raumes an, beginnt nach Zusammensetzung des Apparates die Destillation und prüft das zuerst Ueberdestillirende mit etwas Quecksilberchloridlösung. Erfolgt eine weisse Trübung, so hat man auch die Gewissheit von der Gegenwart des kohlessauren Ammons. Man öffnet dann den Tubus der Blase und schüttet auf 1000 Th. Wasser ungefähr 1 Th. Alaun hinein. Die Schwefelsäure der schwefelsauren Thonerde des Alauns bindet das Ammoniak und es bildet sich schwefelsaures Ammon, das in den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Das weiter hinübergehende Wasser wird nun öfter mit einigen Tropfen Bleiessig oder mit Kalkwasser geprüft, bis diese Reagentien aufhören darin eine Trübung hervorzubringen. Was dann destillirt, ist als reines Wasser zu betrachten. Von 3 Theilen Wasser destillirt man ungefähr 2 Th. ab.

Die Prüfung auf Kohlensäure geschieht am besten mit Bleiessig. *Ph. Hann.* will salpetersaures Silberoxyd angewendet wissen. Was dieses Reagens hier für einen Zweck hat, ist schwer zu errathen, da sich seine Empfindlichkeit weder auf Kohlensäure noch auf Ammoniak erstreckt. Möglicher Weise haben die Verfasser dieser Pharmakopöe von der Fabel gehört, dass Chlormagnesium, auch ein bisweiliger Begleiter des gemeinen Wassers, in der Kochhitze des Wassers sich zersetze und Chlorwasserstoff frei lasse und sie ordneten desshalb die Prüfung auf diesen Stoff an. In der That eine fabelhafte Sorgfalt!

Eigenschaften des destillirten Wassers. Dieses ist eine völlig klare, geruch-, geschmack- und farblose neutrale Flüssigkeit, welche ohne einen Rückstand zu hinterlassen sich verflüchtigen lässt.

Verunreinigungen und deren Auffindung. Hinterlässt das Wasser in einem Uhrgläschen verdampft einen Rückstand, so enthält es auch fixe Bestandtheile. Eine Trübung beim Vermischen mit Bleiessig zeigt Kohlensäure und eine Trübung beim Vermischen mit einer Lösung des Quecksilberchlorids zeigt Ammoniak an. Metallische Verunreinigungen werden durch Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium entdeckt. Enthält das Wasser organische Unreinigkeiten, so nimmt es, mit salpetersaurer Silberoxydlösung versetzt, im Tageslichte eine röthliche, nach und nach ins Violette übergehende Farbe an.

Oder man versetzt das Wasser mit einigen Tropfen einer stark verdünnten wässrigen Lösung des übermangansäuren Kalis. Eine Entfärbung darf nicht eintreten.

Aqua Florum Aurantii.

Aqua Florum Aurantii. Aqua Aurantiorum florum *Ph. Hann.*
Aqua Florum Naphae. Aqua Naphae. Pomeranzenblüthenwasser.
Orangenwasser.

Ph. Bor. Das käufliche dreifache Pomeranzenblüthenwasser ist mit zwei Th. destillirtem Wasser zu verdünnen.

Ph. Hann. Zwei Th. frische Pomeranzenblüthen oder drei Th. mit Kochsalz eingemachte werden mit der genügenden Menge Wasser (20 Th.) übergossen und zehn Theile davon abdestillirt.

Auch das käufliche dreifache Wasser mit zwei Theilen destill. Wasser verdünnt ist zulässig, wenn es farblos und frei von Metallen ist.

Ph. Hass. giebt eine ähnliche Vorschrift wie *Ph. Hann.*, lässt aber nur $\frac{1}{3}$ so grosses Destillat gewinnen und dieses dreifache Wasser zum medicinischen Gebrauch mit zwei Th. destill. Wasser verdünnen. Behufs der Destillation aus den mit Salz eingemachten Blüthen soll diesen $\frac{1}{36}$ Pottasche zugesetzt werden.

Im südlichen Europa, besonders im südlichen Frankreich und in Italien, wird das konc. Pomeranzenblüthenwasser durch Destillation bereitet und in den Handel gebracht. Von den Handelssorten unterscheidet man gemeinlich ein doppeltes Orangenwasser (*double*), ein dreifaches (*triple*) und ein vierfaches (*quadruple*). Ersteres wird für den Arzneigebrauch mit gleichviel, das zweite mit der doppelten Menge Wasser verdünnt. Im unverdorbenen Zustande hat das Wasser des Handels den äusserst angenehmen Geruch der Pomeranzenblüthen. Aber auch ein sogenanntes künstliches Produkt findet man dem destillirten Orangenwasser untergeschoben. Es soll dadurch erzeugt werden, dass man Pomeranzenblüthenöl mit weisser Magnesia vermischt, unter Wasser schüttet, damit umschüttelt, dann die Mischung absetzen lässt und filtrirt oder dekantirt. Das Wasser des Handels ist oft durch das längere Lagern in den Speichern der Droguisten schleimig oder es enthält schleimige durch Schütteln kaum zu zertheilende Flocken oder es reagirt sauer. Durch Schütteln mit etwas gebrannter Magnesia, Filtration und eine Rektifikation kann man es dann wieder verbessern. Ein schwacher fauliger Geruch verschwindet, wenn man es einige Tage in einem offenen Gefässe der Luft aussetzt. Da das Orangenblüthenwasser zum Theil in kupfernen und weissblechenen Flaschen in den Handel gebracht wird und die

Kühlröhren der Destillationsapparate, in denen es bereitet wird, mitunter aus Blei bestehen, so hat man darin Kupfer, Eisen und Blei als Verunreinigungen gefunden.

Die *Ph. Hann.* und *Hass.* geben Vorschriften zur Darstellung des Orangenwassers in den pharmaceutischen Laboratorien. Diese kann natürlich nur von Demjenigen ausgeführt werden, welcher Orangerieen in der Nähe hat oder welchem eingesalzene Blüten (s. unter *Flor. Aurant.*) zu Gebote stehen. Die meisten Apotheker beziehen das Wasser durch den Handel. Das gute käufliche Wasser hat auch, was das Parfüm betrifft, stets einen Vorzug vor dem im nördlichen Deutschland dargestellten, denn die südlichere Sonne braut einmal feinere Gerüche in den Gewächsblüthen. Zur Darstellung des Orangenblüthenwassers muss man nothwendig ein abgekochtes oder destillirtes Wasser verwenden. Mit gewöhnlichem Brunnenwasser erhält man ein Destillat, das leicht schleimig wird und verdirbt. Aus dieser Notiz ergiebt sich die Richtigkeit der Ansicht, dass die Pomeranzenblüthen in kochendes Wasser gegeben, ein haltbareres Wasser liefern. Vortheilhaft ist es immer, das konc. Wasser nach Vorschrift der *Ph. Hass.* darzustellen, weil es viel haltbarer ist als das verdünnte. Die Gewinnung des konc. Wassers bietet keine Schwierigkeit, weil das riechende Aethereum der Blüten sehr flüchtig ist und fast schon von den zuerst übergehenden $\frac{3}{4}$ des Destillats aufgenommen wird. Das 4fache Wasser, welches aus Frankreich in den Handel kommt, ist das Destillat aus gleichviel frischer Blüten. Der Zusatz des kohlensauren Kalis zu den mit Salz eingemachten Blüten geschieht, um die etwa darin gebildeten Säuren und Schleime zu binden und für das Destillat indifferent zu machen. Ein Zusatz von halb soviel Kalkwasser, als eingemachte Blüten genommen werden, ist noch weit zweckmässiger, vorausgesetzt, dass das Aufgusswasser keine Ammonsalze enthält. Bei Verwendung von Kalkwasser bleibt das Destillat von Kohlensäure frei.

Durch Auflösen und Schütteln des Pomeranzenblüthenöls, *Ol. Neroli*, in erwärmtem destill. Wasser und Filtration erhält man ein Wasser, welches dem destillirten an Feinheit und Lieblichkeit des Geruches nicht gleich kommt. Zu nicht medicinischem Gebrauche genügt eine Mischung von 1 Tropfen *Ol. Neroli* und 18 bis 20 Unz. Wasser oder noch besser, ein Destillat von 30 Unzen aus 2 Tropfen Oel und 36 Unz. destill. Wasser.

Prüfung. Das echte 3 oder 4fache Pomeranzenblüthenwasser des Handels ist klar und soll durch zugetropfelte konc. Salpetersäure oder Schwefelsäure eine rosenrothe Färbung annehmen. Diese Probe ist nach meiner Erfahrung sehr unsicher. Eine ebenso unsichere Probe, um das destillirte Wasser von einem durch Mischung mit Oel parfümirten zu unterscheiden,

ist das Mischen mit Aetzammonflüssigkeit. Das destillirte Wasser soll dadurch eine gelbgrünliche Färbung, das gemischte eine nur unbedeutende gelbliche Färbung, die zuweilen auch nicht eintritt, annehmen. Der Unterschied zwischen destillirtem Wasser und gemischtem kann nur durch den Geruch gefunden werden. Durch Schwefelwasserstoffwasser, Blutlaugensalz und Tanninlösung darf das Wasser nicht gefärbt oder getrübt werden, widrigenfalls es Kupfer, Blei, Eisen u. dgl. m. enthält. Der Werth des Orangenblüthenwassers liegt allein im Wohlgeruch.

Aqua Foeniculi.

Aqua Foeniculi. Fenchelwasser.

Ph. Bor., Hass. Das Destillat von dreissig Th. aus einem Th. zerstoßener Fenchel Früchte und der genügenden Menge Wasser.

Ph. Hann. Zwanzig Th. Destillat aus einem Th. Fenchelsamen und dreissig Th. Wasser.

Das Fenchelwasser ist ein haltbares Wasser. Früher pflegten die Pharmakopöen über 1 Th. der Fenchel Früchte 20 Th. Wasser abziehen zu lassen, weil aber beim Stehen des Destillats sich eine übermässige Menge flüchtiges Oel stets abschied, so ist es lobenswerth, dass Ph. Bor. und Hass. das Destillat bis auf 30 Th. vermehrt haben.

Beim längeren Stehen des filtrirten Fenchelwassers an einem kühlen Orte scheidet sich stets etwas des darin gelösten Fenchelöls in krystallinischen Schuppen aus, die sich theils am Grunde, theils an der Oberfläche des Wassers ansammeln. Dieses Oel soll nicht durch Koliren abgesondert werden, sondern es wird das Wasser durch Hinstellen an einen warmen Ort auf 40–50° C. erwärmt und das ausgeschiedene Oel durch Schütteln wieder darunter gemischt. An einem kalten Orte scheidet fast das ganze Oel aus und nach dem Filtriren erhält man ein kaum schmeckendes und riechendes Wasser.

Aqua Goulardi.

Aqua vegeto-mineralis Goulardi. Goulard'sches Wasser.

Ph. Hass. Eine Mischung aus einem Th. Bleiessig, vierundzwanzig Th. gemeinem Wasser und einem Th. rectificirtem Weingeist. Ist weiss und trübe.

Ph. Hann. Eine Mischung aus einem Th. Bleiessig, achtundvierzig Th. destillirtem Wasser und zwei Th. rectific. Weingeist.

Besser ist diese Mischung behufs der Dispensation frisch zu machen. Aufbewahrt bildet sie einen Bodensatz von kohlen-saurem Bleioxyd, wesshalb man sie vor dem Dispensiren gut umschütteln soll. Die Vorschrift der *Ph. Hann.* ist die ältere und gebräuchlichere. Anwendung wie bei *Aqua Plumbi*.

Aqua Lauro-Cerasi.

Aqua Lauro-Ceräsi. Kirschlorbeerwasser.

Ph. Hass. *Sechsunddreissig Unz. frische Kirschlorbeerblätter werden klein geschnitten, in einem steinernen Mörser mit einem hölzernen Pistill grob zerstoßen und in einer gläsernen Retorte mit zwei Unz. höchstrectif. Weingeist und zweiundsiebenzig Unz. gemeinem Wasser übergossen. Nach Anfügung einer Vorlage und nach gehöriger Digestion werden bei gelindem Feuer sechsunddreissig Unz. abdestillirt. Das Destillat wird durch Fliesspapier filtrirt. Es ist wenig milchig und durchscheinend.*

Das Kirschlorbeerwasser gleicht hinsichtlich seiner physischen und chemischen Beschaffenheit beinahe völlig dem Bittermandelwasser, wesshalb ich auf den Artikel *Aqua Amygdalarum amararum* verweise. Das Destillat aus den frischen Kirschlorbeerblättern ist in seinem Gehalte an ätherischem Oel und Cyanwasserstoff nicht konstant. Der Werth der Kirschlorbeerblätter steht gleichfalls wie der der bitteren Mandeln mit Klima Boden Witterung Einsammlungszeit in gewisser Beziehung. Die Blätter müssen im Juli oder August gesammelt werden, in welcher Zeit sie sich im kräftigsten Zustande befinden. In den frischen Blättern präexistiren in nur geringer Menge flüchtiges Oel und Cyanwasserstoff, aber sie enthalten einen dem Amygdalin ähnlichen Stoff, welcher beim Zerquetschen der Blätter mit dem Eiweissstoff des Sattes in Berührung in flüchtiges Oel und Cyanwasserstoff zerfällt. Die trocknen Blätter, welche unverändert den amygdalinähnlichen Stoff enthalten, liefern ein sehr schwaches, nur wenig Cyanwasserstoff und äusserst wenig ätherisches Oel enthaltendes Destillat, digerirt man sie aber zerschnitten einige Stunden bei einer Temperatur von 40 bis 50° mit dünner Süssmandelmilch, so hat das Destillat daraus ziemliche Aehnlichkeit mit dem Destillate aus frischen Blättern.

Die frischen Blätter werden, nachdem sie abgepflückt sind, sogleich gewogen, in einem trocknen blanken Messing- oder Steinmörser zerquetscht oder klein geschnitten und in die reine Destillirblase, welche Wasser und Weingeist enthält, geschüttet. Aus einer Retorte ist die Destillation weniger angenehm. Nachdem Helm, Kühlröhre und Vorlage angepasst worden, erhitzt man die Blase nur allmählig, so dass 1 bis 2 Stunden hindurch

ihr Inhalt bis zu 40 bis 50° Grad erwärmt ist. Hierauf wird die Destillation in Gang gebracht.

Soll das Kirschlorbeerwasser im Gehalte an Cyanwasserstoff dem Bittermandelwasser einigermaßen entsprechen, so darf das Destillat aus 6 Th. frischer Blätter auch nur 5 Th. betragen und man mischt demselben noch soviel destillirtes Wasser hinzu bis sich ungefähr ein Cyanwasserstoffgehalt von 0,13—0,139 Proc. herausstellt. Die *Ph. Hass.* giebt über diesen Gehalt keine Notizen.

Das Kirschlorbeerwasser ist ein sehr überflüssiges Präparat, welches durch *Aqua Amygdalarum amararum* völlig ersetzt wird. *Ph. Hass.* gewährt auch bei einem Mangel von frischen Kirschlorbeerblättern die Unterschiebung des Bittermandelwassers.

Das Kirschlorbeerwasser soll sich durch die blaue oder bläuliche Färbung kennzeichnen, die entsteht, wenn man es mit einer verdünnten weingeistigen Guajakharzlösung versetzt, während das Bittermandelwasser dadurch nur milchig wird.

Aqua Melissae.

Aqua Melissae. Melissenwasser.

Ph. Hass. Zehn Th. Destillat von einem Th. trockenem Melissenkraut und der genügenden Menge Wasser.

Ph. Hann. Sieben Th. Destillat aus einem Th. trockenem Melissenkraut und zwölf Th. Wasser.

Ein klares Wasser, was besser durch Mischung von 1 Tropfen Melissenöl mit 4 Unz. lauwarmem destill. Wasser oder durch Verdünnen des concentrirten Melissenwassers darzustellen ist.

Aqua Melissae concentrata.

Aqua Melissae concentrata. Concentrirtes (zwölffaches) Melissenwasser.

Ph. Hann. Zehn Th. frisches Melissenkraut wird mit 50 Th. Quellwasser übergossen und davon abdestillirt, so lange ein wohlriechendes Wasser übergeht. Das Destillat wird mit einem Th. höchstrectif. Weingeist versetzt und über zehn Th. frischen Melissenkrautes rectificirt, bis das Destillat zehn Th. beträgt.

1 Th. des Destillats mit 11 Th. destillirtem Wasser gemischt giebt zum Zweck der Dispensation die Aqua Melissae.

Aqua Menthae crispae.

Krauseminzwasser.

Ph. Hass. Achtundvierzig Th. Destillat aus fünf Th. des trocknen Krauseminzkrautes und der genügenden Menge Wasser.

Ph. Hann. Sieben Th. Destillat aus einem Th. trockenem Krauseminzkraut und zwölf Th. Wasser. Ziemlich klares Wasser.

Aqua Menthae piperitae.

Aqua Menthae piperitae. Pfefferminzwasser.

Ph. Bor., Hann. Sieben Th. Destillat aus einem Th. trockner Pfefferminzblätter und der hinreichenden Menge Wasser.

Ph. Hass. Wird wie Aqua Menthae crispae aus Pfefferminzkraut bereitet. Klares Wasser.

Aqua Menthae piperitae spirituosa.

Aqua Menthae piperitae vinosa. Spirituöses oder weingeistiges Pfefferminzwasser.

Ph. Bor., Hann. Sechs Th. Destillat aus einem Th. trockner Pfefferminzblätter, anderthalb Th. rektif. Weingeist und der genügenden Menge (12 Th.) Wasser. Etwas trübes Wasser.

Aqua ophthalmica Conradi.

Aqua ophthalmica Conradi.

Ph. Hann. Ein Gran Aetzsublimat wird in sechs Unz. Rosenwasser gelöst und dann mit zwei Skrupl. safranhaltiger Opiumtinktur gemischt. Eine gelbe wenig trübe Flüssigkeit.

Aqua ophthalmica foeniculata.

Aqua ophthalmica foeniculata. (Nomershausen'sches Augenwasser).

Ph. Hann. Eine Mischung aus einem Th. Tinctura Foeniculi (composita) und sechs Th. destill. Wasser. Eine grünlich weisse milchige Flüssigkeit.

Aqua Opii.

Aqua Opii. Opiumwasser.

Ph. Hass., Hann. *Opium wird in Scheiben geschnitten getrocknet, ein Th. davon mit zwölf Th. Wasser in einer Retorte übergossen und davon sechs Th. abdestillirt.*

Dieses unschuldige Wasser, dessen medicinischer Werth von Vielen, und vielleicht auch nicht mit Unrecht, bezweifelt wird, enthält eine äusserst geringe Menge eines ätherischen Stoffes (Oels), welcher den Geruch des Opiums bedingt. Das Wasser riecht daher schwach nach Opium. Bei der Bereitung hat man nur darauf zu achten, dass der Rückstand nicht anbrenne, was so leicht nicht geschieht, wenn man die Destillation aus gläsernen Gefässen im Sandbade vornimmt. Der Destillationsrückstand kann zur Bereitung des Morphins verwendet werden.

Das Destillat, welches klar ist und einen schwachen Opiumgeruch besitzt, verdirbt unter Abscheidung von Schleimflocken, wenn es vor Zutritt der atmosphärischen Luft nicht bewahrt wird. Deshalb füllt man damit kleine starke Flaschen bis unter den Pfropfen an, und bewahrt es an einem dunklen Orte. Es hält sich so Jahre lang, besonders wenn statt des gemeinen Wassers destillirtes Wasser zur Destillation genommen wird. Das Opiumwasser wird zu Augenwässern gebraucht.

Aqua Petroselini.

Aqua Petroselini. Petersilienwasser.

Ph. Hass. *Sechzehn Th. Destillat aus einem Th. trockenem Petersiliensamen und der genügenden Menge Wasser.*

Ph. Hann. *Zwanzig Th. Destillat aus einem Th. trockenem Petersiliensamen und 30 Th. Wasser.*

Das frisch destillirte Petersilienwasser ist dem Fenchelwasser in seinem Verhalten ähnlich. Anfangs ist es milchig trübe. Beim Stehen, besonders an einem kühlen Orte, wird es klar unter Abscheidung des Stearoptens seines flüchtigen Oelgehalts in nadelförmigen Krystallen. In diesem Zustande filtrirt ist es von sehr schwachem Geruch und Geschmack. Man darf daher ein solches Wasser nicht filtriren, sondern erwärmt es bis auf 40–50° und mischt durch kräftiges Schütteln das ausgeschiedene Oel wiederum mit dem Wasser. Das Petersilienwasser wird als Diureticum und Carminativum in Gaben von 1–3 Unz. gegeben.

Aqua phagedaenica.

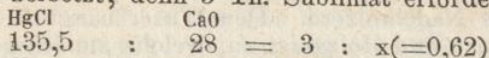
Aqua phagedaenica. Alttschadenwasser.

Ph. Hann., Hass. Drei (3) Gran Aetzsublimat werden in einem porcellanen Mörser zerrieben und mit zwei Unz. (960 Gran) Kalkwasser gemischt.

Ph. Hass. lässt diese Mischung *ex tempore* darstellen, **Ph. Hann.** aufbewahren, letztere spricht sogar vom Auflösen des Salzes in dem Wasser.

Schüttet man den Aetzsublimat oder das Quecksilberchlorid zerrieben in die Flasche, darauf das Kalkwasser, so genügt schon ein einfaches Umschütteln.

Wenn man 3 Th. Sublimat mit 960 Th. Kalkwasser, welche ungefähr 1,4 Th. Kalkerde enthalten, vermischt, so wird es vollständig zersetzt, denn 3 Th. Sublimat erfordern



nicht volle zwei drittel Th. Kalkerde. Die Kalkerde (Calciumoxyd) giebt ihren Sauerstoff an das Quecksilber, welches als Quecksilberoxyd unlöslich ausgeschieden wird, und das Chlor tritt mit dem Calcium zusammen, zu Chlorcalcium, einer sehr löslichen Verbindung. Das phagedänische Wasser enthält also hauptsächlich Quecksilberoxyd ungelöst, etwas Chlorcalcium und freie Kalkerde gelöst. Der Niederschlag hat eine gelbe Farbe. Die von dem phagedänischen Wasser abfiltrirte Flüssigkeit enthält stets Spuren von Quecksilber, wahrscheinlich als eine Doppelsalzverbindung des Quecksilberchlorids mit Chlorcalcium.

Da das phagedänische Wasser noch unzersetztes Kalkwasser enthält, so muss es in gut verstopften Gefässen aufbewahrt werden. Nach längerer Zeit der Aufbewahrung setzt sich das Quecksilberoxyd als eine dichtere Schicht am Boden des Gefässes ab und nur durch starkes Schütteln lässt es sich in flockiger Form in dem Wasser zertheilen, während der Niederschlag im frischbereiteten leichter aufrührbar und äusserst fein ist, was auch dem Arzt erwünschter sein dürfte. Besser ist es, wie **Ph. Hass.** vorschreibt, dieses Wasser stets frisch zu bereiten, wenn es dispensirt werden soll. Werden aber alsdann Opium oder noch andere Stoffe, welche schleimige oder gumöse Bestandtheile enthalten, zugesetzt, so hüte man sich diese weder zuerst mit dem Sublimat noch mit dem Kalkwasser zu mischen, weil in diesen Fällen gewöhnlich kein gelber oder rother, sondern ein anders gerärbter oder auch gar kein Niederschlag entsteht. Man mischt vielmehr zuerst die *Aqua phagedaenica* und macht alsdann die Zusätze.

Das phagedänische Wasser ist kein Handverkaufsartikel, doch kann es an zuverlässige Personen in kleinen Portionen

abgegeben werden. Es wird zur Heilung syphilitischer Geschwüre, alter Geschwüre und Wunden, zum Einspritzen in Fistelgeschwüre, gegen Ungeziefer gebraucht.

Aqua picea.

Aqua picēa. Theerwasser.

Ph. Hann. *Ein (1) Th. Holztheer (Pix liquida) wird mit zwölf (12) Th. destill. Wasser gemischt und unter öfterem Umrühren mehrere Tage stehen gelassen. Dann wird die Flüssigkeit klar abgossen und aufbewahrt.*

Die quantitativen Bestandtheile des Theerwassers sind nicht immer gleich, weil auch die des käuflichen Theers je nach den Holzsorten, aus denen er bereitet ist, ungemein variiren. So ist z. B. der Buchen- und Birkentheer bedeutend kreosothaltiger als der aus Nadelhölzern. Dem Theer hängt mehr oder weniger Essigsäure und Holzgeist an, welche zunächst an das Wasser, womit er geschüttelt wird, übergehen. Ausser Kreosot, Essigsäure und Holzgeist nimmt das Wasser noch einige andere Stoffe, besonders auch Pikamar (Theerbitter) auf.

Das Theerwasser ist klar gelblich, hat den empyreumatischen Geruch und Geschmack des Theers, reagirt sauer und verdirbt bei schlechter Aufbewahrung leicht. Es muss in ganz gefüllten und dicht verkorkten Flaschen an einem kühlen und dunklen Orte bewahrt werden.

Das Theerwasser wird bei chronischen Katarrhen der Urogenital- und Respirationsorgane zu 2–6 Unzen gegeben, auch in die Harnblase gespritzt. Ferner hat man es als Waschmittel gegen chronische Hautkrankheiten angewendet.

Aqua Plumbi.

Aqua plumbīca. Aqua saturnīna.

Ph. Bor., Hass., Hann. *Eine Mischung aus einem (1) Th. Bleiessig mit achtundvierzig (48) Th. destill. Wasser. Eine weisslich trübe Flüssigkeit, die vor dem Dispensiren umgeschüttelt werden muss.*

Ist das destillirte Wasser rein und von Kohlensäuregas frei, so ist seine Mischung mit dem Bleiessig anfangs klar oder doch nur schwach opalisirend, nach und nach aber, besonders beim Zutritt der Luft, wird sie trübe unter Ausscheiden von basisch kohlen-saurem Bleioxyd. Hat sich ein geringer Bodensatz gebildet, so muss er vor dem Dispensiren aufgeschüttelt werden.

Das Bleiwasser wird in Glasflaschen (mit Korkstopfen) aufbewahrt und in geringer Quantität vorrätig gehalten.

Aqua regia.

Aqua Regia. Acidum chloro-nitricum. Acidum hydrochlōro-nitricum. Aqua Regis. Königswasser. Goldscheidewasser. Salpetersalzsäure.

Ph. Hass. Eine Mischung von einem Th. reiner Salpetersäure mit drei Th. reiner Chlorwasserstoffsäure. Die Mischung soll in einem gläsernen Kolben ex tempore geschehen.

Die Mischung jener beiden Säuren kann auch in jedem anderen Glasgefäße, nicht nur in einem Kolben, ausgeführt werden. Sie färbt sich nach und nach gelb, indem ein Theil des Sauerstoffs der Salpetersäure den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser oxydirt, Chlor frei wird und sich Untersalpetersäure und salpetrige Säure bilden. Einige Chemiker nehmen an, dass das Chlor mit diesen Oxydationsstufen des Stickstoffs in der Art Verbindungen eingehe, dass jedes Aeq. Sauerstoff, welches mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs Wasser bildet, durch ein Aeq. Chlor ersetzt werde, dass also NO^3Cl^2 statt NO^5 , und NO^3Cl statt NO^5 im Königswasser enthalten seien.

Das Königswasser, welches wegen seiner Fähigkeit das Gold, den König der Metalle, aufzulösen seinen Namen erhalten hat, löst alle die Körper auf, welche mit Chlor lösliche Verbindungen bilden, z. B. Gold, Platin, Quecksilberchlorür, viele Schwefelmetalle. Der Gehalt an freiem Chlor bedingt überhaupt seine Auflösungs-thätigkeit.

Aqua Reginae Hungariae.

Aqua Reginae Hungariae. Ungarisches Wasser.

Ph. Hann. Rosmarinkraut vier Unz., Salbeikraut vier Drachm., Ingwer vier Skrupl. werden zerschnitten und in rektif. Weingeist zwölf Unz., Wasser vier Unz. 24 Stunden macerirt, dann elf Unz. abdestillirt. Eine trübe, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Aqua Rosarum.

Aqua Rosarum. Rosenwasser.

Ph. Bor. Zehn Th. Destillat aus zwei Th. frischer Rosenblumenblätter oder drei Th. mit Kochsalz eingemachter und der genügenden Menge Wasser.

Ph. Hann. giebt dieselbe Vorschrift, doch lässt sie auch eine durch Schütteln bewirkte und filtrirte Mischung aus einem Tropfen Rosenöl und sechs Unz. destill. Wasser zu.

Ph. Hass. Zwanzig Pfunde Destillat aus vier Pfd. fri-

schen Rosenblumenblättern (od. 6 Th. mit Kochsalz eingemachten), funfzehn Tropfen Rosenöl und der genügenden Menge Wasser.

Das Rosenwasser ist in den Küstenländern des mittelländischen Meeres ein bedeutender Handelsartikel. Das Destillat aus den frischen Rosenblumenblättern mit den Kelchen soll noch einen weit angenehmeren Geruch besitzen. Das frische Destillat hat nur einen schwachen Geruch, der sogar oft nicht angenehm genannt werden kann (Blasengeruch). Lässt man es einige Tage in einem offenen Gefässe stehen, so wird der Geruch zunehmend stärker und angenehmer rosenartig. An einem kühlen Orte scheidet sich das Rosenölstearopten auf der Oberfläche ab. In zum Theil nur angefüllten Gefässen, besonders aber in dumpfigen Kellern und bei mangelhaftem Luftzutritt unterliegt es einer fauligen Gährung, schleimige mehr oder weniger gefärbte Stoffe absetzend und selbst einen fauligen oder modrigen Geruch annehmend. Der Gehalt an ätherischem Rosenöl wird dadurch kaum beeinträchtigt, denn setzt man das übelriechende Rosenwasser in flachen Schalen der Luft aus, so nimmt es bald wieder den normalen Geruch an. Empfehlenswerth ist die von einigen Pharmaceuten empfohlene Bereitungsart, nach welcher 10 Tropfen eines guten Rosenöls auf Zucker oder Fliesspapier getropft in die Destillirblase, welche ungefähr 16 bis 18 Pfd. Wasser enthält, gethan und davon 120 Unz. abdestillirt werden. Es giebt aber auch eine einfache kolirte Mischung aus 1 Tropfen Oel und 12 Unz. destill. Wasser, welches bis zu 50° erwärmt ist, ein sehr angenehm riechendes Präparat. Das Mischungsverhältniss der *Ph. Hass.* ist eine Verschwendung an Rosenöl. Auch das durch Mischung hergestellte Wasser unterliegt bei sorgloser Aufbewahrung dem Verderben. Es soll klar sein.

Das Rosenwasser findet in der Medicin nur äusserlich, in Augenwässern, zu kosmetischen Waschungen etc. Anwendung. Mitunter wird es als Parfüm zu Backwerk benutzt.

Aqua Rubi Idaei.

Himbeerwasser.

Ph. Bor. Sechzehn Th. Destillat aus sechsundneunzig Th. frisch abgepresster und zerriebener Himbeerkuchen, einem Th. Pottasche und der genügenden Menge Wasser.

Für die Dispensation wird ein Th. des Destillats mit sieben Th. destillirtem Wasser gemischt.

Ph. Hass. Drei Th. Destillat aus zwei Th. frischen Himbeerfrüchten, welche zerrieben und alsbald gelind ausgepresst sind, und der genügenden Menge Wasser.

Ph. Hann. Zehn Th. Destillat aus zehn Th. frisch ausge-

pressten Himbeeren oder funfzehn Th. ausgepressten und mit Salz eingemachten Himbeeren und zwanzig Th. Wasser.

Ph. Bor. editio VI hatte dieses Wasser als obsolet beseitigt, *editio VII* hat es wieder aufgenommen, so dass man vermuthen darf, eine Pharmakopöe, die soviel und auch manches gute Arzneimittel über Bord geworfen hat, könne in dem Himbeerwasser neuerdings viel des Wirksamen gefunden haben. Davon ist jedoch nichts in die Welt gekommen, also war es vielleicht ein oder der andere ihrer Verfasser, dessen Neigung für dieses angenehme Mixturenvehikel siegte und der die Reception desselben durchsetzte. Auch über das Schicksal der Medikamente entscheidet persönliche Gunst.

Nicht allein aus dem frischen Pressrückstande, welchen man bei der Bereitung des Himbeersaftes gewinnt, sondern auch aus dem an der Luft getrockneten Rückstande, welcher sich Jahre lang aufbewahren lässt, kann man ein vortreffliches wohlriechendes Destillat gewinnen. *Ph. Hann.* lässt das Himbeerwasser aus dem mit Salz eingemachten Pressrückstande bereiten. Da der letztere verschiedene Säuren und auch die flüchtige Essigsäure enthält, wird ein Zusatz von Pottasche vorgeschrieben, um sie zu binden, damit sie nicht in das Destillat übergehen und dieses zum Verderben geneigter machen. Das Destillat enthält daher auch viel Kohlensäure. Einige Pharmaceuten verwerfen das zuerst übergehende kohlensäurehaltige Wasser, andere sättigen die Säure des Rückstandes richtiger mit Kalkhydrat. Ein Ueberschuss hiervon würde den Wohlgeruch des Destillats verringern. Man muss daher gerade soviel Kalkhydrat darunter rühren, dass man eine schwache merkliche alkalische Reaktion erhält. Ohne die vorherige Abstumpfung der Säure erhält man ein Destillat von geringer Haltbarkeit. Selbst die frischen Himbeeren vertragen einen alkalischen Zusatz. Hiernach sind die Vorschriften der *Ph. Hass.* und *Hann.* wenig der Praxis entsprechend.

Die Vorschrift der *Ph. Bor.*, die die Darstellung eines 8fachen Wassers bezweckt, finde ich empfehlenswerth. In gefüllten und verpichteten Glasflaschen hält es sich Jahre lang. Hat es Schleim abgesetzt, welchem mitunter sogar kleine schwärzliche Pilze beigemischt sind, so ist es nicht immer verdorben und das durch Filtration wieder klar gemachte Wasser besitzt einen sehr angenehmen Geruch.

Einen medicinischen Werth hat das Himbeerwasser nicht. Häufig wird es statt des als Diureticum gebrauchten Brombeerwassers im Handverkauf dispensirt.

Aqua Rutae.

Rautenwasser.

Ph. Hann. Eine durch Schütteln bewirkte und dann filtrirte Mischung aus einem Tropfen Rautenöl (*Ol. Rutae*) und vier Unz. destill. Wasser. Wird *ex tempore* bereitet.

Aqua Salviae.

Aqua *Salviae*. Salbeiwasser.

Ph. Hann. Wird aus Salbeiöl wie Aqua *Rutae* bereitet.

Ph. Hass. Wird aus trockenem Salbeikraute wie Aqua *Chamomillae* bereitet. Es soll klar sein.

Aqua Sambuci.

Aqua *Sambuci*. Hollunderwasser. Fliederwasser.

Ph. Hann., Hass. Wird aus *Flores Sambuci* wie Aqua *Chamomillae* bereitet.

Bei nicht sorgsamer Aufbewahrung verdirbt das Fliederwasser ausserordentlich leicht und wird schleimig und übelriechend. Ein loser leichter Schleimstoff, der sich zu Boden setzt und vor der Dispensation allenfalls aufgeschüttelt werden kann, ist hier wenigstens kein Zeichen des Verdorbenseins. Noch ist zu erwähnen, dass die Destillationsmasse sehr leicht übersteigt. Es darf daher die Blase nur bis zur Hälfte angefüllt sein. Das Hollunderwasser lässt sich recht gut in achtfacher Stärke darstellen, indem man von 12 Th. Blüten, 2 Th. Weingeist und der genügenden Menge Wasser 15 Th. abdestillirt. Dieses Destillat hält sich vorzüglich und setzt nur mit der Zeit eine schleimige Substanz ab, die man durch Umschütteln wieder mit der Flüssigkeit mischt oder abfiltrirt.

Aqua Sinapis.

Aqua *Sinapis*. Senfwasser.

Ph. Hann. Eine nicht filtrirte Mischung aus einem Tropfen *Oleum Sinapis* und einer Unz. destill. Wasser. Wird *ex tempore* bereitet.

Aqua Tiliae.

Aqua *Tiliae*. Lindenblüthwasser.

Ph. Hann. Ein Th. getrocknete Lindenblüthen werden zwölf Stunden lang in zwanzig Th. Wasser macerirt und davon zehn Th. durch Destillation abgezogen. Ein klares, nur schwach riechendes Destillat.

Die medicinisch werthlose *Aqua Tiliae* hat nur aus frischen Blüthen bereitet einen angenehmen Geruch, aus trocknen Blüthen bereitet wird sie besser durch *Aqua destillata simplex* ersetzt. Anzurathen ist die Mischung *ex tempore* der *Aqua Tiliae* aus dem konc. Wasser.

Aqua Tiliae concentrata.

Ph. Hann. Wird aus den frischen Lindenblüthen wie *Aqua Melissa concentrata* bereitet.

Aqua Valerianae.

Aqua Valerianae. Baldrianwasser.

Ph. Hann. Zwei Th. zerschnittene Baldrianwurzel werden mit zwanzig Th. Wasser übergossen, 12 Stunden macerirt und davon vierzehn Th. durch Destillation abgezogen. Ein klares, sauer reagirendes, nach Baldrian riechendes Wasser.

Dieses Wasser, das völlig obsolet ist, enthält neben flüchtigem Baldrianöl etwas Valeriansäure, daher stellt man es auch *ex tempore* durch Mischen und Durcheinanderschütteln von Baldrianöl und Valeriansäure, ana 2 Tropfen, mit 3—4 Unz. lauwarmem destill. Wasser und Filtration dar.

Aqua vulneraria acida.

Aqua vulneraria acida. Aqua vulneraria Thedeni. Mixtura vulneraria acida. Saurer oder Theden'sches Wundwasser. Braune Arquebüsade.

Ph. Hass., Hann. Eine Mischung aus sechs (6) Th. Essig, drei (3) Th. rektif. Weingeist, ein (1) Th. verdünnter Schwefelsäure und zwei (2) Th. gereinigtem Honig. Eine klare gelbliche Flüssigkeit, welche mit der Zeit braun wird. (Spec. Gew. 1,050 Ph. Hass.)

Dieses Wundwasser ist meist nur noch Handverkaufsartikel. Es wirkt adstringirend und antiseptisch. Man benutzt es zum Waschen frischer, so wie alter stinkender Wunden und Geschwüre, ferner bei Kontusionen und Blutflüssen. In letzterem Falle nimmt man es auch innerlich zu 20—40 Tropfen mit Wasser verdünnt.

Aqua vulneraria vinosa.

Aqua vulneraria vinosa. Aqua traumatica Gallorum. Aqua sclopetaria. Schußwasser. Weiße Arquebüsade.

Ph. Hass. Wermuth-, Salbei-, Pfefferminz-, Rauten-,

Rosmarinkraut, Lavendelblüthen, von jedem ein (1) Th., werden in achtzehn (18) Th. rektif. Weingeist und der genügenden Menge Wasser 24 Stunden macerirt und davon vierundfunfzig (54) Th. durch Destillation abgezogen.

Ph. Hann. lässt jene Vegetabilien in 72 Th. rektif. Weingeist und 288 Th. Wasser maceriren und davon 216 Th. abdestilliren.

Die Vorschrift der *Ph. Hass.* ist die gebräuchlichste, die der *Ph. Hann.* geht auf eine Verdünnung aus, welche dem Käufer dieses Handverkaufsartikels schwerlich recht sein wird. Man gebraucht es innerlich und äusserlich als erregendes und reizendes Mittel bei Kontusionen, Kopfschmerz, Beschädigungen durch Fall, zur Reinigung schlechteiternder Wunden. Unter dem Namen *Arquebüsade* versteht man im Allgemeinen die *Aqua vulneraria Thedenii*.

Argentum.

Argentum purum *Ph. Hass.* Silber.

Ph. Hass. Silber wird in der genügenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit drei Theilen destill. Wasser verdünnt und so lange mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, als ein weisses Sediment entsteht. Dieses wird im Filtrum (gesammelt) mit destill. Wasser fleissig abgewaschen, mit destill. Wasser, das mit etwas reiner Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, gemischt, so dass das Sediment davon bedeckt ist, und ein Blech aus reinem Eisen hineingestellt. Man lässt so lange stehen, bis das weisse Präcipitat völlig grau geworden ist. Endlich wird das Eisenblech beseitigt, das präcipirte Silber mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure, hernach mit destill. Wasser sorgsam abgewaschen.

Ph. Hann.

Das Silber, schon seit den ältesten Zeiten bekannt, ist, wie es scheint bei den Hindus, in späterer Zeit auch schon von den Arabern zu medicinischen Zwecken benutzt worden.

In der Natur kommt das Silber ziemlich häufig vor. Gediegen in Massen, in Körnern, krystallisirt, haarförmig etc. findet man es in verschiedenen Gebirgsarten. Man trifft es auch mit Gold, Quecksilber, Antimon und Arsen verbunden an, vererzt mit Schwefel als Silberglanz, Glaserz (AgS), mit Schwefel und Antimon als Schwarzgültigerz (Sprödgaserz $6\text{AgS} + \text{SbS}^3$), als Rothgültigerz ($3\text{AgS} + \text{SbS}^3$), mit Kupfer, Zink, Eisen, Schwefel etc. als Fahlerz, mit Schwefel und Blei als Bleiglanz, mit Chlor als Silberhornerz (Hornsilber) etc. Im oxydirten Zustande ist es bis jetzt nicht gefunden worden.

Die Darstellung des Silbers aus den Erzen besteht im Allgemeinen darin, dass man den Silbergehalt derselben durch Blei

aufnimmt, denn Blei bildet mit Silber eine leichtschmelzbare (leichtflüssige) Legirung, und dass man diese Legirung durch Hitze oxydirt, wobei Bleioxyd oder Bleiglätte sich bildet, das Silber aber als glänzendes Metall zurückbleibt.

Silbererze werden mit Blei, Bleiglätte oder gerösteten Bleierzen nebst Kohle zusammengeschmolzen (Bleiarbeit) oder, wenn sie sehr silberarm sind, in Schachtöfen mit Kohle geschmolzen und dann das ausfliessende Metall mit geschmolzenem Blei gemischt (Eintränkungsarbeit), oder man schmelzt sie mit Schwefeleisen (Schwefelkies) zusammen, röstet den daraus gewonnenen Rohstein (Rohlech) und mischt und schmelzt diesen mit Blei, Bleioxyd oder geröstetem Bleiglanz und Kohle (Roharbeit). Silberarme aber kupferreiche Erze werden geröstet und geschmolzen und das daraus gewonnene sogenannte Schwarzkupfer wiederum mit Blei zusammengeschmolzen. Die erstarrte Masse besteht aus einer kupferreichen strengflüssigen und einer bleireichen leichtflüssigen Schicht, in welcher letzteren auch das Silber enthalten ist. Wird diese einer gewissen Hitze ausgesetzt, so fliesst die leichtflüssige Legirung des Bleies mit dem Silber aus (Saigerarbeit).

Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Legirung des Bleis mit dem Silber, das Werkblei, wird auf den Brenntest oder Treibherd abgetrieben. Der Brenntest besteht aus einem festen Gemenge von ausgelaugter Holzasche und Knochenasche und hat in seiner Mitte eine flache Vertiefung zur Aufnahme des Werkbleis. Mit einer kuppelförmigen Haube bedeckt wird er durch ein seitwärts angebrachtes Kohlenfeuer geheizt. Sobald das Werkblei geschmolzen ist, wird es dem Luftstrome zweier Blasebälge ausgesetzt. Hierbei oxydirt sich das Blei nebst anderen etwa beigemischten Metallen und fliesst als Bleiglätte ab, theils dringt diese in den Test. Das Silber bleibt mit spiegelnder Fläche, Blicksilber, noch etwas bleihaltig, zurück. Desshalb wird es nun noch einmal auf einem kleinen Teste abgetrieben, feingebraunt. Es heisst alsdann Feinsilber.

Silbererze, welche weniger als 5 Procent Blei und 1 Procent Kupfer enthalten, werden auf dem Wege der Amalgamation bearbeitet. Diese Methode ist eine vor einigen hundert Jahren von den Spaniern gemachte Erfindung, welche verbessert 1790 zu Freiberg in Sachsen eingeführt wurde. Die Erze, welche hier verarbeitet werden, bestehen aus Schwefelverbindungen des Silbers, Antimons, Bleis, Kupfers, Arsens, Eisens, Wismuths, Zinks etc. Diese Erze werden in einem solchen Verhältnisse gemischt, dass der Silbergehalt 6 bis 7 Loth auf den Centner beträgt. Sie werden fein gepocht, gepulvert und mit Kochsalz vermischt in einem Flammenofen geröstet, um das Silber in Chlorsilber zu verwandeln. Wasser, Antimon, Arsen, schweflige Säure, Eisenchlorid gehen hierbei zum Theil als Dämpfe fort, Schwefeleisen und Schwefelkupfer verwandeln sich aber in schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd, welche Sauerstoff an das Schwefelsilber abgeben, dieses zu schwefelsaurem Silberoxyd oxydiren und sich in Oxydulsalze umwandeln. Das schwefelsaure Silberoxyd zerlegt aber das beigemischte Chlornatrium (Kochsalz), und Chlorsilber und schwefelsaures Natron bilden sich. Das geröstete Erz wird gesiebt, gemahlen und gebeutelt, hierauf als Erzmehl nach dem Amalgamirsale (Anquicksale) gebracht. In diesem befinden sich hölzerne Fässer, Amalgamirfässer (Anquicksfässer), welche durch ein Mühlwerk um ihre Axe gedreht werden. In jedes Fass lässt man Wasser und Erzmehl einlaufen. Sobald sich hieraus nach Umdrehen der Fässer ein dickflüssiger Brei gebildet hat, giebt man auf jedes Fass metallisches Eisen und lässt die Fässer bis 2 Stunden aufs Neue umgehen. Das Eisen zerlegt die vorhandenen Chloride des Silbers, Kupfers, Antimons etc., deren Metalle fein zertheilt ausgeschieden werden; das Eisen wird zu Eisenchlorür. Auch das vorhandene Eisenchlorid wird zugleich in Chlorür verwandelt. Sobald diese Zersetzung vollendet ist, lässt man aus gusseisernen Reservoirn in jedes Fass Quecksilber laufen und die dicht verspundeten Fässer 20 Stunden lang schnell rotiren. Hierbei löst das Quecksilber die durch das Eisen ausgeschiedenen Metalle, wie Silber Kupfer Antimon etc., auf und bildet mit diesen ein dünnflüssiges Amalgam. Nach dieser Amalgamation (Anquickung) werden die Fässer ganz mit Wasser ge-

füllt und langsam umgedreht, damit das in dem Breie zersprengte Amalgam sich absondern und zusammenfließen kann, worauf man es in lederne Schläuche ablaufen lässt, welche es in die Amalgamirkammer leiten. Hier fällt das Amalgam in einen Spitzbeutel von Zwillig. Durch diesen Spitzbeutel fließt das flüssigere wenig Silber haltende Quecksilber ab, während das festere Silberamalgam darin zurückbleibt. Das dünnflüssige Amalgam wird bei einer folgenden Amalgamation wieder in die Fässer gebracht. Das festere Silberamalgam, welches neben Kupfer Antimon Blei Kobalt Wismuth etc. $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Silber enthält, wird zu Kugeln geformt und durch einen Destillationsprocess das Quecksilber daraus abgeschieden. Der poröse Rückstand (Tellersilber) wird entweder dem Werkblei beim Abtreiben zugesetzt oder für sich feingebrannt.

In Mexico und Peru werden die Erze mit Wasser feingemahlen, der Erzbrei auf eine gepflasterte Tenne gebracht und durch Treten mit den Füßen mit Kochsalz, einige Tage darauf mit dem Magistral (geröstetem Kupferkies oder kupferhaltigem Schwefelkies) gemischt. Später arbeitet man auf dieselbe Weise Quecksilber hinein. Durch Abschlämmen befreit man dann das Silberamalgam von der Masse und unterwirft es der Destillation. Die Operation dauert 2–3 Monate.

Das Silber der Münzen und Geräthschaften ist nie ganz rein, gemeinlich eine Legirung des Silbers mit Kupfer. Den Gehalt dieser Legirung an reinem Silber giebt man in Loth und Grän an. Eine Mark Münzgewicht hat 16 Loth und 1 Loth hat 18 Grän. Wenn in 16 Loth Arbeitssilber 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer enthalten sind, so nennt man diese Legirung 14löthiges Silber, enthält sie nur 12 Loth Silber, so heisst sie 12löthiges Silber. Das reinste Silber, was unter dem Namen „Feinsilber“ im Handel vorkommt, hat ungefähr einen Gehalt von 15 Loth 15 bis 16 Gran Silber. Neueres Münzgewicht ist 1000theilig.

Der Pharmaceut gebraucht völlig reines Silber, um daraus Silberpräparate, besonders aber salpetersaures Silberoxyd zu erzeugen. Zur Darstellung des reinen Silbers nimmt man gemünztes und ungemünztes Silber, Bruchsilber, wie es sich gerade bequem und billig darbietet. Man hat eine Menge Verfahren zur Darstellung des reinen Silbers, von denen das eine oder das andere brauchbar ist, je nachdem man im Kleinen oder im Grossen arbeitet. Für die Arbeit im pharmaceutischen Laboratorium ist die Vorschrift der *Ph. Hass.* eine ganz vorzügliche, weil sie nicht nur mit billigem Materialverlust ausführbar, sondern auch bequem ist. Ich werde daher diese Vorschrift näher besprechen.

Silbermünzen oder Bruchsilber werden mit warmer Sodalösung zuvor gehörig von anhängendem Schmutz gereinigt und mit Wasser abgewaschen, um möglichst Filtrationen auszuweichen. Das Silber (10 Th.) giebt man behutsam in ein hohes Becherglas oder einen hohen Porcellantopf (besser einen Kolben), übergiesst es mit einer gleichen Quantität dest. Wasser und setzt dann reine chlorefreie Salpetersäure (27–28 Th. von 1,178 oder 25–26 Th. von 1,2 spec. Gew.) hinzu, jedoch darf das Gefäss nur zu einem Viertel mit der ganzen Menge Flüssigkeit gefüllt sein. Die Salpetersäure (NO^3) giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an das Silber, das als Silberoxyd (AgO) sich mit einem anderen Theil der Säure zu salpetersaurem Silberoxyd verbindet, und Stickoxyd (NO^2) entweicht. Letzteres nimmt mit der Luft in Berührung aus dieser Sauerstoff auf, wird zu Untersalpetersäure (NO^4), als solche braungelbe Dämpfe bildend. Die Lösung des Silbers wird durch Hinstellen des

Gefäßes an einen lauwarmen Ort unterstützt. Sie geht übrigens auch bei mittlerer Temperatur vor sich, jedoch nur langsam. Eine sehr concentrirte Salpetersäure verhält sich inaktiv gegen Silber, oder mit anderen Worten, sie macht das Silber passiv und es findet selbst beim Kochen kein Auflösen statt. Das Gefäß soll nur zu $\frac{1}{4}$ mit der Flüssigkeit angefüllt sein, weil die Entweichung des Stickoxydgases unter Spritzen der Flüssigkeit stattfindet und bei zu sehr gefülltem Gefäße ein Theil der Lösung über den Rand hinweg spritzen würde. Aus diesem Grunde lässt sich die Lösung auch nicht gut in einer Schale vornehmen. Die Salpetersäure soll chlorfrei sein, damit sich nicht unlösliches Chlorsilber bilde. Da das Präparationsobjekt werthvoll ist, hat man sorgfältig selbst den kleinsten Verlust zu verhüten.

Hat die Entwicklung salpetriger Dämpfe aufgehört und wäre noch nicht alles Metall gelöst, so setzt man noch etwas Salpetersäure zu und unterstützt die Lösung, wenn die Art des Gefäßes es erlaubt, durch stärkere Erwärmung, man setzt z. B. das Gefäß in eine Schüssel mit etwas Sand und stellt es an einen heissen Ort.

Photographische Papier- und sonstige Abfälle werden mit einer dünnen Salpeterlösung schwach besprengt, getrocknet und auf einem reinen Herde eingäschert, indem man einige Tropfen Petroleum anzündet und in die Flamme nach und nach die trocknen Abfälle einträgt. Der Aschenrückstand wird in Salpetersäure gelöst. Ein etwaiger Goldgehalt des Silbers bleibt in schwärzlichen Flocken, Zinn, so wie Antimon als weisse Oxyde ungelöst. Kupfer, Blei, Wismuth sind in der Auflösung. Man verdünnt die Silberlösung mit einem vierfachen Volum Brunnenwasser, lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit in einen geräumigen Stehkolben ab. Die letzte Flüssigkeit mit dem Bodensatz wird wieder mit einer Portion destill. Wasser verdünnt und in den Kolben hineinfltrirt. Der Flüssigkeit im Kolben, die man in einem Sandbade heiss gemacht hat, setzt man nun rohe Salzsäure, die mit ihrem doppelten Volum gemeinem Wasser verdünnt ist, so lange unter bisweiligem sanften Schütteln des Kolbens hinzu, als ein weisser käsiger Niederschlag entsteht. Ein kleiner Ueberschuss ist ohne Nachtheil. Der Niederschlag ist das in Wasser und Säuren unlösliche Chlorsilber. In einer warmen Flüssigkeit senkt sich das Chlorsilber schneller und käsiger zu Boden. Gleichzeitig sich bildendes Chlorblei, das schwer löslich ist, bleibt wegen der Menge Wasser in Lösung. Statt der Salzsäure kann man auch eine filtrirte Kochsalzlösung zur Fällung benutzen, es löst dieselbe jedoch, wenn sie im Ueberschuss zugesetzt ist, etwas Chlorsilber auf. Sobald sich das Chlorsilber nach mehrstündigem Stehen genügend abgesetzt hat, dekantirt man die klare Flüssigkeit und giesst eine neue Portion gewöhnlichen Wassers auf,

lässt wieder absetzen und dekantirt. Nachdem dies noch zweimal wiederholt ist, bringt man den Chlorsilberschlag auf ein mit einer doppelten Lage Fliesspapier belegtes leinenes Kollatorium (oder in ein gewöhnliches doppeltes Filter) wäscht anfangs mit gewöhnlichem Wasser, das man stark mit Salzsäure angesäuert hat, und zuletzt mit destillirtem Wasser so lange ab, bis sich eine Probe des ablaufenden Wassers gegen Schwefelwasserstoffwasser völlig indifferent zeigt.

Das noch feuchte Chlorsilber wird in eine Schale oder Schüssel gegeben und nun mit soviel destill. Wasser, welches mit reiner Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, gemischt, dass letzteres noch eine Fingerbreite hoch über den Niederschlag hinweg steht. In diese flüssige Masse legt man nun ein passend grosses Stück starkes schwarzes Eisenblech, das wenigstens eben so schwer, als das in Arbeit genommene Silber ist und das man durch Scheuern mit Sand und Asche von jeder Oxydschicht befreit hat. Die eine Ecke des Blechstückes biegt man in der Art winkelig um, dass die Umbiegung aus der Flüssigkeit herausragt und als Handhabe dienen kann. Mit einer Scheibe Pappe oder einem Deckel bedeckt, setzt man die Schale an einen Ort von mittlerer Temperatur ein bis zwei Tage bei Seite. Das Eisen verbindet sich mit dem Chlor des Chlorsilbers zu leicht löslichem Eisenchlorür und Silber wird in Form einer bräunlich grauen krümligen Substanz abgeschieden.

Das Eisenblech soll blank sein, denn etwa daransitzendes Eisenoxyd untermischt sich dem metallischen Silber und ist selbst schwer durch chlorwasserstoffhaltiges Wasser daraus wegzuwaschen. Eine Oxydschicht ist der chemischen Aktion auch hinderlich. Die Reduktion findet bei gewöhnlicher Temperatur statt und kann in 12–15 Stunden beendet sein, dennoch ist es besser die Wärme eines temperirt warmen Ortes zu benutzen und länger als einen Tag stehen zu lassen, um der völligen Reduktion des Silbers sicher zu sein. Ein Umrühren ist nicht unumgänglich nöthig, denn die Reduktion erstreckt sich durch die ganze Flüssigkeit und wird von einem Partikel des Chlorsilbers auf das andere übertragen; dennoch rührt man nach 12 Stunden einmal um und sieht darauf, dass nicht etwa Chlorsilber an der oberen Wandung des Gefässes sitzend der chemischen Aktion entgeht. Kleine Nägel und Draht statt des Bleches zu gebrauchen ist nicht rathlich, weil sie das Sammeln des Silberniederschlags erschweren.

Aus dem grauen metallischen Silberniederschlag wird das Eisenblech herausgenommen, nach dem Abspülen desselben, mit Hilfe einer gewöhnlichen Spritzflasche, das Silber in ein Becherglas gebracht und mit reiner Salzsäure, die mit einem doppelten Volum Wasser verdünnt ist, übergossen einen halben Tag lang an einen lauwarmen Ort gestellt, damit anhängendes Eisenoxyd vollständig gelöst werde. Endlich wäscht

man zuerst mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser und endlich mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfließende mit etwas Gerbsäurelösung keine Farbenreaktion giebt. Dieser so behandelte Niederschlag ist reines Silber. Man trocknet ihn oder verarbeitet ihn noch feucht.

Diese Darstellung des reinen Silbers aus altem Bruchsilber, Münzen etc. ist sicher die beste. Statt des Eisens könnte man auch Zink nehmen, es ist dieses aber nicht rein genug und andere Metalle wie Blei, Kadmium, Zinn, die häufig im Zink vorkommen, könnten sich dem Silberniederschlage beimischen.

Andere Methoden der Darstellung reinen Silbers sind folgende.

Auf trockenem Wege:

1. Trocknes Chlorsilber wird in kleinen Portionen in geschmolzenes glühendes gereinigtes kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron eingetragen (*Ph. Hann.*). Das Kali (Kaliumoxyd) giebt hierbei seinen Sauerstoff an das Silber und Kalium vereinigt sich mit dem Chlor zu Chlorkalium. Kohlensäure entweicht und auch Sauerstoff, weil durch die Hitze die geringe Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff aufgehoben wird. Wird das Chlorsilber dem geschmolzenen kohlensauren Kali auf einmal zugesetzt, so wird durch das plötzliche Entweichen der Kohlensäure und des Sauerstoffs ein starkes Spritzen, auch wohl ein Uebersteigen des Tiegelinhaltes verursacht, wodurch man leicht Verlust an Silber erleidet. Der Tiegelinhalt muss noch $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch in Gluth gehalten werden, damit das Silber zu einem König (Metallkorn) zusammenschmilzt. *Brunner* empfiehlt das Chlorsilber mit dem kohlensauren Alkali, welches man durch Glühen des Seignettensalzes erhält, zu mischen und anhaltend zu glühen.

2. 5 Th. Chlorsilber werden mit 1 Th. gebranntem Kalk zusammengemischt und geschmolzen (*Gay-Lussac*).

3. 4 Th. Chlorsilber, 2 Th. Kreide und 1 Th. Kohlenpulver werden geschmolzen (*Gay-Lussac*).

4. 3 Th. Chlorsilber und 1 Th. gepulv. Kolofon werden mit einander innig gemischt und in einem Hessischen Tiegel bis zum Zusammenschmelzen des Silbers erhitzt, welches letztere durch späteren Boraxzusatz schneller bewirkt wird. (*Mohr*). Der Wasserstoffgehalt des Kolofons ist hier der auf das Chlorsilber zersetzend einwirkende Stoff. Chlorwasserstoff entweicht.

5. 2 Th. Chlorsilber und 1 Th. frische ausgeglühte Holzkohle werden innig gemischt, in einen Graphittiegel eingedrückt und stark geglüht (*Wittstein*). Hierbei ist es der Wasserstoffgehalt der Holzkohle, welcher das Chlorsilber unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt.

6. 3 Th. Chlorsilber werden mit 1 Th. kleeurem Ammon gemischt und in kleinen Portionen in einen rothglühenden Porcellantiegel eingetragen. Diese Arbeit kann über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge vorgenommen werden (*Duflos*).

7. 1 Th. Chlorsilber, 1 Th. Kohlenpulver und 2 Th. salpetersaures Kali werden gemischt und in kleinen Portionen in einen geräumigen rothglühenden Schmelztiegel eingetragen (*Richter*).

Keine dieser Methoden ist für das pharmaceutische Laboratorium zu empfehlen. Darstellung des reinen Silbers auf nassem Wege.

1. 1 Th. frischgefälltes ausgewaschenes etwas feuchtes Chlorsilber wird mit 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ Th. kaustischer Kalilauge (1,25 bis 1,30 spec. Gew.) in einem geräumigen Porcellanschälchen oder besser in einem Glaskolben übergossen und 10 Minuten lang gekocht, wobei man $\frac{1}{2}$ Th. Zucker in etwas Wasser gelöst nach und nach zusetzt. Das durch das Kali ausgeschiedene Silberoxyd wird schnell durch den Zucker unter Entwicklung von Kohlensäure desoxydirt und als metallisches Silber gefällt (*Gregory*). Dieses Silber wird anfänglich mit etwas chlorwasserstoffhaltigem Wasser, nachher mit reinem destill. Wasser gut ausgewaschen. Auch durch Kochen gleicher Theile Chlorsilber, Stärkezucker und krystall. kohlensaures Natron gelöst in 3 Th. Wasser erhält man ein ähnliches Resultat.

2. Die kupferhaltige salpetersaure Silberlösung wird mit kohlensaurem Natron gefällt und das gefällte Carbonat mit Traubenzuckerlösung gekocht. Silbercarbonat wird zu Metall, das Kupfercarbonat zu Kupferoxydul reducirt und letzteres durch kohlensaure Ammonlösung aus dem Niederschlage weggewaschen (*Wicke*).

3. Man löst das Silber in Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und fällt das Silber durch ein hingestelltes Kupferblech. Das niedergeschlagene Silber wird mit Chlorwasserstoffsäure-haltigem Wasser ausgewaschen. Im Grossen wird die Silberlegirung in einem Porcellangefässe oder Platinkessel in heisser fast kochender Schwefelsäure gelöst. Kupfer und Silber gehen in die Auflösung über, Gold bleibt ungelöst. Aus der Lösung des Silbers wird dieses durch metallisches Kupfer ausgeschieden. Diese Operation wird Affiniren genannt.

4. Chlorsilber wird in Aetzammonflüssigkeit gelöst und eine Zinkstange hineingelegt.

5. Chlorsilber wird mit etwas Aetzammonflüssigkeit und Wasser zerrieben und mit blankem Kupferblech digerirt.

6. Die kupferhaltige salpetersaure Silberlösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 Th. Wasser gelöst, filtrirt und mit einer filtrirten Lösung von 6 Th. krystallisirtem schwefelsaurem Eisenoxydul in 9 Th. warmem destill. Wasser vermischt. Das gefällte metallische Silber wird mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser und reinem Wasser ausgewaschen (*Lazar Berlandt*).

7. Die Zersetzung des Chlorsilbers durch die einfache galvanische Kette. Man legt auf den Boden eines Becherglases ein entsprechend grosses Zinkstück, auf dieses eine Platin- oder mit Wachs überzogene Kupferschale, in welche das gut ausgewaschene, noch feuchte Hornsilber gebracht wird, in welches man das eine Ende eines Platindrahtes steckt, während das andere Ende um das Zinkstück gebogen ist, giesst dann in das Becherglas so viel stark verdünnte Schwefelsäure, dass diese über den Rand der Metallschale läuft, und lässt Alles bis zur vollständigen Reduction des Hornsilbers stehen, die durch das vom Zink übergeführte Hydrogen unter Bildung von Salzsäure bewirkt wird (*Brunner*).

Eigenschaften des reinen Silbers. Aus Chlorsilber oder anderen Silbersalzen abgeschieden ist es grau oder braun und matt, nimmt aber im Mörser gerieben metallischen Glanz an, geschmolzen zeigt es unter allen Metallen die weisseste Farbe und polirt einen starken Glanz. Beim Erstarren und beim Fällen des Silbers aus seinen Auflösungen krystallisirt es in Oktaedern und Würfeln, welche dem regelmässigen Krystallsysteme angehören. Das spec. Gew. 10,4—10,5. Das Silber ist härter als Gold und weicher als Kupfer und schmilzt ungefähr bei 1000° C., nach Anderen bei 540°. In sehr hoher Temperatur und im Focus des Brennsiegels ist es flüchtig und soll dabei selbst ins Kochen gerathen. Im geschmolzenen Zustande absorbirt es Sauerstoff aus der Luft. Derselbe entweicht beim Erstarren und giebt Veranlassung zu einem eigenthümlichen Spritzen (*Sprätzen*) des Silbers und zu Auswüchsen auf seiner Oberfläche. Kupfergehalt verhindert dies, eben so Kohlenstaub, welcher auf das geschmolzene Silber gestreut wird. Das Silber folgt zunächst dem Golde hinsichtlich der Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit. 1 Gran Silber kann zu einem Drahte von 400 Fuss ausgezogen werden.

Anwendung. Reines aus Flüssigkeiten präcipitirt Silber ist unter den Namen *Argentum praecipitatum* oder *Argentum metallicum pulveratum* in Dosen von $\frac{1}{5}$ —1 Gran innerlich gegen Syphilis (ohne Erfolg) angewendet, wird auch zu $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$

Gran in Salbenform als Einreibung in die Zunge gebraucht. In der Pharmacie dient es zur Darstellung reiner Silberpräparate.

Prüfung. Reines metallisches Silber löst sich vollkommen klar und farblos in reiner Salpetersäure. Antimon und Zinn werden dabei in Oxyde verwandelt und bleiben als solche, so wie auch Chlorsilber ungelöst zurück. Das Chlorsilber ist in Aetzammon löslich und wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Salpetersäure wieder gefällt. Ist die Lösung blaugrünlich, so ist Kupfer, ist sie gelblich, so ist Eisen gegenwärtig. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt das Silber als Chlorsilber mittelst Chlorwasserstoffsäure aus und filtrirt. Das Filtrat mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt giebt auf Zusatz von Kaliumeisencyanürlösung durch einen rothbraunen Niederschlag das Kupfer, auf Zusatz von einer Lösung des schwefelsauren Natrons durch eine weisse Fällung Blei an. Wird die salpetersaure Silberlösung in so weit mit etwas kohlensaurem Natron neutralisirt, dass sie klar bleibt, und wird sie dann mit vielem destillirten Wasser verdünnt, so bildet sich bei Gegenwart von Wismuth ein farbloser krystallinischer Bodensatz von basischem salpetersaurem Wismuthoxyd. Löst sich übrigens das Silber klar und farblos in reiner Salpetersäure und bleibt diese Lösung nach Zusatz von Aetzammonflüssigkeit im starken Ueberschuss klar und farblos, so liegt keine Verunreinigung mit Kupfer, Blei, Wismuth, Eisen vor.

Argentum foliatum.

Argentum foliatum. Blattsilber.

Ph. Bor. Das Blattsilber soll soviel als möglich von anderen Metallen frei sein.

Ph. Hass., Hann. Völlig reines Blattsilber.

Das Silber ist nach dem Golde das dehnbarste Metall. Es wird von den Goldschlägern zu solcher Dünne gebracht, dass 50 Quadratzoll ungefähr 1 bis 2 Gran wiegen. Die Darstellung des Blattsilbers geschieht in derselben Art, wie die des Blattgoldes. Es soll frei sein von anderen Metallen, wie Kupfer Blei und Wismuth. Es liegt im Interesse des Goldschlägers recht reines Silber zu Blattsilber zu verarbeiten, denn eine Beimischung gedachter Metalle, besonders des Wismuths, macht es weniger dehnbar und zähe oder mehr oder weniger spröde. Eine äusserst geringe Verunreinigung von Kupfer findet sich öfter, wesshalb auch *Ph. Bor.* sagt: *ab aliis metallis quam maxime liberum sit.* Sollte daher die salpetersaure Auflösung nach starker Uebersättigung mit Aetzammonflüssigkeit eine klare und nur sehr wenig bläuliche Flüssigkeit liefern, so ist das Blattsilber gerade nicht verwerflich. Es muss vom reinsten Silberglanze sein und sich gegen Reagentien übrigens wie

das reine Silber (Seite 319) verhalten. Das Blattsilber wird zum Versilbern der Pillen gebraucht.

Für pharmaceutische Zwecke genügt der Abfall aus der Blattsilberbereitung, den man unter dem Namen Pillensilber kauft.

Argentum nitricum cum Kali nitrico.

Argentum nitricum cum Kali nitrico. Argentum nitricum mitigatum Ph. Hann. Lapis infernalis nitratus. Lapis causticus Desmarestii. Salpeterhaltiger Höllenstein.

Ph. Bor. *Ein Th. salpetersaures Silberoxyd wird mit zwei Th. salpetersaurem Kali gemischt, in einem porcellanen Gefässe geschmolzen und in Stangen ausgegossen.*

Ph. Hann. *Drei in Stangen ausgegossene, in verschiedenen Verhältnissen dargestellte Mischungen von Silber- und Kalinitrat.*

No. I. Silber- und Kalinitrat ana.

No. II. Silbernitrat 1 Th. und Kalinitrat 2 Th.

No. III. Silbernitrat 1 Th. und Kalinitrat 3 Th.

Dieses von Desmarest in den Arzneischatz eingeführte Präparat (auch *Barral'sche Stifte* genannt) bildet harte wenig zerbrechliche, 3—4 Millimeter dicke, glatte weisse krystallinische oder porcellanähnliche, meist äusserlich etwas graue Stifte oder Stangen. Man mischt den reinen Kalisalpeter mit dem salpetersauren Silberoxyd unter Reiben zu einem Pulver und schmelzt dieses in einem kleinen porcellanen Kasserol mit Ausguss über einer mässigen Weingeistflamme, bis es eine klare Flüssigkeit darstellt, die man wie das geschmolzene Silberoxyd in eine etwas erwärmte Höllensteinform ausgiesst. Enthielt der Kalisalpeter Chlorkalium, so bildet sich auch Chlorsilber, was die Bildung des krystallinischen Gefüges hindert und der geschmolzenen und erkalteten Mischung ein porcellanähnliches Ansehn giebt.

Die Mischung aus gleichen Theilen Höllenstein und Kalisalpeter eignet sich besonders als Substitut des Höllensteins für den Handverkauf.

Anwendung. Den salpeterhaltigen Höllenstein benutzt man als Aetzmittel in den Fällen, in welchen die Anwendung des reinen Höllensteins eine zu starke Reaction hervorrufen würde.

Argentum nitricum crystallisatum.

AgO, NO⁵. Argentum nitricum crystallisatum. Krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd. Silbernitrat. Silberfalspeter.

Ph. Hass. *Reines Silber wird in der genügenden Menge reiner Salpetersäure gelöst und die klare Lösung in einem*

porcellanen Gefäße zuerst über freiem Feuer, dann im Sandbade unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe zur Trockne abgedampft. Das trockne Salz wird in gleichviel Wasser gelöst, die Lösung aber langsam und vorsichtig im Sandbade so weit abgedampft, bis die Hälfte des Wassers verflüchtigt ist, und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die von den Krystallen abgegossene Salzlösung wird wie vorhin abgedampft und noch einmal langsam und vorsichtig der Krystallisation unterworfen. Die gesammelten Krystalle bewahrt man mit etwas destill. Wasser abgewaschen und dann getrocknet in einem schwarzen Glase. Sie bilden 4—6seitige farblose Tafeln.

Ph. Hann. Ein Th. reines Silber wird in drei Th. oder der genügenden Menge reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung mit gleichviel destill. Wasser verdünnt, unter Umrühren in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft, das trockne Salz in der doppelten Menge destillirtem Wasser gelöst, filtrirt, bis zur Salzhaut abgedampft und an einem kalten Orte krystallisiren gelassen. Die Mutterlauge wird in ähnlicher Weise zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle trocknet man in einer Porcellanschale.

Die Darstellung des reinen Silbers ist unter *Argentum*, die des reinen salpetersauren Silberoxyds unter *Argentum nitricum fusum* angegeben und daselbst nachzusehen.

Die Vorschriften der *Ph. Hass.* und *Hann.* lassen die Frage aufwerfen, wozu überhaupt ein krystallisirter Silbersalpeter nöthig ist. Ist er doch ganz derselbe Stoff wie der geschmolzene Silbersalpeter. Beide Pharmacopöen lassen zwar aus dem krystallisirten Salze das geschmolzene bereiten, jeder praktische Pharmaceut wird jedoch dieses Verfahren für sehr unpraktisch halten.

Wird reines Silber in reiner Salpetersäure gelöst, so erhält man eine klare farblose Lösung, die, um sie von freier Salpetersäure zu befreien, in einem Porcellankasserol im Sandbade einige Grade über dem Wasserkochpunkte und unter Umrühren mit einem Glasstabe zur Trockne gebracht wird. Die überschüssige Salpetersäure verdampft. Eine Verdünnung der Silberlösung, wie sie *Ph. Hann.* vorschreibt, ist völlig zwecklos. Das neutrale Salz löst man in einer gleichen Menge destill. Wasser und bringt die Lösung zur Krystallisation.

Da mit der Krystallisation des Salzes hier kein anderer Zweck als Krystalle zu bilden verbunden ist, und die eingetrocknete Salzmasse sich in ihrer chemischen Konstitution durch Nichts von den gutgeformten Krystallen unterscheidet, so wird man sich mit Recht über die vorgeschriebene Krystallisations-spielerei hinwegsetzen und die in gleichviel destill. Wasser gelöste, von überschüssiger Salpetersäure befreite Salzmasse auf den Boden einer Porcellanschüssel mit flachem Boden in dün-

ner Schicht ausgiessen und die Schüssel mit Fliesspapier bedeckt, also wohl geschützt gegen das Hineinfallen des Staubes, an einen lauwarmen Ort (30—40° C.) stellen. Hat sich nach einem Tage eine Krystallhaut gebildet, beseitigt man dieselbe durch Umrühren mit einem Glasstabe. Die Salzlösung trocknet endlich zu einer farblosen Salzmasse aus, welche aus ausgebildeten Krystallen und Bruchstücken derselben besteht. Eine Hauptsache ist, das Salz und seine Lösung vor Schmutz und Staub zu bewahren.

Eigenschaften. Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd bildet farblose tafelförmige Krystalle, welche durch Licht nicht, in Berührung mit organischen Stoffen aber leicht geschwärzt werden.

Im Uebrigen vergl. unter *Argentum nitricum fusum*.

Argentum nitricum fusum.

AgO,NO⁵. Argēntum nitricum fusum. Lapis infernalis. Nitras argenticus fusus. Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd.
Höllenstein.

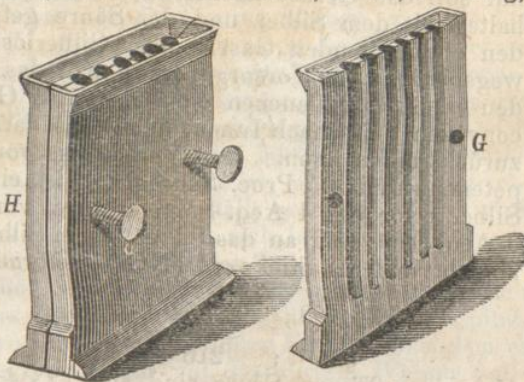
Ph. Bor. Drei Th. gekörntes Feinsilber werden in einem Kolben in acht Th. Salpetersäure (1,180 spec. Gew.) gelöst, im Dampfbade zur Trockne abgedampft, der Rückstand in der doppelten Menge (partibus duabus) destillirtem Wasser gelöst und filtrirt. Den 30sten Theil der Lösung fällt man mit Aetznatronflüssigkeit, wäscht den dadurch entstandenen Niederschlag gehörig aus und setzt von demselben allmählig und unter Digeriren der übrigen Silberlösung soviel hinzu, bis eine filtrirte Probe derselben auf Zusatz von Aetzammonflüssigkeit nicht mehr blau gefärbt wird. Dann wird die Lösung filtrirt, zur Trockne abgedampft, der Salzurückstand in einem porcellanen Gefäss geschmolzen und die geschmolzene Masse in eine Höllensteinform eingegossen. Das Präparat soll weiss oder wenig grau sein, und sich in Wasser gänzlich, wie in Aetzammonflüssigkeit ohne Färbung auflösen.

Ph. Hass., Hann. Krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd wird in einem silbernen oder porcellanen Gefäss geschmolzen, bis es wie Oel fliesst, und in erwärmte Formen, die nicht mit Talg oder Oel ausgestrichen (wohl aber mit Talk abgerieben *Ph. Hann.*) sind, gegossen.

Krystallisirtes und geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd sind in chemischer Beziehung zwei völlig gleiche und nur in der äusseren Form verschiedene Substanzen. Das letztere bildet 3 bis 4 Millimeter dicke und 3 bis 8 Centimeter lange Stäbe.

Hat man reines salpetersaures Silberoxyd in Krystallen oder als krystallinisches Pulver, so kann man es ohne Schwierigkeit in Stangen oder Stifte formen. Man füllt mit dem Salze ein

reines, nicht zu grosses, porcellanenes Kasserol mit Ausguss ungefähr $\frac{2}{3}$ voll, stellt letzteres, mit einem porcellanenen Dekkel geschlossen, auf den Ring einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, und erwärmt allmählig mit kleiner Flamme. Das Salz schmilzt sehr leicht (bei ungefähr 200° C.). Es ist eine langsame und gemässigte Erhitzung nothwendig, um eben nur die Schmelztemperatur zu gewinnen. Bei 250° wird schon der Zusammenhang zwischen Silberoxyd und Salpetersäure gelockert, unter Sauerstoffentwicklung bildet sich zuerst salpétrigsaures Silberoxyd, das sich bei weiterer Erhitzung unter Abscheidung von metallischem Silber vollständig zersetzt. Bei einer kleinen Weingeistflamme erreicht man, wenn auch etwas langsamer, den Schmelzpunkt, ohne eine Ueberhitzung, die schnell eintritt, befürchten zu müssen. Sollte übrigens etwas Silber in Folge zu starker Erhitzung ausgeschieden sein, so giebt man vorsichtig 1—3 Tropfen starkconc. Salpetersäure hinzu, die es sogleich wieder löst. Wenn die Salzmasse zu einer klaren, wasserhellen, wie Oel fliessenden Flüssigkeit geschmolzen ist, erwärmt man noch etwas den Ausgusstheil des Kasserols und giesst die Masse in eine zuvor erwärmte, mit Talksteinpulver ausgeriebene und schwach überstäubte Höllensteinform. Eine solche (H) besteht aus Eisen, Stahl, Messing, Glas oder Porcellan, bildet zwei Hälften (G), die durch Verschraubung aneinander gepasst 6—8—12 unterhalb geschlossene Kanäle bilden. Nachdem die Form H gelind erwärmt ist, werden die Kanäle mit trockenem Talksteinpulver und Watte ausgerieben, die Hälften aneinander geschraubt und an



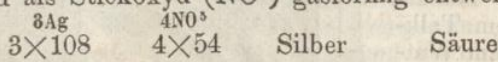
Höllensteinform. Eine Hälfte der Höllensteinform.

einen trocknen gut warmen Ort gestellt. Die Wärme der Form mag ungefähr $30-40^{\circ}$ betragen. Ist die Form kalt und man giesst die flüssige Salzmasse hinein, so erstarrt letztere schon auf dem halben Wege in den Kanälen und diese füllen sich unvollständig. Nach dem Eingiessen lässt man die Form völlig erkalten, schraubt die Hälften von einander und stösst mit Hülfe eines Glasrohrsstückchens die Salzstäbe aus den Kanälen sanft auf einen Teller. Die dicken Köpfe von den Stäben schlägt man mit einem eisernen Spatel ab, um sie mit dem im Kasserol hängenden oder übrig gebliebenen Silbersalz wieder zu schmelzen und zu Stangen zu formen. Ein Berühren

der Stangen mit den Fingern, Papier, Handschuhen meidet man, weil sie dadurch grau werden, man fasst sie vielmehr mit einer Pincette und bringt sie bald in ihr schwarzes Standgefäß. Den Rest des Silbersalzes, der im Kasserol hängen bleibt, sammelt man und hebt ihn zerrieben zur Verwendung für Auflösungen in einem geschwärzten Glase besonders auf.

Der Höllestein-darstellung geht gewöhnlich die Darstellung des reinen salpetersauren Silberoxyds voraus. Von dieser Praxis ausgehend haben auch die Verfasser der *Ph. Bor.* eine Vorschrift gegeben, die den Praktiker aber nur theilweise befriedigt.

Zuvörderst soll granulirtes Feinsilber genommen werden. Dieses Silber wird Wenigen zur Hand sein, da es nur in grossen Städten von einigen Gold- und Silberwaarenhändlern gehalten wird. Wahrscheinlich hat man einem gläsernen Kolben zu Gefallen, in welchem die Lösung vorgenommen werden soll, granulirtes Silber vorgeschrieben, denn beim Beschicken des Kolbens mit Silberthalern ist für diesen immer Gefahr vorhanden. Wie ich oben Seite 314 bereits angegeben habe, nimmt man ein gläsernes oder porcellanenes Gefäß, in welches man die schweren von Schmutz durch Waschen mit Sodalösung und Wasser gut gereinigten Silberstücke sanft hineinlegen kann, nur soll das Gefäß höchstens bis zu $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ seines Rauminhaltes mit dem Silber und der Säure gefüllt sein, damit mit den entweichenden Gasen nicht Silberlösung über den Rand wegspritzt. Zur Vorsorge deckt man das Gefäß mit dem Boden eines porcellanenen oder gläsernen Gefäßes zu, mit der convexen Seite nach Innen, damit das daran spritzende wieder zurücktropfen kann. Das Verhältniss von 3 Silber zu 8 Salpetersäure mit 25 Proc. Säuregehalt ist ein richtiges. 3 Aeq. Silber erfordern 4 Aeq. Salpetersäure, von welcher 1 Aeq. zu 3 Aeq. Sauerstoff an das Silber, es in Silberoxyd verwandelnd, abgibt und als Stickoxyd (NO^2) gasförmig entweicht.



$$324 : 216 = 3 \text{ Th.} : x (=2) \text{ Th.}$$

Von einer 25proc. Säure sind also ($2 \times 4 =$) 8 Th. auf 3 Th. Silber nöthig. Da mit dem Stickoxyd auch stets etwas Salpetersäure entweicht, so wird man statt 8 Th. derselben $8\frac{1}{4}$ bis $8\frac{1}{2}$ Th. zur vollständigen Lösung des Silbers gebrauchen. Ist nicht alles Silber gelöst und die Reaktion hat aufgehört, so setzt man noch etwas Säure hinzu und befördert die Lösung durch gelinde Wärme.

Werden 3 Aeq. Silber (Ag) mit 4 Aeq. Salpetersäure (NO^3) übergossen, so wird das Silber gelöst, indem 1 Aeq. der Salpetersäure 3 Aeq. Sauerstoff an das Silber abtritt und dieses in Oxyd (AgO) verwandelt, welches sich mit den anderen 3 Aeq. Salpetersäure zu 3 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd verbindet. Stickoxyd (NO^2) entweicht. 3Ag und 4NO^3 geben $3(\text{AgO}, \text{NO}^3)$

und NO^2 . Das Stickoxyd nimmt mit der Luft in Berührung 2 Aeq. Sauerstoff auf und bildet Untersalpetersäure (NO^1), welche sich in Form eines rothbraunen Dampfes dem Auge bemerklich macht. Warum man keine concentrirtere Säure anwendet, ist bereits oben Seite 315 erwähnt. Die Lösung des salpetersauren Silberoxyds wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft, um etwaige freie Salpetersäure abzdunsten. Weil die concentrirte Lösung hierbei ein Salzhäutchen ansetzt und dieses die Abdampfung hindert, so muss gegen das Ende mit einem Glasstabe umgerührt werden. Im Wasserbade ist übrigens die Verflüchtigung der freien Salpetersäure schwer zu Ende zu bringen und man wird gezwungen zu der Hitze eines Sandbades überzugehen. Der trockne Salzlückstand, der aus 3 Th. Silber 4,7 Th. beträgt wird in der doppelten Menge destillirtem Wasser gelöst. Die Vorschrift der *Ph. Bor.* sagt in 2 Theilen, was zu einem Irrthum führen kann, denn man geht doch immer von 1 Th. des zuerst angegebenen Ingredienzes aus. Diese Lösung soll filtrirt werden. Ein triftiger Grund dazu liegt nicht vor, es wäre denn äusserlich schmutziges Silber aufgelöst worden, die Vorschrift dagegen lässt Feinsilber in Arbeit nehmen. Verunreinigende fremde Metalle und Metalloxyde, wie Gold, Zinnoxid, Antimonoxid könnten, wenn sie im Feinsilber vorhanden wären, unbeschadet in der Lösung bleiben, weil sie bei der später nothwendig folgenden Filtration beseitigt werden. Mit den Filtrationen der Silbersalzlösungen geht man so sparsam als möglich um, weil auch der kleinste Theil davon so gut wie Geld ist, und Filtrationen immer kleine Verluste mit sich bringen. Von der Lösung soll nun der 30ste Theil, der nothwendig noch mit Wasser zu verdünnen ist, mit 24proc. Natronhydratlösung ($\text{NO}, \text{HO} + x\text{Aq.}$) ausgefällt werden. Man wird dazu 4 Th. nöthig haben. Es bildet sich hierbei salpetersaures Natron und Silberoxyd fällt nieder.*) Da die Natronhydratlösung der *Ph. Bor.* etwas Chlornatrium enthält, wird auch ein Theil des Silbers als Chlorsilber gefällt. Das Präcipitat, was man erhält, ist von dunkelgraubrauner Farbe. Nachdem es auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen ist, bis ein ablaufender Tropfen ohne Rückstand zu lassen verdampft, bringt man es feucht in die noch übrigen 29 Th. der Silberlösung und digerirt unter öfterem Umschütteln. Dieses Verfahren bezweckt die Fällung des Kupferoxyds aus der Silberlösung. Das Silberoxyd (AgO) ver-

*) Es wird gewiss nicht überflüssig sein, wenn ich den unerfahrenen Arbeiter darauf aufmerksam mache, dass wenn man Silberoxyd aus seiner Lösung mittelst eines fixen Alkalis fällt und gleichzeitig Ammonsalze gegenwärtig sind, Stickstoffsilber (3AgO und H^3N geben Ag^3N und 3HO), das bekannte *Berthollet'sche* Knallsilber, zugleich gefällt wird. Diese Verbindung explodirt mit furchtbarer Heftigkeit auch feucht. Man fälle also Silberoxyd (aus Vorsicht auch selbst das kohlen-saure Silberoxyd) nicht bei Gegenwart von Ammonsalzen.

drängt das Kupferoxyd (CuO) und in Stelle des salpetersauren Kupferoxyds tritt salpetersaures Silberoxyd. AgO und CuO, NO^5 geben CuO und AgO, NO^5 . Die Ausfällung des Kupferoxyds geht langsam, selbst schwer vor sich, verdünnt man jedoch die Silberlösung noch mit mehr Wasser, so kommt man schneller zum Ziele. Auf die Abscheidung eines Oxydquantums von 1 Th. Kupfer hat man das Oxyd von etwas mehr als 3,4 Th. Silber zu verwenden

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Cu} & & \text{Ag} & & \text{Kupfer} & & \text{Silber} \\ 31,7 & : & 108 & = & 1 \text{ Th.} & : & x (=3,407). \end{array}$$

Feinsilber enthält durchschnittlich 1 Proc. Kupfer. Von 30 Th. Silber oder seiner Lösung ist dann aber das Silberoxyd aus 1 Th. zu wenig, um das Kupferoxyd vollständig zu fällen. 30 Th. Feinsilber enthalten 0,3 Th. Kupfer.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Kupfer} & & \text{Silber} & & \text{Kupfer} & & \text{Silber} \\ 1 & : & 3,4 & = & 0,3 & : & x (=1,02). \end{array}$$

Um 1 Proc. Kupfer als Oxyd aus der Silberlösung zu fällen, bedarf man also nothwendig das Silberoxyd aus dem 29sten Th. der letzteren. Koncentrirte Silbernitratlösungen lösen auch stets etwas Chlorsilber, und da dieses in dem gefällten Silberoxyd vorhanden ist, wird meist das Präparat, zwar ohne Schaden, kleine Spuren Chlorsilber enthalten.

Das vorgeschriebene Gewichts-Verhältniss zwischen Silberoxyd und dem abzuscheidenden Kupferoxyd ist das Schlechte an der Vorschrift. Enthält die im Wasserbade eingetrocknete Silbernitratlösung freie Salpetersäure, was sicher ist, so wird diese auch einen entsprechenden Theil des zugesetzten Silberoxyds an sich nehmen, neutralisiren und ihn dem Zwecke entziehen. Enthält ferner die Natronlauge mehr als Spuren Chlornatrium, so wird man auch weniger Silberoxyd fällen. Genug die Silberoxydmenge ist zu gering um alles Kupferoxyd abzuscheiden. Jedoch nun angenommen, alles Kupferoxyd sei gefällt, und eine filtrirte Probe der Salzlösung werde nicht mehr durch Aetzammon blau gefärbt, so wird filtrirt, das Filtrum mit Wasser nachgewaschen, die klare Salzlösung eingetrocknet, das Salz geschmolzen und in die Höllesteinform gegossen. Statt des Silberoxyds hätte man das kohlen saure Silberoxyd, was sehr leicht frei von Chlorsilber, mit Hilfe von kohlen saurem Natrum, zu fällen ist, vorschreiben sollen. In diesem Falle müsste jedoch die Silberlösung aufgeköcht und dann der Digestion überlassen werden.

Es giebt mehrere Verfahrungsweisen der Darstellung eines reinen Silbersalpeters, von denen immer diejenige die beste ist, welche auf kürzestem und leichtestem Wege ein reines Präparat liefert.

1. Enthält das Silber mehr als 10 Proc. Kupfer, so löst man es in reiner Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne ein und schmelzt den Salzlückstand so lange, bis eine herausgenommene in Wasser gelöste und filtrirte Probe durch Aetzammon nicht mehr blau tingirt wird. Das salpetersaure Ku-

pferoxyd giebt nämlich seine Salpetersäure in höherer Temperatur eher ab als das Silbersalz, und schwarzes Kupferoxyd scheidet sich ab. Das Salz wird aufgelöst und durch Filtration vom Kupferoxyd gesondert. Letzteres enthält gleichzeitig stets etwas Silbermetall, weil in Folge der längeren Erhitzung auch stets Silbersalz reducirt wird. Die reine Silberlösung enthält ferner etwas salpetrigsaures Silberoxyd, das man durch Zusatz von weniger Salpetersäure zersetzen soll, denn der salpetrigsaure Salz enthaltende Höllenstein wird leichter grau. Enthält das Silber Wismuth, so sind auch in der Lösung Spuren Wismuth.

2. Ist das Silber Bruchsilber, es hat auch wohl Löthstellen, so wird es gelöst, in Chlorsilber verwandelt und mit Eisen reducirt, wie dies Seite 316 angegeben ist.

3. Enthält das Silber weniger als 10 Proc. Kupfer, so wie auch Wismuth, so löst man es in reiner Salpetersäure, dampft es zur Trockne ein, vermischt es mit trockenem kohlensauren Silberoxyd und erhitzt es bis zum Schmelzen. Das Silberoxyd des kohlensauren Silberoxyds scheidet das Kupferoxyd und Wismuthoxyd vollständig (Bleioxyd unvollständig) aus der salpetersauren Verbindung ab. CuO, NO^5 und AgO, CO^2 geben CuO und AgO, NO^5 und CO^2 . Auf 1 Aeq. Kupfer oder Wismuth ist wenigstens 1 Aeq. des kohlensauren Silberoxyds erforderlich. 8 Vereinsthaler (30 Stück = 1 Pfund fein) werden nach der Seite 314 und 324 gegebenen Anweisung in 110 Drachm. (400 Grm.) reiner 25proc. Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem porcellanen Kasserol im Sandbade zur Trockne (zuletzt unter Umrühren mit einem Glasstabe) eingedampft und mit dem kohlensauren Silberoxyde, welches man auf folgende Weise aus 3 Vereinsthalern dargestellt hat, gemischt. Man löst 3 Vereinsthaler in 40 Drachm. (150 Grm.) derselben Salpetersäure, fällt ohne weitere Filtration die mit dem 3fachen Volum heissem destill. Wasser verdünnte Lösung mit einer filtrirten Lösung von 24 Drachm. (90 Grm.) kryst. reinem kohlensauren Natron in der 4fachen Menge Wasser, oder soviel dieser Lösung, als ein Niederschlag entsteht, und stellt eine Stunde an einem heissen Ort bei Seite. Der Niederschlag ist kohlensaures Silberoxyd von gelblicher Farbe. Man bringt ihn in ein doppeltes Filter und wäscht ihn so lange mit Kohlensäure-freiem destill. Wasser aus, bis ein ablaufender Tropfen beim Verdampfen in einem Uhrgläschen keinen merklichen Salzzrückstand hinterlässt. (Die Waschwässer hebt man auf). Den Niederschlag mischt man noch feucht mit dem Silbersalze aus jenen 8 Thalern und lässt die Mischung an einem warmen Orte eintrocknen. Man kann auch, was besser ist, das kohlensaure Silberoxyd trocknen, zerreiben und mit dem trocknen salpetersauren Silberoxyd mischen. Die Mischung, womit ein porcellanenes Kasserol höchstens zu $\frac{2}{3}$ angefüllt ist, wird nun über freiem Feuer oder im

Sandbade erhitzt, bis sie vollständig geschmolzen ist. Die schwarze Salzmasse wird nach dem Erkalten in ungefähr 180 Drachm. (670 Grm.) heissem destill. Wasser gelöst, filtrirt, das Filter mit destill. Wasser ausgewaschen und die klare Silberlösung zur Trockne gebracht, geschmolzen und in die Form ausgegossen. Das Schmelzen geschieht in einem kleinen porcellanen Kasserol mit etwas abwärts geschweiftem Ausguss, in welchem man wiederholt, je nach der Menge der Kanäle in der Form, 30—40 Drachm. (120—150 Grm.) des trocknen Salzes schmelzt. Nochmals will ich die Bemerkung nicht unterlassen, dass man jedes Filter, durch welches man Silberlösungen filtriren will, an seinem oberen Rande mit Hilfe einer Spritzflasche mit destill. Wasser stark anzuweichen hat. Damit verhindert man die Anhäufung und das Abtrocknen der Salzlösung an dieser Stelle.

Es fragt sich nun, ob die Darstellung des Höllensteins im pharmaceutischen Laboratorium vortheilhaft sei. Aus 9 Thlr. erhält man $\frac{1}{2}$ Zollpfd. Höllenstein.

Silber	9 Thlr.	„	Sgr.	„	Pf.
reine selbstbereit. Salpetersäure 15 Unz.	—	1	—	9	—
reine Soda	—	—	—	6	—
dest. Wasser	—	1	—	6	—
Gefässe, Filter	—	5	—	—	—
Feuerung	—	4	—	—	—
Summa 9 Thlr. 12 Sgr. 9 Pf.					

Ein halbes Zollpfund kostet nach dem Preiscourant der Droguisten $12\frac{1}{2}$ Thlr. Die Arbeit ist nicht gerechnet, sowie auch der kleine Silberrückstand im Kupferoxyd und in den Filtern nicht in Abrechnung gebracht.

Je nachdem das Silber, welches man verarbeitet, mehr oder weniger Kupfer enthält, hat man auch verhältnissmässig mehr oder weniger kohlen-saures Silberoxyd der Salzmasse zuzusetzen. Wismuthmetall wird vom Silberoxyd auf nassem wie auf trockenem Wege abgeschieden, es macht also keine Schwierigkeit diesen Fremdling aus dem Silbersalze zu entfernen. Hatte man zur Vorsicht mehr als nöthig kohlen-saures Silberoxyd zugesetzt, so findet man den Ueberschuss zwischen dem ausgeschiedenen Kupferoxyd. Dieses wird mit Wasser ausgewaschen in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst, aus der heissen Lösung das Silber mit Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber ausgefällt und die filtrirte schwefelsaure Kupferoxydlösung zur Krystallisation gebracht. Das Chlorsilber wird gesammelt und gelegentlich nach der oben Seite 316 erwähnten Methode reducirt. Alle Filter, Silbertheile aus den Proben und sonstige Abfälle aus der Silbernitratbereitung werden gesammelt, getrocknet, eingäschert und in Chlorsilber umgesetzt. Auch die Waschwässer des kohlen-sauren Silberoxyds mit etwas Salzsäure ver-

setzt lassen einen sehr geringen Niederschlag von Chlorsilber fallen, welchen man sammelt.

Das Abdampfen, Eintrocknen der Silberlösungen, das Schmelzen des Silbernitrats darf nur in staubfreien Räumen stattfinden.

Die Beseitigung von Silberflecken an den Händen, die bei der Bereitung des Höllensteins nicht ausbleiben, beseitigt man durch wiederholtes abwechselndes Benetzen der Flecke mit Jodkaliumlösung, salpetersäurehaltiger Kochsalzlösung und endlich Aetzammonflüssigkeit. Noch ganz frische Flecke kann man allein mit Jodkaliumlösung beseitigen. Flecke in weisser Wäsche tilgt man mit Cyankaliumlösung.

Eigenschaften. Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd, der sogenannte Höllenstein, stellt farblose oder wenig graufarbige federkiel dicke runde Cylinder dar, auf dem Bruche mit krystallinischem concentrisch-strahligen Gefüge. Der Geschmack ist scharf metallisch bitter. Die Lösung reagirt nicht sauer, wie die der anderen Metallsalze. Das Silbersalz ist in gleichviel kaltem und dem halben Gewicht heissem Wasser löslich, auch in Weingeist und Aether. Mit organischen Substanzen in Berührung wird es, besonders unter Einfluss des Lichtes, geschwärzt und auf seiner Aussenfläche grau. Die mit der Auflösung getränkten organischen Substanzen werden in Folge der Reduktion des Silberoxyds violettfarbig oder schwarz.

Die Aufbewahrung geschieht in geschwärzten Gläsern, um das Licht abzuhalten. Aus den vorstehend angegebenen Gründen ist auch die Verpackung der Höllensteinstangen zwischen Samenkörnern, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen, ganz unzulässig. Reiner kurzfaseriger Asbest, durch Absieben vom Staub befreit, ist viel passender für diesen Zweck. Man fasst den Höllenstein nicht mit den Fingern an, sondern so weit es angeht mit der Pincette.

Anwendung. Innerlich giebt man den Höllenstein in Gaben von $\frac{1}{16}$ —1 Gran gegen Nervenkrankheiten (Epilepsie, Krämpfe, Migräne, Neuralgien, Herzklopfen, Cardialgie), gegen Krankheiten des Darmkanals (Darm- und Magenblutungen, Brechruhr, asiat. Cholera, Dysenterie, Durchfälle, Darmentzündungen etc.). Die physiologische Wirkung beruht in der Verbindung des Silberoxyds mit dem Eiweissstoff. Bei grossen Gaben verbindet es sich auch mit den Magenhäuten und wirkt korrodirend giftig. (Gegengift ist Kochsalz). Die Silberverbindungen erleiden zuletzt eine Reduktion, Silber lagert sich in dem Parenchym aller Organe ab und es wird die Haut (nach Verbrauch von 4—5 Drachm.) unverilgbar grau gefärbt. Aeusserlich wird Höllenstein als Adstringens und Causticum angewendet, indem er auch hier seine Verwandtschaft zu den Eiweisskörpern bethätigt, die Silberproteinate werden aber als fremdartige Körper nicht mehr ernährt und als Krusten und Schorf abgeschieden. Die Wirkung des Höllensteins Blutungen (nach Blutegel-

bissen) zu stillen und die Exsecutionen der Schleimhäute zu hemmen beruht in seiner Verwandtschaft zu dem Eiweisstoffe. Als Färbemittel für Haare wird er in Lösung und in Pomaden benutzt. In kleinen Mengen kann man im Handverkauf den Höllenstein als Aetzmittel mit Vorsicht unbedenklich abgeben.

Prüfung. Der Höllenstein soll reines salpetersaures Silbersoxyd darstellen. Verunreinigt kann er sein mit Chlorsilber, (welches den Höllenstein übrigens weniger zerbrechlich macht) Kupferniträt, Wismuthniträt, verfälscht mit den salpetersauren Salzen von Blei, Zink, Kali, Natron. Ein erbsengrosses Stück des Höllensteins wird in einigen Tropfen destill. Wasser gelöst (die Lösung ist neutral) und mit Aetzammonflüssigkeit im Ueberschuss versetzt und geschüttelt. Es soll daraus eine klare und farblose Flüssigkeit resultiren. Eine blaue Färbung zeigt Kupfer, eine Trübung Wismuth, Blei an. Ein zwei erbsengrosses Stück Höllenstein wird in einem Probiergläschen in 4—6 Tropfen destill. Wasser unter Erwärmen gelöst und die klare Lösung mit dem 10—12fachen Volum höchstrectif. Weingeist gemischt. Es darf weder eine krystallinische Abscheidung noch eine weisse Trübung eintreten (ein unbedeutendes Opalisiren der Mischung ist ohne Werth), im anderen Falle enthält der Höllenstein Chlorsilber, Wismuthsalz, Kalisalpeter. Wird der Mischung auch ein gleiches Volum Aether zugesetzt, so soll sie auch dann noch keinen krystallinischen Absatz liefern, widrigenfalls Natronsalpeter oder salpetersaures Zink und Blei vorhanden sind.

Zur näheren Konstatirung vieler dieser Verunreinigungen löst man 1 Gramm des Silbersalzes in destill. Wasser, fällt das Silber als Chlorsilber und trocknet das Filtrat in einem porcellanen Schälchen ein. Ein etwa bleibender Rückstand wäre nun specieller und zwar vor dem Löthrohr zu untersuchen.

Ein Stück Fliesspapier in einem Porcellanschälchen mit konc. Höllensteinlösung getränkt, getrocknet und angezündet, giebt eine alkalisch reagirende Asche bei Gegenwart von Natron- oder Kalisalpeter.

Der Höllenstein der Bairischen Pharmakopöe enthält eine absichtliche Beimischung von Kalisalpeter, weil dieser Zusatz den Höllenstein härter macht. Durch einen Zusatz von etwas Chlorsilber wird dieser Zweck weit besser erreicht.

Argilla.

Argilla. Bolus alba. Weißer Bolus. Weißer Thon.

Ph. Bor. Eine weisse von Sand und kohlensaurer Kalkerde freie Thonerde.

Der weisse Thon oder der weisse Bolus ist in seiner Hauptmenge eine natürliche kieselsaure Thonerdeverbindung, die kie-

selsaure, mitunter auch kohlensaure Verbindungen der Kalkerde und Bittererde enthält. Er ist ein häufiges Mineral. Für pharmaceutische Zwecke soll er nicht nur geschlämmt, also frei von Sand, sondern auch frei von kohlensauren Erden sein, welche letztere beim Uebergiessen mit einer verdünnten Säure leicht erkannt werden. *Ph. Bor.* fordert über das natürliche Maass hinaus eine weisse Farbe, gemeinlich ist der trockne weisse Thon nur von weisslicher Farbe.

Die Benennung *Argilla* ist unpassend, weil man darunter gemeinhin die reine Thonerde versteht, welche man aus Thonerdesalzen durch Alkalien abscheidet, anderer Seits beansprucht der gewöhnliche gelbe Töpferthon auch den Namen *Argilla*.

Anwendung. Zuweilen wird der weisse Bolus in Pulverform als Exsicicans bei nässenden Wunden, wunden Hautstellen, zum Bestreuen erysipelatöser Entzündungen gebraucht. Man benutzt ihn auch als ein indifferentes Konstituens von Pillen (mit *Argent. nitr.*, *Hydrarg. bichlorat.*). Im Laboratorium dient er zum Beschlagen der Retorten (vergl. Seite 138) und als Kittmaterial, in der Oekonomie mit Wasser angerührt zum Ausziehen der Fettflecke aus Holz.

Arsenum.

As. Arsēnum. Arsenium. Arsenicum *Ph. Hann.* (Cobaltum).
Arsen. Metallisches Arsen. (Fliegenstein).

Ph. Hann.

Bereits oben Seite 42 ist das metallische Arsen erwähnt. *Ph. Hann.* hat es unter dem ganz ungewöhnlichen und unrichtigen Namen „*Arsenicum*“ recipirt. Die alten Griechen und Römer belegten mit diesem Namen*) das Schwefelarsen (*Arsenicum luteum et rubrum*). In späterer Zeit bezeichnete man damit die arsenige Säure (*Arsenicum album*). Giebt es auch nun vereinzelt Chemiker die das Arsen *Arsenik* zu nennen pflegen, so ist das für die Verfasser einer Pharmakopöe, die alle Konfusionen in der Nomenklatur zu vermeiden und sogar zu beseitigen haben, keine Vorschrift. Jene gebrauchen aus Unwissenheit den Namen Arsenik, diese hätten verständiger sein sollen. Im Handel kennt man das Arsen unter dem Namen *Cobaltum**)* und Fliegenstein.

Das in den Handel kommende Arsen ist das natürliche oder gediegene Arsen (Scherbenkobalt), welches man im Böh-

*) *Arsenicum* wird abgeleitet von ἄρσεν oder ἄρσεν, männlich, stark; ἀρσενικόν, τό, das Männliche; wegen der heftigen giftigen Wirkung.

**) Der Name *Cobaltum* kommt von dem Böhmischen *kowally*, erzhaltig. Er ist in neuerer Zeit auf einen anderen metallischen Körper übertragen, der sich in den Erzen geschwisterlich mit Arsen verbunden hält. Dass *Cobaltum* von Kobold (Berggeist) abgeleitet sei, ist unwahrscheinlich.

mischen und Sächsischen Erzgebirge durch Angelaufensein in schwarzgrauen, nieren- oder kugelförmigen Massen mit schaliger Textur ausgräbt. In den Preiscouranten ist es unter dem Namen *Cobaltum ordinarium* aufgeführt. Künstlich scheidet man das Arsen auch aus dem Arsenkies, einer natürlichen Verbindung von Arseneisen und Schwefeleisen (FeAs, FeS_2), welches man in Thonröhren, die quer in einem Ofen liegen, erhitzt. Das hierbei sich verflüchtigende Arsen fängt man in besonderen Vorlagen auf. So bereitet bildet es bröcklige Stücken, aus metallglänzenden stahlgrauen spröden Krystalllamellen bestehend. In den Preiscouranten ist dieses krystallisirte Arsen als *Cobaltum crystallisatum* aufgeführt. Spec. Gew. 5,9—6,0. Bei schwacher Rothglühhitze ist es flüchtig und bildet an der Luft einen nach Knoblauch riechenden Dampf. An der Luft verliert das metallische Arsen nach und nach seinen Glanz und wird grauschwarz, in Folge der Bildung von Suboxyd. Mit lufthaltigem Wasser angefeuchtet bildet sich allmählig arsenige Säure. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich leicht in arsenige Säure.

Anwendung und Aufbewahrung. Das Arsen wird neben der arsenigen Säure in kleinen gut verstopften Glasgefäßen vor dem Zutritt der Luft und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Hin und wieder wird es noch als Fliegenstein gefordert. Die wässrige Abkochung wird nämlich als Fliegengift gebraucht. Von Rechtswegen müsste der Verkauf in den Apotheken gesetzlich verboten sein, da es eine Menge Mittel giebt, die als Fliegengift verwendbar, dem Menschen aber nicht schädlich sind. In der pharmaceutischen Chemie wird das Arsen zur Darstellung des *Arsenum jodatum* gebraucht. Für diesen Zweck soll es von metallischem Glanze sein und sich auch ohne einen Rückstand zu lassen in der Hitze verflüchtigen. Ist ein solches Arsen nicht zur Hand, so soll man es nach *Ph. Hann.* durch Sublimation reinigen. In eine kleine Glasretorte bringt man das unreine Arsen, stellt sie in eine Kapelle, überdeckt ihr Gewölbe mit Sand, legt an den Hals einen Kolben an und erhitzt die Kapelle stark. Gut ist es die Operation unter freiem Himmel vorzunehmen, denn die Arsendämpfe sind sehr giftig. Theils im Retortenhalse, theils im Kolben setzt sich das Arsen in metallischen Flimmern mit etwas arseniger Säure untermischt an. Nach dem Erkalten sammelt man das Sublimat und sondert die grösseren Krystallflimmern für den Gebrauch. Diese Sublimation ist immerhin eine sehr unangenehme. Im Falle das Arsen nur mit einer grauschwarzen Suboxydschicht bedeckt ist, übergiesst man es in einer Flasche mit Aetzammonflüssigkeit, macerirt 1—2 Tage, wäscht es dann mit destill. Wasser ab und trocknet es schnell zwischen Fliesspapier. Aetzammon zerlegt das Suboxyd in Arsen und arsenige Säure und löst letztere auf. Retorte, Kolben, Aetzammonflüssigkeit, Fliesspapier,

welche bei der Reinigung des Arsens gebraucht wurden, sind aus Vorsicht sorgsam zu beseitigen.

Arsenum jodatum.

As^{J3}. Arsenum jodatum. Arsenium jodatum. Arsenicum jodatum Ph. Hann. Arsenjodid. Arsensuperjodür.

Ph. Hann. Ein (1) Th. gepulvertes metallisches Arsen und sechs (6) Th. Jod werden in einem Digerirkölbchen in sechzig (60) Th. destill. Wasser gelöst. Die klare bräunlich gefärbte Flüssigkeit dampft man anfangs bei sehr gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{6}$ ein und lässt sie dann bei gewöhnlicher Temperatur eintrocknen.

Es giebt mehrere Vorschriften zur Darstellung dieses Präparats. Die einfachste Darstellung ist das Zusammenschmelzen von 6 Th. feingepulvertem metallischen Arsen und 31 Th. Jod in einem Medicinglase, das man in ein Sandbad gestellt hat. Die Schmelzung geschieht bei gelinder Wärme und überschüssiges Jod verflüchtigt sich. Nach dem Erkalten zerschlägt man das Glas und sammelt die orangenrothe, glänzende krystallinische Substanz. Bei etwas stärkerer Hitze sublimirt dieselbe und die lockeren sublimirten Krystallblättchen fallen immer wieder in die schmelzende Masse zurück. Beabsichtigt man die Darstellung des sublimirten Präparats, so giebt man 1 Th. Arsen und 5 Th. Jod in eine Retorte, setzt diese in ein Sandbad, überschüttet die Wölbung mit Sand, verlängert ihren Hals mit einem Glasrohr oder einer Allonge und sublimirt bei allmählig verstärktem Feuer. Es setzen sich ziegelrothe glänzende Blättchen im Retortenhalss und Ansatzrohr an.

Die Vorschrift der *Ph. Hann.* ist weniger eine gut gewählte, als man einen so giftigen Körper lange bearbeitet und herumstehen lassen muss. Die Lösung wird von einem etwaigen Bodensatze klar abgegossen und im Wasserbade eingeengt. Wegen der Giftigkeit und der entweichenden Joddämpfe ist diese Operation an einem abgesonderten Orte vorzunehmen. Das endliche Austrocknen der Lösung geschieht am besten über Schwefelsäure. Das Verhältniss von 1 Th. Arsen zu 6 Th. Jod ist kein ganz richtiges

$$\begin{array}{ccccccc} \text{As} & & 3\text{J} & & \text{Arsen} & & \text{Jod} \\ 75 & : & 3 \times 127 & = & 1 & : & x (=5,08). \\ & & 381 & & & & \end{array}$$

Ein kleiner Ueberschuss an Jod schadet nicht, da er die Oxydation des Arsens hindert. Auf 1 Th. Arsen genügen $5\frac{1}{4}$ Th. Jod völlig. Beim Abdampfen verflüchtigt sich das überschüssige Jod. Wollte man das Abdampfen in der Wärme bis zur Trockne fortsetzen, so würden sich grössere Mengen arseniger

Säure (unter Verdunstung von Jod und Jodwasserstoff) bilden. Das auf nassem Wege bereitete Arsensuperjodür bildet eine mennigrothe, krystallinische, in Wasser vollständig lösliche Masse, die sich erhitzt vollständig verflüchtigt. In gut verstopften kleinen Glasgefässen wird es neben der arsenigen Säure aufbewahrt.

Anwendung. Das Arsensuperjodür ist schon bei einer Gabe von 1 Gran ein gefährliches Gift. Innerlich giebt man es zu $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{6}$ Gran 3—4mal täglich in Pillenform als ein kräftiges Alterans bei hartnäckigen Hautausschlägen, Kopfgrind, Brustkrebs, Scirrhus. Aeusserlich findet es in Salben (2—4 Gran auf 1 Unz. Fett) Anwendung bei fressenden Flechten, Geschwüren etc. Der *Liquor Superjodureti Arsenici* ist eine Lösung von 1 Gran des Präparats in 1 Unz. Wasser.

Arsenum sulphuratum flavum.

AsS³. Arsenicum sulphuratum flavum Ph. Hann. Auripigmentum. Arsenicum citrinum. Auripigment. Sperment. Rauschgelb. Arsensuperfälsch.

Ph. Hann.

Schwefel und Arsen verbinden sich in mehreren Verhältnissen. Realgar, rother Arsenik, hat die Formel AsS². Dieses wird mitunter zum Chinesischen Weissfeuersatze, auch in der Färberei gebraucht.

Das Auripigment ist Dreifach-Schwefelarsen (AsS³) und der arsenigen Säure proportional zusammengesetzt. Man erhält es beim Niederschlagen einer mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung der arsenigen Säure mit Schwefelwasserstoff. In der Natur findet es sich mit citronengelber, mehr oder weniger ins Grünlichgraue oder Bräunliche ziehender Farbe, theils derb, theils in schönglänzenden rhombischen Prismen krystallisirt, an den Kanten durchscheinend, in dünnen Blättern durchsichtig, leicht zerbrechlich. Am häufigsten kommt es in Flötzgebirgen vor. Gegraben wird es in Persien, Serbien, Ungarn. Das Persische ist das schönste. Auf künstlichem Wege wird es im Grossen durch Sublimation eines Gemenges aus 7 Th. Giftmehl (arseniger Säure) und 1 Th. Schwefel dargestellt. Die Sublimationsgefässe sind denen gleich, in welchen der weisse Arsenik durch Sublimation gereinigt wird. Dieses künstliche Präparat hat eine citronengelbe Farbe. Es enthält viel arsenige Säure, daher es sehr giftig ist. Bei Aufbewahrung und Verkauf desselben sind also auch alle die Vorsichtsmaassregeln nöthig, welche in dieser Hinsicht unter *Acid. arsenicosum* erwähnt sind. Von den altgläubigen Juden wird es häufig verlangt, welche daraus mit gelöschtem Kalk und Wasser einen Brei (*Rhusma*) zur Entfernung des Barthaars mischen. Je mehr Schwefel das Auripigment enthält, um so mehr eignet es sich hierzu.

Atropium.

⁺At. Atropinum. Atropium. Atropin.

Ph. Hass. Ein Präparat chemischer Fabriken aus allen Theilen der *Atropa Belladonna*, vorzugsweise aus der Wurzel. Es sind zarte farblose seidenglänzende, meist nadelförmige Krystalle.

Ph. Hann. Die frischen Wurzeln der *Atropa Belladonna* werden zerquetscht, der Saft ausgepresst und diese Operation unter Zusatz von etwas Wasser noch einmal wiederholt. Man vereinigt beide Auszüge und lässt einige Stunden ruhig stehen, trennt sie von dem am Boden befindlichen Stärkemehl, kocht sie in einem kupfernen Kessel einmal auf und trennt das ausgeschiedene Eiweiß durch Koliren. Man giebt die Flüssigkeit auf eine Flasche, setzt auf hundert Theile derselben Aetzkalilauge bis zur alkalischen Reaktion, dann einen Th. Chloroform hinzu. Die verschlossene Flasche wird wiederholt und anhaltend tüchtig durchschüttelt, und das Chloroform, nachdem es sich von der Flüssigkeit vollständig abgeschieden hat, durch einen Scheidetrichter getrennt. Dieselbe Behandlung mit einer gleichen Menge Chloroform wird noch einmal wiederholt, und nachdem auch dieses wieder abgeschieden ist, filtrirt man in einem von der äusseren Luft abgeschlossenen Raume das abgeschiedene Chloroform und destillirt es im Wasserbade ab. Der Rückstand wird in höchstrectif. Weingeist gelöst, mit gereinigter thierischer Kohle bis zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt, das Filter mit etwas höchstrectif. Weingeist ausgewaschen und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Atropium sulphuricum.

⁺At,SO³. Atropinum sulphuricum. Sulphas atropinicus.
Schwefelsaures Atropin.

Ph. Bor. Das schwefelsaure Atropin bildet zarte dünne glänzende luftbeständige, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Prismen. Ein Theil in 1000 Th. Wasser gelöst ist von bitterem, Ekel erregendem Geschmacke und erweitert die Pupille.

Ph. Hann. Atropin wird mit der doppelten Menge destill. Wasser übergossen und dazu verdünnte Schwefelsäure gesetzt, als genau zur Auflösung erforderlich ist. Dann lässt man an einem mässig warmen Orte eintrocknen.

Das Atropin wurde um das Jahr 1833 von Geiger, Hesse und Mein entdeckt, von letzterem zuerst krystallisirt dargestellt, *Planta* glaubte die Identität (?) des aus *Atröpa Belladonna* gewonnenen Atropins mit dem in den Stechapfelsamen (von *Datura Stramonium*) enthaltenen Daturin bestätigen zu können.

Das Atropin ist ein Alkaloid, welches sich an eine eigen-

thümliche Pflanzensäure (Atropasäure) gebunden in allen Theilen der *Atropa Belladonna* vorfindet. Die Vorschrift der *Ph. Hann.* zur Darstellung des Atropins ist die *Rabourdin'sche*. Sie ist nur auf die Wurzel bezogen, doch kann man die ganze frische Pflanze derselben Behandlungsweise unterwerfen. Die Vorschrift selbst ist gut und giebt ein befriedigendes Resultat. Aus dem von Eiweis und Satzmehl befreiten Pflanzensaft wird das Atropin durch das Kali aus seiner Salzverbindung abgeschieden, und vom Chloroform aufgenommen. Die Ausbeute aus dem frischen Vegetabil beträgt ungefähr 0,07—0,1 Proc.

Procter giebt folgende Vorschrift. 1000 Th. gepulverte Wurzel werden mit Weingeist genässt und im Verdrängungsapparat mit Weingeist extrahirt, bis das Filtrat 6000 Th. beträgt. Denselben setzt man 50 Th. gelöschten Kalk hinzu, macerirt unter Umschütteln 24 Stunden, nimmt die alkalische Reaktion der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure weg, filtrirt und verdunstet bis auf 150 Th. Auf der syrupdicken Flüssigkeit schwimmt das fette Oel der Wurzel in Gestalt eines krystallinischen Ueberzuges. Man verdünnt den Syrup mit 200 Th. Wasser, filtrirt ihn durch ein vorher genässtes Filter und wäscht so lange nach, bis das Filtrat ungefähr 380—400 Th. beträgt. Das Filtrat schüttelt man mit 50 Th. Chloroform (worin sich das schwefelsaure Atropin nicht löst). Das Chloroform scheidet man ab, setzt der Flüssigkeit wiederum 75 Th. Chloroform, dann soviel Aetzkalklauge hinzu, bis eine alkalische Reaktion hervortritt, und schüttelt wiederholt tüchtig um. Man lässt nun das mit Atropin beladene Chloroform absetzen, sondert es ab und überlässt es der freiwilligen Verdunstung. Das zurückbleibende Atropin wird schliesslich noch einmal in wasserfreiem Weingeist aufgelöst, mit Thierkohle geschüttelt und der Krystallisation überlassen. Ausbeute beträgt 0,3 Proc. der getrockneten Wurzel.

Das schwefelsaure Salz wird am meisten in der Medicin angewendet und dem weniger löslichen Atropin vorgezogen. Zu seiner Darstellung hat die *Ph. Hann.* eine einfältige Vorschrift gegeben, denn das Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure zu dem Atropin, bis dieses aufgelöst ist, bleibt in allen Fällen eine zu wage Operation, aus der die Darstellung eines neutralen Salzes nicht resultirt. Man giebt in ein porcellanenes Kasserol 1 Th. der officinellen verdünnten Schwefelsäure und 2 Th. destill. Wasser, macht das Gemisch etwas mehr als lauwarm und setzt nach und nach Atropin hinzu, bis nach Umrühren mit einem Glasstäbchen die Flüssigkeit völlig neutral oder kaum merklich alkalisch ist. Dann dampft man diese im Wasserbade bei 60—70° C. bis ungefähr auf $\frac{1}{2}$ Volum ein und trocknet sie in einem flachen porcellanenen Gefässe an einem mehr als lauwarmen Orte oder über Schwefelsäure aus, bis sie eine spröde harte Masse bildet. Auf diese Weise erhält man das

Präparat im amorphen Zustande. *Ph. Bor.* fordert das krystallisirte Salz. Das schwefelsaure Atropin krystallisirt äusserst schwierig, jedoch leicht aus seinen völlig wasserfreien Lösungsmitteln. In ein Kölbchen bringt man eine Portion total wasserfreien Weingeist oder wasserfreien Essigäther, erwärmt die Flüssigkeit fast bis zum Kochen und trägt allmählich so lange das völlig ausgetrocknete Atropinsalz ein, als unter bisweiligem Agitiren gelöst wird. Die heisse Lösung giesst man auf einen flachen Porcellanteller oder ein flaches gläsernes Gefäss und stellt es mit einem Hute von Fliesspapier überdeckt an einen durch eine Lage Aetzkalk trocken gehaltenen Ort von 16–25° C. Der Weingeist oder der Essigäther verdampft und hinterlässt das krystallisirte Salz, das aber nicht in seiner schönen Form gesammelt werden kann, enthielt das Lösungsmittel nur die geringste Feuchtigkeit, weil sich nämlich dann amorphes Salz bildet, welches die Krystalle an die Gefässfläche fest ankittet.

Eigenschaften. Das Atropin bildet alkalisch reagirende farblose seidenglänzende, mehr oder weniger ausgebildete feine nadelförmige durchsichtige, in Klümpchen locker zusammenhängende Krystalle. Meist kommt das Atropin im amorphen Zustande, als eine weisse oder fast weisse krümlige Substanz in den Handel. Das Atropin ist geruchlos, aber von ekelhaftem metallischen, sehr bitteren, scharfen Geschmack, löslich in 350–400 Th. kaltem, 50 Th. heissem Wasser, in 8–10 Th. Weingeist, 30–35 Th. Aether, 1½ Th. Chloroform, 8–10 Th. fettem Oel. In der wässrigen Lösung zersetzt sich das Atropin nach und nach. Bei 90° C. schmelzen die Krystallnadeln und verflüchtigen sich zum Theil bei 140° unter Aufblähen. Atropin ist ein heftiges Gift.

Die Atropinsalze krystallisiren sehr schwierig. Die Alkalien fällen das Atropin aus seinen Lösungen, im Ueberschuss lösen sie aber das gefällte wieder auf. Kaustische fixe Alkalien im Ueberschuss wirken darauf zersetzend. Die chemische Zusammensetzung des Atropins entspricht der Formel $C^{17}H^{23}NO^6$. Das Symbol ist *At*.

Eigenschaften des schwefelsauren Atropins. Dieses soll nach Vorschrift der *Ph. Bor.* ein Salz in zarten farblosen glänzenden Prismen darstellen. Gemeinlich ist das im Handel vorkommende Präparat eine krümlige amorphe weisse Substanz. Es ist in 3 Th. kaltem Wasser, 35 Th. wasserfreiem, in 10 Th. höchstrectificirtem Weingeist löslich, unlöslich in Chloroform und absolutem Aether. Das krystallisirte Salz scheint kein Krystallwasser zu enthalten.

Anwendung und Aufbewahrung. Das Atropin und sein schwefelsaures Salz gehören zu den direkten Giften. Beide werden nach den in dieser Hinsicht gegebenen Vorschriften aufbewahrt. Das Atropin besitzt die Wirkung der Belladonna in concentrirtester Form und wird in Dosen von $\frac{1}{200}$ – $\frac{1}{40}$ Gran gegeben, meist aber als Augewasser, gelöst in 400–3000 Was-

ser, zur Erweiterung der Pupille gebraucht. Das aus England kommende Präparat soll für diesen Zweck viel vortrefflicher und ohne alle widrige Nebenwirkung sein. Es ist mehr denn wahrscheinlich, dass das Englische Präparat Daturin ist oder enthält, dessen chemische Identität mit dem Atropin zu bezweifeln ist, obgleich beide chemisch und physisch ähnlich sind. Daturin scheint weit stärker, aber milder und sicherer zu wirken.

Prüfung. Eine Probe des Atropinpräparats auf Platinblech erhitzt schmilzt zuerst, stösst unter Aufblähen weisse Nebel aus, entzündet sich und verbrennt mit hellleuchtender Flamme mit Hinterlassung einer glänzenden Kohle, die bei weiterem Erhitzen vollständig ohne Rückstand verglüht. In farbloser konc. Schwefelsäure muss es sich ohne Färbung lösen. 1 Th. in 250 Th. salzsäurehaltigem Wasser gelöst darf durch kohlen-saures Natron nicht getrübt werden, im anderen Falle enthält es das von Hübschmann im unreinen Atropin nachgewiesene harzähnliche Belladonnin oder ein anderes Alkaloid.

Auro-Natrium chloratum.

Aurum muriaticum natronatum. Aurum chloratum natronatum. *Ph. Hann.* Aurum natro-chloratum *Ph. Hass.* Aurum muriaticum. Chloratum Auri cum Chloreto Natrii. Chlorgoldnatrium.

Ph. Bor. Neun (9) Th. Chlorwasserstoffsäure und drei (3) Th. Salpetersäure werden auf drei (3) Th. reines Gold gegossen und erwärmt, bis letzteres gelöst ist. Die Lösung wird in einem porcellanen Gefässe in der Wärme des Dampfbades zur Syrupsdicke eingedampft, hierauf nach dem Erkalten die erstarrte Salzmasse in der genügenden Menge destill. Wasser gelöst, filtrirt, eine filtrirte Lösung aus fünf (5) Th. Chlornatrium in vierundzwanzig (24) Th. destill. Wasser dazugesetzt, die Mischung im Dampfbade zur Trockne eingedampft und der Verdampfungsrückstand zerrieben. Er bildet ein gelbes Pulver.

Ph. Hass., Hann. lassen das Präparat in ähnlicher Weise bereiten.

Das Gold, welches man zur Darstellung des Chlorgoldnatrium verwenden darf, ist entweder rein oder es enthält nur Spuren Silber. Bruchgold, welches Kupfer Silber Blei enthält, wird erst auf die unter *Aurum* angegebene Weise von diesen Metallen gereinigt. Münzen von reinerem Golde sind z. B. Hannöversche, Krennitzer, Oesterreichische, Holländische, Preussische Dukaten. (Die beiden ersten Dukaten sind besonders reines Gold.) Sie enthalten ungefähr 1 Proc. Silber. Um das Gold auf verunreinigende Metalle zu prüfen, übergiesst man es mit reiner Salpetersäure und erwärmt einige Stunden. Das

Gold wird von dieser Säure nicht im mindesten gelöst. Man giesst die Säure ab, versetzt mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch Chlorsilber fällt, und dann mit Aetzammon im Ueberschuss, das bei Gegenwart gelösten Kupfers eine blaue Färbung erzeugt. Ist Kupfer vorhanden und der Chlorsilberniederschlag bedeutend, so wird die Darstellung des reinen Goldes nach der unter *Aurum* angegebenen Methode unerlässlich.

In einem Kölbchen übergiesst man 3 Th. reines Gold mit 12 Th. Königswasser, einer Mischung nämlich aus 9 Th. reiner Chlorwasserstoffsäure und 3 Th. reiner Salpetersäure (vergl. *Aqua regia*). Man setzt auf das Kölbchen ein kleines Glastrichterchen und stellt an einem lauwarmen Orte bei Seite. Schalen sind hier weniger gut angebracht, weil stets etwas der Lösung über den Rand hinwegspritzt. Mehr denn laue Wärme im Anfange würde nur eine unnöthige Zerstreung von Chlor zur Folge haben. Gegen das Ende der Operation unterstützt man, um den letzten Rest des Goldes zu lösen, durch stärkeres Erwärmen und setzt, wenn es nöthig sein sollte, noch etwas Königswasser hinzu. Die gelbe Lösung bringt man im Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz, um sie von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und den Stickstoffoxyden einiger Maassen zu befreien. Erkalte stellt die Salzmasse eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure dar. Sie wird in kaltem destill. Wasser gelöst und filtrirt, wenn sie etwa kleine Mengen Chlorsilber enthält. Dem Filtrat mischt man nun die filtrirte Kochsalzlösung (aus reinem trocknen Chlornatrium bereitet) hinzu und dampft im Wasserbade zur Trockne ein. Das Filtrum, durch welches man die Goldlösung giesst, wird vorher besonders an seinem oberen Rande mit Hilfe einer Spritzflasche gehörig durchnässt und am Ende der Filtration auch in derselben Weise mit Wasser nachgewaschen. Das Abgiessen der Lösung in das (nicht zu grosse) Filter geschieht an einem gegen den Gefässrand gehaltenen Glasstabe, um jeden Verlust an Goldlösung zu vermeiden. Das Abdampfen und Eintrocknen der Goldlösung in der Wärme des Wasserbades ist, sobald sie concentrirter wird, nothwendig inne zu halten, weil bei höherer Temperatur (150° C.), die beim Gebrauch der freien Flamme nicht zu vermeiden ist, Chlor entweicht, und das Salz zum Theil in Goldchlorür übergeht. Das gehörige Trocknen im Wasserbade erfordert zwar einige Stunden längere Zeit, doch es sichert die Güte des Präparats. Sobald die Lösung bis zur Syrupkonsistenz eingeeengt ist, rührt man mit einem Glasstabe um, um die Abscheidung von Kochsalzkrystallen zu verhüten. Während dieser Operation hat man besonders Staub fern zu halten. Organische Substanzen wirken hier ebenso reducirend wie bei Silberpräparaten. Die Ausbeute beträgt 10–10 $\frac{1}{3}$ Th. Zu tadeln ist an der Vorschrift, dass sie kein *Natrium chloratum depuratum et siccatum* (vergl. d. Art) ver-

langt, denn mancher Arbeiter kann den Glauben haben, dass hier das schlechte und immer etwas feuchte Kochsalz, wie es in Preussen Monopolwaare ist, anwendbar sei. Da das Chlorgoldnatrium etwas hygroskopisch ist, wird es noch warm mit einem erwärmten Pistill zerrieben und alsbald in das Standgefäss gebracht.

Der Vorgang des AuflöSENS des Goldes in Königswasser beruht auf dem freien Chlorgehalt des letzteren. — 3ClH und NO^5 bilden 3Cl und NO^2 und 3HO . — Au und 3Cl geben AuCl^3 . — NO^2 (Stickoxyd) entweicht als Gas, nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und wird zu NO^4 (Untersalpetersäure), welche braunrothe Dämpfe bildet.

Die Darstellung des Präparats im pharmaceutischen Laboratorium ist vortheilhaft, wenn man die Arbeit nicht veranschlägt.

1 Oesterreichischer Dukaten *)	95 Sgr.
Königswasser 4 Drachm. und Kochsalz . . .	$\frac{1}{2}$ —
Gefässe, Filtra, Verlust	$2\frac{1}{2}$ —

Ausbeute: 185 Gran oder 11,5 Gramm.

(staubtrocken) 98 Sgr.

In den Preiscuranten findet man das Quentchen Zollgewicht (=27,3 Gran) mit 18—20 Sgr. notirt. Demnach würde jene Ausbeute, im billigeren Preise 122 Sgr. Werth haben. Bei der Selbstbereitung liegt nicht nur ein ökonomischer Vorthail vor, man ist auch der richtigen Zusammensetzung des Präparats versichert.

Eigenschaften. Das nach den obigen Vorschriften bereitete Chlorgoldnatrium ist ein Gemisch von Goldchlorid, chlorwasserstoffsauerm Goldchlorid und Chlornatrium, mit einem Goldgehalt von 30 Proc., also keine chemische Verbindung wie das krystallirte Chlorgoldnatrium (*Sal Auri Figuieri*, $\text{NaCl}, \text{AuCl}^3 + 4\text{HO}$). Das Kochsalz ist gleichsam ein verdünnender, gegen Zersetzung schützender Zusatz zum Goldchlorid. Das officinelle Präparat bildet ein goldgelbes trocknes krystallinisches Pulver von unangenehmem metallischen scharfen styptischen Salzgeschmack. Es ist nur wenig hygroskopisch, wenn es reines Chlornatrium enthält.

Anwendung. Dieses Goldpräparat ist von kaustischer, in grösseren Gaben aber von giftiger Wirkung. Es erzeugt Allgemeinwirkungen, die denen des Aetzsublimats ähnlich sind. Man giebt es zu $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{8}$, höchstens bis zu 1 Gran 1—2mal täglich in Pulvern oder Pillen bei Syphilis, Krebs, scrophulösen Leiden, hypochondrischen Zuständen, Marasmus etc. Aeusserlich braucht man es in Pulvermischungen, Salben, Auflösung. Man gebraucht das Salz auch in der Lösung zum Färben der Haare, in der Photographie, und seine Auflösung in Aether zum Vergolden von Stahlwaaren.

*) Obgleich in Oesterreich das Verarbeiten von Gold- und Silbermünzen verboten ist, so nahm ich mir dennoch die Freiheit, einen österreichischen Dukaten zum Nutzen der Kommentation zu der Preussischen Pharmakopöe flüssig zu machen.

Das kochsalzhaltige Goldsalz wird auch dann dispensirt, wenn der Arzt nur *Aurum muriaticum* oder *Aurum chloratum* verordnet.

Aufbewahrung. Man bewahrt das Goldsalz besonders vor Staub und feuchter Luft geschützt, also in gut verstopften Glasflaschen auf.

Prüfung. Erhitzt man in einem Probircylinder eine Probe mit Kupferfeile und konc. Schwefelsäure und es entweichen braunrothe Dämpfe, so lässt dies auf einen Rückhalt von Salpetersäure schliessen. Kupfer und Silber bleiben als schwarze unlösliche Schwefelmetalle zurück, wenn das Chlorgoldnatrium mit verdünnter Schwefelammoniumflüssigkeit digerirt wird. Wasserfreier Weingeist darf nur 36 Proc. des Präparats ungelöst lassen, im entgegengesetzten Falle enthält es zuviel Chlornatrium. Der Weingeist löst nämlich nur das Goldchlorid und soviel Chlornatrium auf, als der quantitativen Zusammensetzung des krystall. Chlorgoldnatrium entspricht. Auch kann man, was noch besser ist, ein gewogenes Quantum des Goldsalzes glühen, den Rückstand auswaschen und das übrig bleibende Gold durch Nachwägen bestimmen. 10 Th. Goldsalz geben 3 Th. Gold.

Aurum.

Au. Gold.

Ph. Hass., Hann.

Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt und hat durchschnittlich dem Silber gegenüber von je an denselben Materialwerth behauptet. Die Arzneikräfte des Goldes scheinen auch schon im Alterthum bekannt gewesen zu sein. Die Fabel erzählt, dass *Moses* das goldene Kalb durch Feuer bereits trinkbar gemacht habe. *Geber* im 8ten Jahrh. rühmt das Gold als eine erheiternde, die Jugendkraft erhaltende Substanz und spätere Aerzte gebrauchten es zu denselben medicinischen Zwecken wie die heutigen.

In der Natur findet man das Gold in allen Theilen der Erde meist gediegen. Die Golderze sind vorzugsweise Verbindungen des Goldes mit Silber, Tellur, Palladium. Hierher gehören das Schrifterz (enthält Gold Silber Tellur), das Weissstellur (Gold Silber Tellur Blei), das Blättererz (Gold Tellur Blei Antimon Schwefel). Gediegen findet es sich selten in grossen Massen. Es kommt krystallirt, drathförmig, in Platten, Körnern oder höchst fein zertheilt im Quarz, Grünstein, Syenit vor und begleitet gemeinlich den Schwefelkies des Urgebirges, häufig auch die Erze anderer Metalle. Nach der Verwitterung und mechanischen Zerstörung der goldführenden Gesteine ist es auch in den Zersetzungsprodukten und Schüttmassen derselben enthalten. Daher findet man es in den Ab-

lagerungen, welche sich aus den zertrümmerten und durch die Fluthen weggeschwemmten Gebirgsmassen gebildet haben, in der Nähe der Gebirge und im Sande der Flüsse. Das meiste Gold liefern Californien, Südamerika, Mexico, Russland, Australien.

Aus dem goldhaltigen Sande wird das Gold durch Schlämmen gesondert, Waschgold. Aus den goldärmeren Erzen scheidet man es in derselben Art, wie das Silber. Ist das gewonnene Gold silberhaltig, so wird es durch das sogenannte Affinirverfahren, Affinage, vom Silber getrennt. S. Seite 318. Auch wird die aus Gold und Silber bestehende Legirung in heisser Salpetersäure gelöst, wobei das Gold zurückbleibt. Dieses Verfahren heisst die Quartscheidung, Scheidung in der Quart. In neuerer Zeit röstet man auch wohl die goldhaltigen Erze, um die Schwefelmetalle zu zerstören, und zieht das Gold im Wege der Deplacirung mittelst Chlorwasser aus, aus welcher Lösung das Gold mit Eisenvitriol metallisch gefällt wird.

Das verarbeitete Gold ist niemals rein, weil es in diesem Zustande zu weich und der Abnutzung zu sehr unterworfen ist. Man findet es daher in verschiedenen Verhältnissen mit Silber oder Kupfer oder mit diesen beiden Metallen zugleich legirt. Der Goldgehalt der Legirung wird meist noch nach Karat und Grän angegeben. Die Mark wird nämlich in 24 Karat und das Karat in 12 Grän eingetheilt. Von einer Legirung aus 21 Th. Gold und 3 Th. Silber z. B. sagt man, dass sie 21 Karat enthalte.

Für pharmaceutische Präparate ist das Gold der Dukaten, welches mit durchschnittlich 1 Proc. Silber legirt ist, hinreichend rein. Das Silber wird bei seiner Auflösung als Chlorsilber abgeschieden. Zur Verwerthung von Bruchgold, das eine Legirung des Goldes mit verschiedenen Mengen Silber und Kupfer ist, stellt man Gold auf folgende Weise rein dar: Nachdem das Gold, 1 Th., wenn nöthig, äusserlich mit Sodälösung gereinigt ist, übergiesst man es in einem Kolben mit der 4fachen Menge Königswasser (siehe *Aqua regia*) und löst in der Weise, wie unter *Auro-Natrium chloratum* angegeben ist, auf. Die Lösung wird bis zur Syrupskonsistenz abgedampft, der Rückstand in der 30fachen Menge destill. Wasser gelöst, filtrirt (um gegenwärtiges Chlorsilber abzusondern) und nun mit etwas schwefelsaurer Natronlösung versetzt. Ist nämlich (von Löthungstellen herrührend) Blei gegenwärtig, so muss dieses erst als schwefelsaures Bleioxyd gefällt und durch Filtration beseitigt werden. Die klare Goldlösung wird nun mit einer filtrirten Lösung aus 8 Th. krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul in 40–50 Th. Wasser und 1 Th. reiner Chlorwasserstoffsäure gemischt. Das Gold fällt als Metall in Gestalt eines braunen Pulvers nieder. Das Eisensalz (FeO, SO^2) entzieht nämlich dem Goldchlorid (AuCl^3) alles Chlor, verwandelt

sich in schwefelsaures Eisenoxyd ($\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$) und in Eisenchlorid (Fe^2Cl^3), welche gelöst bleiben, und das Gold fällt nieder. $6(\text{FeO}, \text{SO}^3)$ und AuCl^3 geben $2(\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3)$ und Fe^2Cl^3 und Au. Gegenwärtiges Kupfer bleibt als Chlorid in der Lösung. Das Goldpräcipitat wird erst mit Chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften des Goldes. Gold ist ein gelbes glänzendes Metall, welches in den Formen des regulären Systems krystallisirt. Es ist weicher als Silber und das geschmeidigste und dehnbarste unter den Metallen. Spec. Gew. 19,2 bis 19,6. Das durch Präcipitation gewonnene Gold ist ein zimmtbraunes glanzloses Pulver, welches durch Drücken oder Reiben Metallglanz annimmt. Das in Wasser schwebende Goldpulver lässt das Licht mit blauer Farbe durchfallen. Es schmilzt bei ungefähr 800°C. , wobei es sich stark ausdehnt. In der Schmelzhitze ist es nicht flüchtig. In der höchsten Hitze einer Feueresse oder in dem Brennpunkt eines starken Brennglases geschmolzen, verflüchtigt es sich etwas.

Unter den Metallen hat das Gold die geringste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Es bleibt daher an der Luft bei jeder Temperatur unverändert. In Königswasser oder ähnlichen Chlor entwickelnden Mischungen ist es unter Bildung von Chlorgold löslich.

Aurum foliatum.

Aurum foliatum. Blattgold.

Ph. Bor. *Es soll von anderen Metallen möglichst frei sein.*

Ph. Hass., Hann. *Es soll ein reines Gold sein.*

Das Blattgold wird zum Vergolden der Pillen, auch zur Darstellung des gepulverten Goldes (durch Zerreiben mit schwefelsaurem Kali und Auswaschen mit Wasser) gebraucht. Ein geringer Silbergehalt ist hierbei unwesentlich, Kupferhaltiges Blattgold ist aber zu verwerfen. In dünnsten Blättern ist das Gold mit grünlichblauer Farbe durchscheinend.

Die Darstellung des Blattgoldes beruht auf der ungemeinen Dehnbarkeit des Goldes. Sie wird vom Goldschläger betrieben. Das Gold wird zu einer $\frac{1}{2}$ Fuss dicken und 1 Fuss langen Stange, Zaine, ausgegossen, auf einem ebenen Amboss mittelst Hämmerns bis zur Dünne 1 Linie gestreckt, hierauf durch ein kleines Walzwerk zu einer Länge von 12 Fuss und dann durch Hämmern noch weiter ausgedehnt. Mit der Plattenscheere theilt man nun die Goldlamelle in 1 Q.-Zoll grosse Platten. Diese werden zu 100 bis 150 zwischen Pergamentblätter geschichtet und mit schweren Hämmern immermehr ausgedehnt, so dass das 1 Q.-Zoll grosse Goldblättchen eine Ausdehnung von $4\frac{1}{2}$ Q.-Zoll erlangt. Auf einem mit Mariengläse bestreuten ledernen Polster wird jedes Blättchen in 2 Theile zerschnitten und die Ausdehnung derselben in der Dünneuetschform durch Hämmern fortgesetzt. Endlich werden die Blättchen in die Haut- oder Löhform gebracht, in welcher sie vollkommen dünn geschlagen werden. Letztere besteht aus meh-

rerer Hundert grauen, durchsichtigen, sehr dünnen, doppelt aufeinandergeklebten häutigen Blättern, den Goldschlägerhäutchen, welche aus der äusseren vom Fette befreiten Haut des Mastdarms der Ochsen dargestellt werden. Die Goldblättchen, die aus der Hautform kommen, werden wieder getheilt und mit einer hölzernen Pincette zwischen die Blättchen eines Büchelchens aus sehr feinem, mit Bolus gefärbtem und dünngeschlagenem Papiere, dem Goldschlägerpapiere, gelegt. Die Dicke eines Goldblättchens beträgt ungefähr den 200000. Theil eines Zolles. 12 Büchelchen bilden 1 Buch oder Pack. Das Format des Goldblattes ist verschieden. Man unterscheidet daher kleine, mittlere und grosse Form. Das reinste Blattgold ist das Feinblattgold und für pharmaceutische Zwecke verwendbar.

Prüfung. Ein Blättchen Gold wird mit etwas reiner Salpetersäure einige Minuten erwärmt, die Säure vom ungelösten Metalle abgossen und mit Aetzammonflüssigkeit übersättigt. Es darf keine blaue Flüssigkeit entstehen, was einen Kupfergehalt anzeigen würde. Das in der Salpetersäure ungelöst gebliebene Metall wird mit einem Gemisch aus 3 Chlorwasserstoffsäure und 1 Salpetersäure übergossen und erwärmt. Es muss vollständige Lösung eintreten. Die Bildung einer Spur Chlorsilber ist unwesentlich *Ph. Bor.* Metallgold oder Goldschaum ist Tomback, eine Legirung aus Kupfer und Zink, und in Salpetersäure völlig löslich.

Balsamum Copaivae.

Balsänum Copaivae. Kopaivabalsam.

Ph. Bor. Der Kopaivabalsam ist eine starkkriechende klare gelbliche, allmählig bräunlich werdende Flüssigkeit von der Konsistenz eines fetten Oels und von bitterlichem und etwas scharfem Geschmack. Er darf bei vorsichtiger Erwärmung nicht nach Terpenhinöl riechen, auch soll er ein zerreibliches Harz hinterlassen.

Ph. Hann., Hass.

Verschiedene Arten der Gattung *Copaifera*.

Caesalpiniaceae Decandolle.

Decandria Monogynia.

Der Copaivabalsam, ungefähr seit 1650 in den Arzneischatz eingeführt, ist ein natürlicher Balsam, welcher aus Einschnitten und Bohrlöchern in die Stämme verschiedener Arten *Copaifera*, in dem wärmeren Amerika einheimische Bäume, ausfließt. Die verschiedenen Arten des Balsams, welche in den Handel kommen, lassen voraussetzen, dass er nicht nur von verschiedenen Species der *Copaifera* gewonnen wird, dass auch das Alter der Bäume, sowie die Zeit und die Art der Einsammlung nicht ohne Einfluss auf die Beschaffenheit des Balsams sind.

Die im Handel vorkommenden Copaivabalsamsorten unterscheidet man im Allgemeinen als Brasilianische und Westindische. Von den ersteren zeichnet sich als vorzüglichste Waare der Parabalsam (von *Copaifera Martii* Hayne, *Copaifera multijuga* Hayne) aus. Er kommt aus der Provinz Para

zwiebelwurzel und zwei Pfund roher Essig werden in einer zugepfropften Flasche unter bisweiligem Umschütteln bei gelinder Wärme acht Tage lang macerirt, der Essig wird abkolirt und ihm anderthalb Unz. höchstrectif. Weingeist zugesetzt. Nachdem die Flüssigkeit abgesetzt hat, wird sie durch Fließpapier filtrirt und in einer verpfropften gläsernen Flasche aufbewahrt. Sie soll klar, von fast gelblicher Farbe, essigsau-rem Geruche und von ähnlichem und bitterem Geschmacke sein.

Ph. Hann. *Radix Scillae concisa* zwei Unz., und *Acetum vierundzwanzig Unz.* werden vier Tage lang macerirt, dann gelinde gepresst und nach dem Absetzen filtrirt. Eine klare, gelbliche, sauer und bitter schmeckende Flüssigkeit. *Dosis: 20 Gran bis 1½ Drachm.*

Behufs der Darstellung des Meerzwiebeleessigs ist die trockne Meerzwiebel, welche gemeinlich 8—10 Proc. hygroskopisches Wasser enthält, klein zu schneiden, in gelinder Wärme nochmals zu trocknen und dann abzuwägen. In Vorschriften zu energisch wirkenden Präparaten sollte dergleichen Beiwerk niemals vergessen sein. Ist der Essig von der gehörigen Stärke und die Zwiebel gehörig trocken, so ist der daraus gewonnene Essig haltbar. Der Weingeistzusatz der *Ph. Hass.* bezweckt nicht nur die Konstabilität des Präparats, sondern auch ein Niederschlagen schleimiger Stoffe.

Anwendung und Gebrauch. Als Diureticum giebt man den Meerzwiebeleessig einige Male täglich zu 10—50 Tropfen, auch in Saturationen.

Acidum aceticum.

Acidum aceticum monhydraticum. Acetum glaciale. Alcohol Aceti. Essigsäure. Essigsäurehydrat. Eiseßig.

Ph. Bor. Nimm zehn (10) Theile essigsaueres Natron und sieben (7) Theile rohe Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew.

Das durch Erhitzen vom Krystallisationswasser gänzlich befreite essigsauere Natron werde in einen Kolben geschüttet und nachdem dieser erwärmt ist, allmählig die Schwefelsäure hinzugegossen. Dann geschehe bei gelinder Wärme die Destillation der Essigsäure. Dem Destillat werde soviel gepulvertes doppeltchromsaures Kali zugesetzt, dass es unter öfter wiederholtem Umschütteln gelb erscheint, dann werde es rectificirt. Das erste Uebergehende wird (so lange) verworfen, bis zehn Theile des Destillats einen Theil Citronenöl (Ol. Cort. Ciri) auflösen. — Die Essigsäure sei klar, farblos und enthalte weder Brenzliches noch schweflige Säure.

Ph. Hann. *Natrum aceticum venale* sechszehn Unz., erhitzt man in einem eisernen Kessel bei gelindem Feuer bis das an-