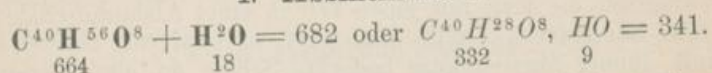


1. Absinthium.



Der neutrale Bitterstoff des Wermuths. Er wird aus dessen heiss bereitetem wässrigem Auszuge nach KROMAYER durch Gerbsäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Bleioxyd eingetrocknet, das dadurch frei gemachte Absinthium mit Alkohol ausgezogen, die mittelst Thierkohle entfärbte Lösung verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst und das Filtrat zur Trockne gebracht. — Das A. scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in blassgelben Tropfen aus, die allmählig undeutlich krystallinisch erstarren; aus der ätherischen hinterbleibt es als fast farblose, durchsichtige, zerreibliche Masse. Geruch gewürzhaft, Geschmack sehr bitter. Schmelzpunkt 120—125°; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, in welchem der ungelöste Theil ölarartig schmilzt, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Conc. Schwefelsäure löst das A. mit anfangs brauner Farbe, die bald in grünblau und auf geringen Wasserzusatz in dunkelblau übergeht. FEHLING'sche Lösung wird von A. nicht reducirt, auch nicht nach Kochen desselben mit verd. Schwefelsäure. — Hinsichtlich der Darstellung ist bemerkenswerth, dass Knochenkohle dem wässrigen Wermuthauszuge, Benzin der schwefelsauren Lösung das A. entzieht.

2. Abstracta.

Eine Arzneiform der U. S., welche in ähnlicher Weise wie deren Fluid-Extracte durch Deplacirung gewisser Vegetabilien mit reinem oder angesäuertem Alkohol und Eintrocknen des Auszuges mit so viel Milchsucker gewonnen wird, dass in allen Fällen 1 Th. des fein zu pulvernden Rückstandes das Lösliche aus 2 Th. der angewandten Pflanzensubstanz enthält. Die A. besitzen also die doppelte Stärke der entsprechenden Fluid-Extracte.

Aufbewahrung: in dicht verschlossenen Flaschen.

3. Abstractum Aconiti.

200 Th. *Tubera Aconiti Napelli pulv.* (Pulver Nr. 60¹) werden mit
80 „ *Spiritus* von 0,820, worin zuvor
2 „ *Acidum tartaricum* gelöst sind,

¹) Die Feinheitgrade der Pulver (s. d.) werden von der U. S. und einigen anderen Pharmacopöen nach Nummern bezeichnet. Diese Nummern stimmen bei der U. S. und Brit. mit der Anzahl paralleler Fäden gewöhnlicher Stärke oder mit der Anzahl von Maschen überein, welche in einem Linearzoll (= 2,54 cm) des Siebes enthalten sind.

durchfeuchtet, fest in einen gläsernen Verdrängungsapparat oder Percolator eingedrückt. **Spiritus** zugesetzt, bis er das Pulver vollständig durchtränkt hat, noch eine Schicht darüber bildet und die entstandene Lösung abzutropfen beginnt. Nun wird der Percolator oben und unten geschlossen, einer 48stündigen Maceration überlassen, darnach die Deplacirung begonnen und unter zeitweisem Nachgiessen von **Spiritus** in der Weise, dass die Oberfläche der Substanz jederzeit davon bedeckt bleibt, bis zu deren Erschöpfung fortgesetzt. Die zuerst abgetropften 170 Th. Flüssigkeit werden zurückgestellt, der Nachlauf bei höchstens 50° auf 30 Th. verdunstet, die man mit jenen 170 in einer Abdampfschale mischt,

50 Th. **Saccharum Lactis sbt. pulv. et exsicc.** zusetzt, und die mit dünner Musselgaze bedeckte Schale an einen warmen Ort stellt, bis ihr Inhalt bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur trocken geworden ist. Hierauf bringt man das Gewicht des Rückstandes durch Zusatz der erforderlichen Menge von

Saccharum Lactis pulv. exsicc.

auf 100 Th. und zerreibt das Ganze zu einem gleichförmigen feinen Pulver. — Diese gleichförmige Feinheit ist von grosser Bedeutung, weil sich sonst beim Schütteln und Dispensiren die specifisch schwereren und extractreicheren Theilchen von den anderen sondern.

Aufbewahrung: vorsichtig.

4. Abstractum Belladonnae.

Aus 200 Th. **Radix Belladonnae pulv.** (Pulver Nr. 60) werden mit q. s. **Spiritus** von 0,820 und q. s. **Saccharum Lactis pulv.** in der vorstehend unter Nr. 3 angegebenen Weise 100 Th. hell braunrothes Abstract hergestellt.

Aufbewahrung: vorsichtig.

5. Abstractum Conii.

200 Th. **Fructus Conii immaturi (green) pulv.** (Pulver Nr. 40) werden mit einer Mischung von

6 Th. **Acidum hydrochloricum dilutum** von 1,049 und

80 Th. **Spiritus** von 0,820 durchtränkt, dann mit

q. s. **Spiritus** von 0,820

nach Nr. 3 erschöpft und weiter behandelt. Endproduct = 100 Th.

Aufbewahrung: vorsichtig.

6. Abstractum Digitalis.

200 Th. **Folia Digitalis purpur., rec. sicc.** et pulv. (Pulver Nr. 60) geben mit

q. s. **Spiritus** von 0,820 nach Nr. 3

100 Th. hellgrünes Abstract.

Aufbewahrung: vorsichtig.

7. Abstractum Hyoscyami.

200 Th. **Folia Hyoscyami nigri, rec. sicc.** et pulv. (Pulver Nr. 60) geben nach Nr. 3 mit

q. s. **Spiritus** von 0,820

100 Th. Abstract von grüner Farbe.

Aufbewahrung: vorsichtig.

8. Abstractum Ignatiae.

200 Th. **Semen Ignatii pulv.** (Pulver Nr. 60) werden mit
 100 " **Spiritus** von 0,846 durchtränkt, dann nach Nr. 3 mit
 q. s. **Spiritus** von 0,846 (Mischung aus 8 Spiritus von 0,820 und
 1 Wasser)

erschöpft und weiter behandelt. Der Spiritus kann von dem schwächeren
 Auszuge abdestillirt werden. Endproduct = 100 Th.

Wird durch Gehalt an fettem Oel leicht etwas schmierig.

Aufbewahrung: vorsichtig.

9. Abstractum Jalapae.

200 Th. **Tubera Jalapae pulv.** (Pulver Nr. 40) mit mindestens 12%
 Harzgehalt werden nach Nr. 3 mit

q. s. **Spiritus** von 0,820 erschöpft und weiter behandelt. Von dem
 schwächeren Auszuge wird der Spiritus durch Destillation getrennt.
 Endproduct = 100 Th.

Aufbewahrung: vorsichtig.

10. Abstractum Nucis Vomicae.

200 Th. **Semen Strychni pulv.** (Pulver Nr. 60) werden mit
 q. s. **Spiritus** von 0,846 nach Nr. 8 erschöpft und liefern nach
 weiterer analoger Behandlung

100 Th. Abstract, welches durch einen Gehalt an fettem Oel leicht
 etwas schmierig erscheint.

Aufbewahrung: vorsichtig.

11. Abstractum Podophylli.

200 Th. **Rhizoma Podophylli pulv.** (Pulver Nr. 60) werden mit
 q. s. **Spiritus** von 0,820 nach Nr. 3 erschöpft und mit dem Unter-

schiede, dass von dem schwächeren Auszuge der Spiritus durch Destil-
 lation getrennt wird, weiter behandelt. Endproduct = 100 Th.

12. Abstractum Senegae.

200 Th. **Radix Senegae pulv.** (Pulver Nr. 60) geben mit
 q. s. **Spiritus** von 0,820, nach Nr. 3 erschöpft und weiter behandelt,

100 Th. Abstract.

13. Abstractum Valerianae.

200 Th. **Radix Valerianae pulv.** (Pulver Nr. 60) werden mit
 q. s. **Spiritus** von 0,820 nach Nr. 3 erschöpft und weiter behandelt.

Endproduct = 100 Th.

14. Aceta medicata.

Acétolés, Vinaigres médicinaux Gall., medicinische Essige.

Mit Essig oder verdünnter Essigsäure hergestellte, flüssige
 Auszüge oder Lösungen meist pflanzlicher, seltener thierischer Rohstoffe,
 bisweilen auch ätherischer Oele, chemischer und pharmaceutischer Prä-
 parate. Die Auszüge werden durch Maceration oder Digestion mit

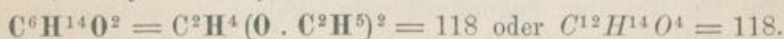
nachfolgendem Auspressen, Koliren und Filtriren, auch im Wege der Verdrängung, die Lösungen durch Verreibung oder Umschütteln gewonnen. Die Haltbarkeit hängt theils von der Natur der gelösten Stoffe, theils von der Concentration des Lösungsmittels ab. Letzteres, der mehr oder minder reine Essig, soll im Allgemeinen, um haltbare Präparate zu geben, so stark sein, dass das Endproduct annähernd 6% Essigsäure, und zwar lieber mehr als weniger, enthält. (Nach der Gall. und Hisp. soll er zu diesem Zweck aus Weisswein hergestellt sein und nach der Hisp. 6,8, nach der Gall. 7—8% Essigsäure enthalten.) Ein für Pflanzenauszüge allgemein empfehlenswerther Spirituszusatz erhöht die Haltbarkeit, besonders wenn man den Spiritus von Anfang an dem Essig, nicht erst dem durch diesen bewirkten Auszuge beimischt. Sorgfältige Klärung (daher Filtration erst nach ausreichendem Absetzen, wie es die D. Ph. C. im Einzelfall verlangt) und Bewahrung vor Luft- und Lichtzutritt sind fernere nothwendige Bedingungen für tadellose Conservirung. Trübe, missfarbig, schleimig gewordene Essige sind meistens als unzulässig zu betrachten und jedenfalls zu verwerfen, wenn sie narkotische Stoffe, namentlich Colchicum und Digitalis, enthalten.

Im Allgemeinen müssen die medicinischen Essige klar, von kahmigen und schleimigen Absonderungen und Bodensatz frei sein, durch den Geruch die Verwendung eines vorschriftsmässig reinen Essigs erkennen lassen, und bei sonst normalem Verhalten auch den, ihnen in jedem Einzelfall zukommenden Säuregehalt besitzen.

Aufbewahrung: in gut verschlossenen, nach Umständen vollgefüllten und liegenden Flaschen im Kühlen und im Dunkeln.

15. Acetalum.

Acetal, Aethylidendiäthyläther, DOBEREINER'S schwerer Sauerstoffäther.

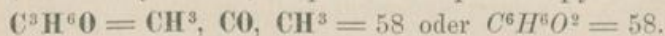


In dem, bei Rectification grösserer Spiritusmengen gewonnenen ersten Destillat, dem sog. Vorlauf. Entsteht nebst anderen Producten bei Oxydation von Alkoholdampf durch feuchtes Platinmohr, beim Erhitzen von Aldehyd mit Weingeist und bei anderen Processen. Wird durch ein umständliches Verfahren aus einem Destillat von verdünntem Spiritus mit Schwefelsäure und Braunstein abgeschieden.

Farblose Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruch und frischem Geschmack. Spec. Gew. 0,823 bei 20°. Siedepunkt 104—106° bei 0,768 m Druck. Bedarf zur Lösung nach LIEBIG 6—7 Th. Wasser, bei höherer Temperatur mehr (18 Vol. bei 25° nach STAS), ist mischbar mit Alkohol und Aether. Wird durch oxydirende Substanzen in Aldehyd und Essigsäure übergeführt. — Findet Anwendung als Anästheticum.

16. Acetonum.

Aceton, Dimethylketon, Liquor seu Spiritus pyro-aceticus.



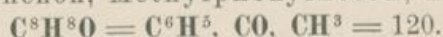
Im rohen Holzgeist und rohen Holzeisig, spurenweise im Menschenharn, reichlicher in dem der Diabetiker; als Nebenproduct der Anilinfabrikation bei Destillation des Anilinacetats mit Kalk auftretend. Wird,

in Uebereinstimmung hiermit, erhalten durch trockne Destillation essigsaurer Salze mit starker Basis, namentlich des Baryum-, Calcium-, Bleiacetats, und gereinigt durch Behandlung mit Chlorcalcium und fractionirte Destillation. — Ob das chemisch reine Aceton, welches man durch Destillation von Natriumcarbonat mit dem aus Aceton und Natriumbisulfid zu gewinnenden krystallisirbaren Doppelsalz herstellt, für die medicinische Anwendung geeignet ist, scheint zweifelhaft, ebenso wie bei der chemisch reinen Benzoë- und Bernsteinsäure.

Klare, farblose, leicht bewegliche, neutrale, flüchtige, entzündliche und mit leuchtender, nicht russender Flamme verbrennliche Flüssigkeit von durchdringendem, ätherartigem und meist etwas brenzlichem Geruch und beissendem, campherartigem Geschmack. Spec. Gew. 0,800—0,810. Siedepunkt 56—58°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Oelen; nicht löslich in concentrirter Chlorcalcium-, Kaliumacetat- und Aetzkali-Lösung. — Soll sich mit gleichviel Wasser klar und ohne Abscheidung brenzlicher Oele mischen.

17. Acetophenonum.

Acetophenon, Methylphenylketon, Hypnon.



Durch sehr langsam gesteigerte Erhitzung einer innigen Mischung gleicher Moleküle von Calciumacetat und Calciumbenzoat in der Retorte und wiederholte, fractionirte Destillation des, ursprünglich nur gegen 6% A. enthaltenden Productes, wobei die zwischen 195—205° übergehenden Antheile für sich aufgefangen und weiter gereinigt werden.

Farblose oder schwach gelbliche, ölige, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm-aromatischem Geruch und scharfem Geschmack. Spec. Gew. 1,032. Siedepunkt 210°. Erstarrt bei +14° zu farblosen Krystallblättern, die bei 20,5° wieder schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform, fetten Oelen. — 1 Tropfen A., unter Umschütteln mit 10 ccm einer $\frac{1}{1000}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung gemischt, soll binnen 2 Minuten keine, auf Benzaldehyd, Cumarin u. dgl. deutende Entfärbung bewirken.

Maximalgabe 0,05—0,15, nach Anderen 0,2—0,5, mit Mandelöl oder Glycerin in Gelatine-Kapseln, nicht unvermischt!

Aufbewahrung: vorsichtig.

18. Acetum.

Acetum commune, crudum seu Vini; Acetum und Acetum purum Helv.; *Vinagre* Hisp., *Vinaigre* Gall.; Essig.

Wesentlich $C^2H^4O^2 = 60 + \text{Aqua}$ oder $C^4H^8O^3, HO = 60 + \text{Aqua}$.



Eine, wesentlich aus verdünnter Essigsäure bestehende, rein und angenehm sauer riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche meistens aus stark gewässertem Spiritus, bisweilen aus Wein (Belg., Gall., Hisp.) oder aus Getreide (Brit.) fabrikmässig durch saure Gährung gewonnen wird. Färbt sich nach Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Eisenchlorid roth, und wirkt auf Kaliumpermanganat an sich nicht entfärbend, sondern nur bei Gegenwart von fremden Substanzen und von Organismen.

Klar, farblos bis gelb (schwach gelblich D. Ph. C., auch braun Brit.,

röthlich Helv. bis roth Hisp.). Gehalt an Essigsäure nach der direkten oder berechneten Anforderung der Phkk. 4,35% (Graec.), 4,53% (Suec.), 4,7% (Dan.), 5% (Fenn., Russ.), 5,41% (Brit.), 6% (Austr., Germ., Helv., Hung., Rom.), mindestens 6% (Belg.), 6,792% bei einem spec. Gew. von 1,018—1,020 (Hisp.), für die Aceta medicata (Nr. 14) 7—8% (Gall.). — Der Verdampfungsrückstand muss etwas Weinstein hinterlassen, wenn er mit Spiritus von 92° ausgezogen wird (Belg.).

Darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden (Metalle) und nur geringe, dem Trinkwasser nach Lokalverhältnissen entsprechende Mengen von Sulfaten und Chloriden enthalten, so dass 20 g E. nach dem Durchschütteln mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung (1 + 19) und 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung ein, gegen weiteren Zusatz dieser beiden Reagentien indifferentes Filtrat geben. Wird eine Mischung von 2 Vol. E. und 1 Vol. Schwefelsäure mit 1 Vol. Ferrosulfatlösung (1 + 2) überschichtet, so darf sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten keine braune Zone bilden (Salpetersäure). Der Verdampfungsrückstand von 100 g E. soll nicht mehr als 1,5 g (0,5 D. Ph. C.) betragen; er darf nicht scharf schmecken und muss eine alkalisch reagierende Asche geben. (Germ.).

1 ccm Normalkalilösung wird durch 0,06 g Essigsäure neutralisirt.

19. Acetum aromaticum.

Vinaigre antiseptique und *V. aromatique* Gall.; aromatischer Essig.

Ein mittelst Essig aus einem Gemenge zahlreicher Vegetabilien unmittelbar gewonnener Auszug (Austr., Gall., Graec., Helv., Hisp. Hung., Rom.), oder eine Lösung ätherischer Oele, Spirituosen u. a. in Essig oder verdünnter Essigsäure (Belg. I., Gall., Germ., Norv., Russ., Suec.). Ein nach der ersten Methode bereitetes Präparat nennt die Gall. *Vinaigre antiseptique*, das andere *V. aromatique*.

Die Auszüge werden nach den officinellen Vorschriften dargestellt aus:

| | Austr., Hung. | Gall. | Helv. | Hisp. | Rom. |
|----------------------|---------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| Bulbus Allii | — | 2 | — | 8 | — |
| Caryophylli | 5 | 2 | 5 | — | 5 |
| Cort. Cinnam. Zeyl. | — | 2 | — | — | — |
| Flores Lavandulae . | — | 15 | 10 | 60 Summitat. | — |
| Folia Menthae crisp. | — | — | — | 45 " | — |
| " " pip. | 25 | 15 | 10 | — | 20 |
| " Rosmarini | 25 | 15 | — | 45 Summitat. | 20 |
| " Rutae | — | 15 | 10 | 45 " | — |
| " Salviae | 25 | 15 | 10 | 45 " | 20 |
| Fructus Pimentae . | — | — | — | 30 | — |
| Herba Absinthii . . | — | 15 | 10 | 45 | — |
| " Artemis. pont. | — | 15 | — | — | — |
| Radix Angelicae . . | 5 | — | 10 | — | 5 |
| Rhizoma Calami . . | — | 2 | 10 | — | — |
| " Zedoariae | 5 | — | 10 | — | 5 |
| Semen Myristicae . | — | 2 | — | — | — |
| Acetum | 1000 | 1000 | 1000(pur.) | 2880 (alb.) | 1000 |
| Methode | 3tägige Macerat. | 10tägige Macerat. zur Kolatur | 7tägige Macerat. Kol. 1000. | 10tägige Digestion zur Kolatur | 3tägige Macerat. |
| Zusätze | — | 4 Camphora in 15 Acid. acet. cryst. | — | 15 Camphora in q. s. Spiritus. | — |

Die gepressten Auszüge sind, nachdem sie sich einige Tage lang in Ruhe genügend abgesetzt haben, zu filtriren und nur in völlig klarem Zustande zu desilliren.

Für die Lösungen gelten folgende Vorschriften:

| | Belg. I. | Gall. | Germ. | D. Ph. Comm. | Norv. | Russ. | Suec. |
|---------------------------------|----------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|
| Acetum | 859 | 875 | — | — | — | — | 1000 |
| Acid. acetic. cryst. | 100 | — | — | — | — | — | — |
| dilat. 1,04 | — | — | 450 | 650 | 300 | 192 | 100 |
| Aether aceticus | — | — | — | — | — | 10 | — |
| Aqua | — | — | 1200 | 1900 | 800 | 864 | — |
| Camphora | 1 | — | — | — | — | — | — |
| Oleum Bergamottae | — | — | — | — | — | 1 | — |
| Caryophyllorum | — | — | 2 | 2 | 3 | — | 3 |
| Cinnamomi | — | — | 1 | 1 | — | — | — |
| Citri | — | — | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| Flor. Aurantii | — | — | — | — | — | 0,5 | — |
| Juniperi | — | — | 1 | 1 | 1 | — | 1 |
| Lavandulae | — | — | 1 | 1 | 1 | 0,5 | 1 |
| Menthae pip. | — | — | 1 | 1 | 1 | — | 1 |
| Rosmarini | — | — | 1 | 1 | 1 | — | 1 |
| Thymi | — | — | — | — | — | 1 | — |
| Spiritus | — | — | 300 | 450 | 100 | 96 | 100 |
| Coloniensis | 40 | — | — | — | — | — | — |
| vulnerarius | — | 125 | — | — | — | — | — |
| Tinct. Caryophyllorum | — | — | — | — | — | 48 | — |
| Cinnamomi | — | — | — | — | — | 48 | — |
| | 1000 | 1000 | 1959 | 3009 | 1208 | 1262 | 1208 |

Soll nach der Germ. einige, nach der D. Ph. C. 8 Tage lang unter öfterem Schütteln stehen bleiben, hiernach filtrirt werden und alsdann klar, farblos, von aromatischem und saurem Geruch, 0,987—0,991 spec. Gew., und mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischbar sein.

20. Acetum camphoratum.

Vinaigre camphré Gall.; Campheressig.

Campher wird in ein wenig Essigsäure (Gall., Hisp.) oder in Spiritus (Helv., Russ.) gelöst, und die mit Essig verdünnte Lösung filtrirt (Gall., Helv., Hisp.) oder nach der Russ. nur bei Bedarf angefertigt. Vorschriften:

| | Gall. | Helv. | Hisp. | Russ. |
|--------------------------|-------|-------|---------|-------|
| Camphora | 25 | 10 | 10 | 1 |
| Acid. aceticum | 25 | — | q. s. | — |
| Spiritus | — | 100 | — | 60 |
| Acetum | 950 | 900 | 345 | 180 |
| | 1000 | 1010 | ca. 360 | 241 |

21. Acetum Cantharidis.

2 Unzen Cantharides gr. m. pulv. werden mit einer Mischung aus 2 Fluid-Unzen Acidum aceticum glaciale (= 2,116 Unzen) und 13 Fluid-Unzen Acidum aceticum dilutum von 1,044 (= 13,572 Unzen) 2 Stunden lang bei 200° F. (= 93,3° C.) digerirt, nach dem Erkalten in einen Percolator gebracht, nach beendetem Abtropfen mit noch 5 Fluid-Unzen Acidum aceticum dilutum (= 5,22 Unzen) ausgezogen, der Rückstand gepresst, die filtrirte Pressflüssigkeit mit dem Percolat gemischt und noch soviel Acidum aceticum dilutum zugesetzt als nöthig, um das Volum von 1 Pint (= 20 Fluid-Unzen oder 567,932 ccm) zu erreichen (Brit.).
Aufbewahrung: vorsichtig.

22. Acetum carbolisatum.

Acetum phenylatum Helv., Acidum aceticum phenicatum Belg.,
Vinaigre pheniqué Gall.; Carbolessig.

Nach den z. Z. officinellen Vorschriften von sehr verschiedener Stärke:

| | Gall. | Helv. | Belg. |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| Acid. carbohc. cryst. | 1 | 4 | 10 |
| „ acetic. cryst. | — | — | 22,5 |
| von 50% | 20 | — | — |
| Acetum (coloris expers) | — | 96 | — |
| Aqua destillata | 79 | — | 67,5 |
| | 100 | 100 | 100 |

Als Acetum carbolisatum aromaticum bezeichnet man einen, mit *Eau de Cologne* parfümirten Carbolessig.

23. Acetum Colchici.

Vinaigre de colchique Gall.; Zeitlosenessig.

Auszug aus den Samen (Germ. I, Russ.) oder den frischen Knollen (Gall., Hisp.) von *Colchicum autumnale*, unzweckmässig nach einigen älteren Phkk. aus dessen getrockneten Knollen. Die hinlänglich fein zerstoßene oder zerschnittene Substanz wird mit der Flüssigkeit macerirt oder digerirt, dann gepresst und filtrirt.

| | Gall. | Hisp. | Germ. I. | Russ. |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Bulbus Colchici recens concis. | 20 | 10 | — | — |
| Semen Colchici optime contus. | — | — | 1 | 1 |
| Acetum | 98 | 120 | — | 9 |
| purum | — | — | 9 | — |
| Acid. acetic. cryst. | 2 | — | — | — |
| Spiritus | — | — | 1 | 1 |
| Methode | Macerat. 8 Tage | Macerat. 8 Tage | Digest. 8 Tage. | Macerat. 3 Tage |

Das Product muss klar und von gelblicher (Germ. I.), bräunlicher Farbe (Russ.) sein.

Maximale Einzel- und Tagesgabe **2,0** und **6,0** (Russ.).

Aufbewahrung: vorsichtig.

24. Acetum Digitalis.

Fingerhutessig.

| | Germ., Helv. | Neerl. | Russ. |
|-------------------------------|--|---|---|
| Folia Digitalis conc. | 1 | 1 | 1 |
| Acetum | — | — | 9 |
| purum | 9 | 8 | — |
| Spiritus | 1 | — | 1 |
| Methode | Macerat. 8 Tage Pressen, Filtriren (nach 4tägigem Stehen D. Ph. C.) | Digest. 8 Tage zur Pressflüssig- keit 0,5 Spiritus . | Macerat. 3 Tage Pressen, Filtriren. |

Klar, bräunlichgelb, sauer riechend, ebenso und stark bitter schmeckend.

Maximale Einzelgabe **2,0** (Germ., Neerl., Russ.); maximale Tagesgabe **6,0** (Neerl., Russ.), **10,0** (Germ.).

Aufbewahrung: vorsichtig, im Kühlen und Dunkeln.

25. Acetum Lobeliae.

10 Th. Herba Lobeliae pulv. (Pulver No. 30) geben durch Behandlung mit der nöthigen Menge von **Acetum purum** (No. 28) im Percolator **100 Th. Percolat.** (U. S.).

26. Acetum Opii.

Acetum thebaicum Suec.

1 Th. Extractum Opii (Opium depuratum Suec.) wird mit **3 Th. Acidum aceticum dilutum** von 1,040 und **7 Th. Aqua** fein verrieben und nach 3tägiger Maceration filtrirt (Suec.).

Maximalgabe 1,5 (Suec.). 100 Th. enthalten das Lösliche aus annähernd 20 Th. Opium!

Aufbewahrung: vorsichtig.

27. Acetum Opii aromaticum seu compositum.

Acetum Opii U. S., *Gouttes noires anglaises* Gall.

100 Th. Opium (Smyrna), **8 Th. Crocus** und **25 Th. Semen Myristicae** werden 10 Tage lang mit **450 Th. Acidum aceticum dilutum** von 5% (Mischung aus 1 Acidum aceticum von 50% und 9 Wasser; nach der Hisp. mit Acetum purum, No. 28) macerirt, darnach $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade erhitzt, ausgepresst, der Rückstand nochmals 24 Stunden lang mit **150 Th. Acidum aceticum dilutum** von 5% (Acetum purum, Hisp.) macerirt, gepresst, in den filtrirten Auszügen **30 Th. Saccharum** (**50 Th.** nach der Hisp.) gelöst und im Wasserbade auf **200 Th.** Rückstand verdampft, welcher erkaltet das spec. Gew. 1,25 zeigen soll (Gall., Hisp.); doch muss das Präparat der Hisp. seinem höheren Zucker-gehalt entsprechend specifisch schwerer sein, als das der Gall.

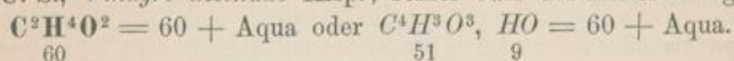
Die U. S. zieht **10 Th. Opium pulv.** nebst **3 Th. Semen Myristicae pulv.** nach 24stündiger Maceration mit **50 Th. Acetum purum** im Per-

colator aus, wäscht darin mit derselben Flüssigkeit nach, bis das Percolat 80 Th. beträgt und löst darin, ohne zu erwärmen, 20 Th. Saccharum.

10 Th. des Productes enthalten also das Lösliche aus 5 Th. Opium nach der Gall. und Hisp., aber nur aus 1 Th. Opium nach der U. S. Aufbewahrung: vorsichtig.

28. Acetum purum.

Acetum Dan., Acidum aceticum dilutum Belg., Brit., Neerl., Russ., U. S., *Vinagre destilado* Hisp.; reiner oder destillirter Essig.



Nach den älteren Phkk. durch Destillation von Essig bis auf etwa $\frac{1}{4}$ Rückstand, nach den neueren meist durch Verdünnung von reiner Essigsäure mit Wasser gewonnen. Nach der Helv. ein klarer, farbloser, aus Spiritus dargestellter, und ohne sonstiges Reinigungsverfahren fast chemisch reiner Essig, von dem „Acetum“ derselben Pharmakopöe nur durch seine Farblosigkeit unterschieden, mithin dem gewöhnlichen Essig näher stehend, als dem „Acetum purum“ der anderen Pharmakopöen.

Der Gehalt an Essigsäure beträgt nach Vorschrift oder Berechnung 3,625% (Graec.), 4,27% (Brit.) 4,7% (Dan.), 4,9% (Russ.), 5,66% (Neerl.), 6% (Germ. I., Helv., U. S.), mindestens 9,6% (Belg.). — 1 ccm Normalkalilösung zeigt bei der Neutralisation 0,06 g Essigsäure an. — Spec. Gew. 1,006 (Brit.), 1,0083 (U. S.), 1,014 (Belg.). — Prüfung wie bei Acidum aceticum dilutum, ohne Wasserzusatz.

29. Acetum pyrolignosum crudum.

Acidum pyrolignosum crudum Dan., Graec.; roher Holzessig.

Ein Product der trockenen Destillation des Holzes. — Bräunliche bis dunkelbraune, nach Theer und Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende, Essigsäure, Kreosot, Holzgeist und andere Producte der trockenen Destillation des Holzes enthaltende Flüssigkeit, welche bei der Aufbewahrung theerartige Substanzen abscheidet und nach der Helv. beim Verdampfen im Wasserbade 6–10% flüssigen Theer hinterlässt.

Gehalt an Essigsäure mindestens 4,35% (Graec.), mindestens 5,25% (Helv.), 5,66% (Neerl.), mindestens 6% (Germ.), 6–10% (Russ.). — 1 ccm Normalkalilösung zeigt bei der, mit Hülfe von Lackmuspapier vorzunehmenden Neutralisation 0,06 g Essigsäure an. — Spec. Gew., mit dem Säuregehalt steigend, von keiner Phk. bestimmt vorgeschrieben, 1,020–1,035.

Darf, mit gleichviel Wasser verdünnt (und filtrirt, D. Ph. C.), durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Baryumnitrat (und durch Silbernitrat, D. Ph. C.) nicht mehr als opalisirend getrübt werden. (Germ.). Doch bewirkt der H. nach einiger Zeit, rasch beim Erwärmen, unter Schwärzung eine Reduction des Silbernitrats.

30. Acetum pyrolignosum rectificatum.

Acidum pyrolignosum rectificatum Graec.; rectificirter Holzessig.

Roher Holzessig wird in einer Glasretorte der Destillation unterworfen, bis noch etwa $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$ der ursprünglichen Menge im Rückstand

ist. Das Destillat muss gemischt werden, da es sich in seiner Zusammensetzung vom Beginn bis zum Schluss der Arbeit fortdauernd ändert, namentlich anfangs mehr Holzgeist, dann zunehmend mehr Säure enthält, so dass auch sein spec. Gew. schrittweise von etwa 1,000 bis etwa 1,020 steigt. — Der Rückstand ist erheblich reicher an Säure, als das Destillat und als die Originalsubstanz. Z. B. gaben 6750 g roher H. von 1,036 spec. Gew. und 10% Säuregehalt 5480 g Destillat, welches nach erfolgter Mischung 1,010 spec. Gew. und 7,3% Säuregehalt zeigte, und 1230 g Rückstand von 1,154 spec. Gew. und über 16% Säure, als Essigsäure berechnet.

Farblose oder gelbliche, klare Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruch und Geschmack, durch Schwefelwasserstoffwasser und Baryumnitrat (durch Silbernitrat nicht sofort, D. Ph. C.) keine Trübung erleidend. (Germ.). — Minimalgehalt an Säure 5% (Russ.), 6% (Germ.), 4,5% (D. Ph. C., unseres Erachtens zu wenig). 1 ccm Normalkalilösung zeigt bei der Neutralisation 0,06 g Essigsäure an. — Um der Substituierung des H. durch künstliche Mischungen zu begegnen, fordert die D. Ph. C., dass 10 ccm des Präparates 100 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) sofort entfärben.

31. Acetum radicale.

Eine, unter dem Namen *Vinagre radical* noch in die neueste spanische Phk. aufgenommene Essigsäure, welche durch trockne Destillation von gepulvertem *Cuprum aceticum* bei allmählig stark vermehrter Hitze, und Rectification des Destillates gewonnen wird. Säuregehalt gegen 75%. Gewöhnliche Verunreinigungen: Kleine Mengen Aceton und Spuren von Kupfer.

32. Acetum Rosarum.

Vinaigre rosat Gall.; Rosenessig.

10 Th. Flores Rosarum rubr. gr. m. pulv. werden mit 2 Th. *Acidum aceticum cryst.* und 98 Th. *Acetum album* von 7—8% Säuregehalt 8 Tage macerirt, gepresst und filtrirt (Gall.). — Ebenso verfährt die Hisp. mit 45 Th. Flores Rosarum rubr. und 360 Th. *Acetum rubrum*, doch setzt sie dem Filtrat noch 8 Th. Spiritus von 90° zu. — Die Graec. macerirt 1 Th. Flores Rosarum incarnat. 3 Tage lang mit 6 Th. *Acetum* und 1 Th. Spiritus, presst und filtrirt.

33. Acetum Rubi Idaei.

Vinaigre framboisé Gall.; Himbeeressig.

Mischung von 1 Th. Syrupus Rubi Idaei mit 2 Th. *Acetum* (Russ.), mit 2 Th. *Acetum purum* (Germ. L., Helv.); oder von 12 Th. *Succus Rubi Idaei*, frisch vergohren und aufgeköcht, mit 4 Th. *Acetum*, worin nach der Filtration 9 Th. *Sacharum album* gelöst werden (Dan.). — Die Gall. von 1866 macerirte 10 Tage lang 3 Th. frische, stielfreie Himbeeren mit 2 Th. weissem Weinessig von mindestens 9%, kolirte dann ohne Druck und filtrirte, wodurch Geruch und Geschmack der frischen Früchte weit besser gewahrt wurden.

34. Acetum Sabadillae.

1 Th. Fructus Sabadillae cont. giebt durch Stägige Maceration mit 9 Th. Acetum purum und 1 Th. Spiritus, Auspressen und Filtriren den klaren, gelbbraunen Sabadillessig (T. A.).

Aufbewahrung: vorsichtig.

35. Acetum Sanguinariae.

10 Th. Rhizoma Sanguinariae pulv. (Pulver No. 30) geben durch Percolation mit Acetum purum 100 Th. Product.

36. Acetum Scillae.

Vinagre de escila Hisp., *Vinaigre de scille* Gall.; Meerzwiebeleessig.

Ein nach der Neerl. durch Digestion, nach der U. S. durch Verdrängung, nach allen übrigen Phkk. durch Maceration bewirkter Auszug der getrockneten und verkleinerten Meerzwiebel mit Essig oder verdünnter Essigsäure, denen einige Phkk. noch Spiritus zusetzen. Die für uns wichtigsten Phkk. geben folgende Verhältnisse:

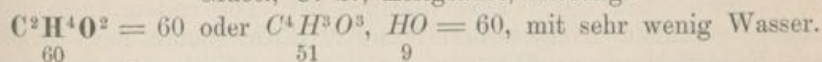
| | Bulbus Scillae | Acetum | Acetum purum | Spiritus | Macerationsdauer Tage | Trennung des Auszuges durch | Auf 1 Th. Scilla kommen |
|--------|-----------------|--------------------------------------|----------------|-------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Austr. | 1 min. conc. | 10 von 6% | — | — | 3 | leichtes Auspr. Pressen | 10 Th. Flüssigkeit |
| Belg. | 85 min. conc. | — | 915 von 9,6% | 85 v. 0,827 | 3 | " | 11,76 Th. Flüssigkeit |
| Brit. | 1 cont. | — | 8,05 von 4,27% | — | 7 | " | 8,05 Th. Flüssigkeit |
| Gall. | 10 gr. m. pulv. | { 98 v. 7—8% 2 Acid. acet. cryst. | — | — | 8 | " | 10 Th. Flüssigk. |
| Germ. | 1 sicc. conc. | — | 9 von 6% | 1 v. 0,832 | 3 | leichtes Auspr. Pressen | 10 " " |
| Helv. | 1 sicc. conc. | — | 9 von 6% | 1 v. 0,832 | 7 | " | 10 " " |
| Hung. | 1 min. conc. | 10 von 6% | — | — | 6 | Koliren | 10 " " |
| Russ. | 1 sicc. cont. | 9 von 5% | — | 1 v. 0,832 | 3 | leichtes Auspr. Verdräng. | 10 " " |
| U. S. | 1 gr. m. pulv. | — | q. s. von 6% | — | — | " | 10 " Filtrat |

Von den übrigen Phkk. verwenden auf 1 Th. Scilla 7 Th. Flüssigkeit die Graec. und Neerl., 10 Th. die Dan., Fenn., Norv., Rom. und Suec., 12 Th. die Hisp. — Der vorschriftsmässige Säuregehalt ist hier um so mehr zu beachten, als das Präparat bisweilen zur Herstellung von Saturationen (und Gummipflastern) dient, wobei er von arzneilicher Bedeutung ist; nach der Germ. sollen 10 g Meerzwiebeleessig zur Neutralisation 8,5 (richtiger 8,7) cem Normalkalilösung erfordern. — Klare, gelbliche oder gelbe Flüssigkeit von saurem, hintennach bitterem Geschmack und säuerlichem Geruch. Das nach der Brit. etwa 1,038 betragende spec.

Gew. stellt sich nach Vorschrift der Germ. auf 1,025. — Ein stärkerer Schleimabsatz oder eine erhebliche Trübung macht den M. verwerflich.

37. Acidum aceticum.

Acide acétique cristallisable Gall., *Acidum aceticum concentratum* Austr., Hung., Russ., Suec., *A. a. crystallisatum* Helv., *A. a. glaciale* Brit., Graec., U. S.; Essigsäure, Eisessig.



Die Darstellung im kleinen Maassstabe des pharmaceutischen Laboratoriums erfolgt gefahrlos und unter den günstigsten qualitativen und quantitativen Resultaten nach der Bor. VI., welche ein inniges, feinpulvriges Gemenge von (annähernd gleichen Aequivalenten, nämlich) 12 Th. wasserfreiem Natriumacetat mit 20 Th. Kaliumbisulfat bei gelinder Wärme der Destillation unterwarf. 96—97% der theoretischen Ausbeute an E. werden sofort in reinem und hinreichend concentrirtem Zustande, leicht krystallisirbar, von 1,058—1,059 spec. Gew., gewonnen, und nur die letzten, 1—2% betragenden Antheile zeigen sich, vermöge Reduction, durch schweflige Säure und Schwefel in Substanz verunreinigt.

Die Bor. VII. liess 6 Th. wasserfreies Natriumacetat nach gelinder Erwärmung im Kolben (der besser durch eine tubulirte Retorte ersetzt wird) mit 7 Th. Schwefelsäure von 1,845 (annähernd 2 Aeq.) langsam übergiessen und darnach destilliren. Diese Uebergiessung gefährdet durch die dabei stattfindende, ausserordentlich starke Erhitzung die gläsernen Destillirgeräthe in hohem Grade theils unmittelbar, theils vermöge der heissen Dämpfe, welche sich bisweilen massenhaft und ungestüm entwickeln, sobald einmal eine etwas grössere Menge der beiden Agentien zusammentrifft, was mit Sicherheit zu verhüten unmöglich ist. Es begegnet nämlich leicht, dass sich um die einflussende Säure eine harte Salzkruste und hierdurch ein Sammelbecken bildet, in welches nach einiger Zeit die seitlich begrenzende Salzwand hineinfällt, oder welches nach unten hin von der Säure durchbrochen wird. Am besten beugt man erfahrungsmässig dadurch vor, dass man die Säure in einem gleichmässigen dünnen Strahl so zutreten lässt, dass eine fortdauernde Entwicklung dichter weisser Dämpfe stattfindet, welche die Retorte und die untere Hälfte der, durch einen kräftigen Wasserstrahl gut zu kühlenden Vorlage erfüllen. Ein zu langsamer Zusatz begünstigt die erwähnte, gefährliche Beckenbildung; ein zu plötzlicher führt die Gefahr der Sprengung unmittelbar herbei; zur Eintragung von 10 kg Säure gebraucht man etwa 5—6 Stunden. Der Retortenhals muss ziemlich weit und lang, die Vorlage so geräumig sein, dass sie von dem fertigen Destillat nur zu etwa $\frac{1}{3}$ gefüllt wird. Röhrenkühlung bei Mengen von mehr als 2—3 kg Salz ist nicht rathsam, weil sie einer plötzlich gesteigerten Dampfentwicklung zu viel Widerstand bieten würde. — Wenn etwa $\frac{3}{4}$ der Säure eingetragen sind, ist auch die Durchfeuchtung des Salzpulvers so weit vorgeschritten, dass der fernere Säurezusatz keine grosse Gefahr mehr mit sich bringt; man beginnt nun langsam zu feuern und fährt damit gleichmässig fort, bis die Entwicklung der erwähnten weissen Dämpfe aufhört, was meistens ziemlich plötzlich geschieht. — Das Destillat ist zu keiner Zeit von hinreichender Reinheit und Stärke, um etwa durch Fractionirung einen gewissen Antheil in sofort brauchbarem Zustande

zu liefern. Durchaus irrig wäre es auch, zu erwarten, dass eine Verstärkung der Schwefelsäure ein besseres Resultat geben würde; im Gegentheil ist dasselbe günstiger, wenn diese Säure, wie die englische, ein wenig überschüssiges Wasser enthält, so dass sie statt 1,845 nur 1,830—1,835 spec. Gew. zeigt. In diesem letzteren Fall gewinnt man regelmässig 94,8—96,6%, im ersteren nur 91,6—93,4% der theoretischen Ausbeute, und zwar rührt dieser Ausfall, wie von uns a. a. O. erwiesen, höchst wahrscheinlich von Wassermangel her. Die ersten Antheile des Destillates enthalten nämlich bei dieser Methode immer einen ziemlich grossen Ueberschuss an Wasser, so dass es später an dem nöthigen Constitutionswasser theilweise fehlt und dasselbe aus den Elementen der Essigsäure unter dauerndem Auftreten von schwefliger Säure neu gebildet oder dem zurückbleibenden Natriumbisulfat entzogen werden muss, was vermuthlich erst bei einer Temperatur geschieht, in welcher die Essigsäure einer theilweisen Zersetzung durch das Bisulfat oder die noch freie Schwefelsäure unterliegt.

Das Destillat, welches bei einem spec. Gew. von 1,073—1,075 etwa 88—90% E. enthält, muss gereinigt und verstärkt werden, um einerseits vorhandene schweflige Säure und Salzsäure, andererseits das überschüssige Wasser zu entfernen. Beides kann bis zu einem gewissen Grade gemeinschaftlich geschehen, und zwar durch Kälte oder durch Wärme. Bei strenger Winterszeit lässt man das gesammte Destillat ohne Weiteres in einer Flasche gefrieren, welche man alsdann an einem trocknen Orte, dessen Temperatur etwa zwischen 0 und + 4° liegt, umstürzt und mehrere Stunden lang in dieser Lage recht vollständig abtropfen lässt. Mit der ausgelaufenen, flüssigen Säure wiederholt man dieses Verfahren, welches jedoch nun einen erheblich höheren Kältegrad erfordert; die wiederum abgeschiedene Flüssigkeit erstarrt auch bei - 20° nicht mehr. Die zurückgebliebene, gut abgetropfte Krystallmasse besitzt nicht nur eine sehr hohe Concentration, sondern auch einen ausreichenden Reinheitsgrad; aber sie beträgt höchstens 40% der verwendeten Menge. — Nicht günstiger stellt sich in letzterer Beziehung das Rectifications-Verfahren, bei welchem man eine kleine Menge gepulvertes Kaliumbichromat und entwässertes Natriumacetat zusetzt, um die schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren und die Salzsäure zu binden. Die Reinigung gelingt leicht und vollständig; aber das fractionsweise aufzufangende Destillat erreicht die erforderliche Concentration erst, nachdem 70—75 oder selbst 80% der ganzen Menge übergegangen sind; auch hier kann man durch Wiederholung des Verfahrens noch etwas hinreichend concentrirte Säure abscheiden, jedoch gewinnt man davon im Ganzen ebenfalls höchstens 40% des verwendeten Quantum. — Die grössere Hälfte der Säure muss man also für sonstige Zwecke verwenden oder in anderer Weise zu concentriren suchen, was keinesweges leicht ist und anscheinend am besten noch dadurch gelingt, dass man sie über ein gleiches Aequivalent trockenes Kaliumacetat rectificirt, wobei zuerst ebenfalls eine wässrige Säure übergeht.

Ein Vergleich der erwähnten beiden Darstellungsmethoden ergibt, dass die Hauptschwierigkeit nur darin liegt, die beiden Agentien gleichmässig zu mischen; die Schwierigkeit ist gehoben, wenn man die Schwefelsäure, wie nach der Bor. VI. durch Kaliumsulfat, oder in anderer Weise (vielleicht durch Kieselguhr) in eine, die gleichmässige mechanische Mischung ohne freiwillige Erhitzung ermöglichende pulvrige Form bringt

und zugleich ihren Wassergehalt der Formel SH^2O^4 entsprechend begrenzt.

Die E. bildet eine klare, farblose, stechend sauer riechende, auf die Haut ätzend wirkende Flüssigkeit, die in der Kälte blättrig-krystallinisch erstarrt, bei mittlerer Temperatur (oberhalb 15° U. S., $15,5^\circ$ Brit., 17° Belg., Gall.) wieder flüssig wird, vollständig flüchtig, entzündlich, mit Wasser, Spiritus und Aether in jedem Verhältniss mischbar ist. Siedepunkt 118° (117° Germ., 119° Helv., 120° Gall., Russ.). Spec. Gew. **1,055**, bei allmählichem Wasserzusatz erst steigend, dann wieder sinkend; **1,056—1,058** (U. S.), **1,058** (Brit.), **1,06** (bei $+20^\circ$ Belg.), **1,063** (Gall.), **1,064** (Germ.; nicht über 1,064 D. Ph. C.). — Säuregehalt: **96%** (Germ.), mindestens **96%** (Austr., Belg., Helv., Hung., Rom., D. Ph. C.), **97,5—98%** (Russ.), **98,8—100%** (Suec.), mindestens **99%** (Brit., U. S.), **100%** (Gall., im Widerspruch zu anderen ihrer Forderungen). **1 ccm** Normalkalilösung zeigt 0,06 g Essigsäure bei der Neutralisation an. — Die E. wird durch Eisenchlorid bei Neutralisation mit Ammoniak blutroth gefärbt; auf Kaliumpermanganat, Silber- und Quecksilbersalze wirkt sie nicht reducirend.

Sie soll von Empyreuma frei sein, daher nach Neutralisation mit Kali oder Natron nicht brenzlich riechen, auch keine schweflige Säure enthalten, welche, gleich dem Empyreuma, auf Kaliumpermanganat entfärbend wirkt. 1 ccm der Lösung dieses Salzes (aus 1:1000) soll bei Vermischung mit 5 ccm E. und 15 ccm Wasser binnen 10 Minuten die rothe Färbung nicht verlieren; auch darf die mit 20 Th. Wasser verdünnte E. weder durch Baryumnitrat und Silbernitrat, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (Germ.), muss also von Schwefel- und Salzsäure, wie von Metallen völlig frei sein.

38. Acidum aceticum aromaticum.

Acetum aromaticum spirituosum Helv.; aromatische Essigsäure.

Eine klare, gelbbraunliche, mit der Zeit aber sehr nachdunkelnde Lösung ätherischer Oele in Essigsäure, nach der Helv. noch andere Zusätze enthaltend. Wahrscheinlich beruht es nur auf Irrthum, dass die Germ. I., bei ihrer sonstigen fast völligen Uebereinstimmung mit der Belg., Bor. V., Graec. und Russ., den Säurezusatz auf nahezu $\frac{1}{3}$ reducirt hat. — Vorschriften:

| | Belg. | Bor. V., Graec. | Germ. I. | Russ. | Helv. |
|-------------------------------|-------|--------------------|----------|-------|-------|
| Acidum aceticum | 72 | 72 | 25 | 72 | 30 |
| Aether aceticus | — | — | — | — | 6 |
| Oleum Bergamottae | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 |
| „ Caryophyllorum | 9 | 9 | 9 | 9 | 2 |
| „ Cinnamomi | 1 | 1 | 1 | 1,5 | 1 |
| „ Citri | 6 | 6 | 6 | 6 | 1 |
| „ Lavandulae | 6 | 6 | 6 | 6 | 1 |
| „ Rosmarini | — | 3 | — | — | — |
| „ Thymi | 3 | — | 3 | 3 | 1 |
| Spiritus aromaticus | — | — | — | — | 40 |
| | 100 | 100 | 53 | 100,5 | 83 |

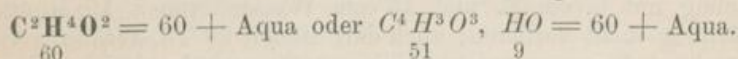
39. Acidum aceticum aromaticum camphoratum.

Vinagre de alcanfor compuesto Hisp.; *Vinaigre anglais* Gall.

Klare, gelbliche Lösung von Campher und ätherischen Oelen in Essigsäure:

| | Gall. | Graec. | Hisp. |
|--------------------------------|--------|----------|-------|
| Acidum aceticum | 100 | 64 | 600 |
| Camphora | 10 | 1 | 60 |
| Oleum Caryophyllorum | 0,20 | ca. 0,4 | 2 |
| „ Cinnamomi Zeylan. | 0,20 | — | 1 |
| „ Citri | — | ca. 0,2 | — |
| „ Lavandulae | 0,10 | — | 0,5 |
| | 110,50 | ca. 65,6 | 663,5 |

40. Acidum aceticum dilutum.

Acide acétique du commerce à 1,060 Gall., *Acido acético* Hisp., Acidum aceticum Brit., Dan., Fenn., Neerl., Norv., Russ., Suec., U. S., A. a. concentratum Graec.; verdünnte Essigsäure.

Wird durch Destillation von krystallisirtem Natriumacetat mit Schwefelsäure gewonnen. Ob von letzterer 1 oder 2 Aequivalente oder welche andere Menge zu verwenden sei, ist wiederholt und lange zu einer erbitterten Streitfrage gemacht worden. Genaue vergleichende Versuche, worüber Bericht im Neuen Jahrbuch der Pharmacie XL, S. 270—294 erfolgte, haben uns ergeben, dass bei Verwendung unverdünnter Schwefelsäure 1 Aeq. nicht völlig ausreichend, sondern die Vermehrung auf $1\frac{1}{2}$ —2 Aeq. vorzuziehen ist, weil dann die Destillation bei geringerer Hitze vor sich geht, reinere Producte und wesentlich höhere Ausbeute liefert. Benutzt man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, so erhält man die günstigsten Resultate bei 1 Aequivalent oder wenig darüber (bis zu $1\frac{1}{2}$ Aeq.), vorausgesetzt, dass der Wasserzusatz zwischen 20—30% des Natriumacetats beträgt und man denselben nicht durch zu starke anfängliche Erhitzung schnell verringert und mit in das Destillat übertreibt. Als beste praktische Vorschrift ergiebt sich nach Allem die Verwendung von 10 Th. Natrium aceticum crystallisatum, die man in der Retorte mit einer abgekühlten Mischung von 4 Th. Acidum sulfuricum von 1,83 bis 1,84 (etwa 1,05 Aeq.) und 2 Th. Aqua übergießt. So wurden aus 4,5 kg Natriumacetat, 1,8 kg Schwefelsäure und 0,9 kg Wasser bei fractionirter Destillation gewonnen:

| Nr. | Zeit in Stunden | Temperatur | Des Destillates | | Sinnliche Eigenschaften | Verhalten gegen Reagentien: | | | | |
|-----|-------------------------------|-------------|------------------|------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| | | | absolutes Gew. g | specifisches Gew. bei 15° C. | | Baryum-acetat | Silber-acetat | Blei-acetat | Schwefelwasserstoff | Kaliumpermanganat |
| 1 | 1 ³ / ₄ | 100—101,5 | 494 | 1,048 | klar und farblos, von sehr reinem Geruch | in-different | in-different | in-different | in-different | in-different |
| 2 | 1 | 101,5 | 492 | 1,0505 | | | | | | |
| 3 | 0,9 | 101,5—102 | 463 | 1,0515 | | | | | | |
| 4 | 1 ¹ / ₄ | 102—102,5 | 500 | 1,052 | | | | | | |
| 5 | 1 ¹ / ₃ | 102,5—103,2 | 486 | 1,053 | | | | | | |
| 6 | 1 ¹ / ₄ | 103,2—106,5 | 502 | 1,055 | | | | | | |
| 7 | 1 | 106,5—112 | 480 | 1,057 | | | | | | |
| 8 | 0,9 | 112—119,5 | 525 | 1,060 | | | | | | |
| 9 | 2 ¹ / ₂ | 119,5—121 | 472 | 1,062 | | | | | | |
| 10 | über Nacht | 121—133 | 320 4734 | 1,053 | Geruch unrein | schwache wolkige Trübung | flockige Ausscheidung | kaum merkliche Trübung | Opalirung | langsame Entfärbung rasche Entfärbung |

Die Ausbeute betrug hiernach 99,84% der theoretischen. — Fast ebenso günstig hinsichtlich der, im Mittel 99,19% erreichenden Ausbeute und der Reinheit des Produktes erwies sich die Vorschrift der Bor. VI., welche auf **3 Th. Natriumacetat 2 Th. Schwefelsäure** (1,7 Aeq.) und **1 Th. Wasser** nahm. Auch hier zeigten nur die letzten Antheile des Destillates eine zunehmende Reaction auf Silbersalze, während bei Verwendung genau desselben (zuvor sorgsam gemischten) Natriumacetats und unverdünnter Schwefelsäure die meisten, bisweilen alle Fractionen des Destillates Spuren von Salzsäure zeigten. Ein nicht völlig von Chlornatrium freies Salz war absichtlich gewählt, um zu ermitteln, welchen Einfluss diese in der Handelswaare gewöhnliche Verunreinigung bei den verschiedenen Methoden ausübt. — Gehalt und spec. Gew. der einzelnen Fractionen des Destillates stehen in nahem Zusammenhang mit dem Verdünnungsgrade der Schwefelsäure und der Temperatur des Retorteninhaltes, also der Leitung des Feuers. Oft zeigen die in kleineren Antheilen aufgefangenen letzten Destillate einen sehr raschen und bedeutenden Rückgang z. B. auf 1,030, 1,015 und selbst 1,006, und dieser Rückgang, der zugleich die nahe Beendigung der Destillation deutlich zur Erscheinung bringt, lässt die Arbeit als eine vorzugsweise normale erkennen, während umgekehrt eine Erhöhung von Gehalt und spec. Gew. gegen das Ende hin auf Wassermangel deutet, und unter Auftreten von Zersetzungsproducten eine geringe Ausbeute erwarten lässt. Bei Verwendung unverdünnter Schwefelsäure steigerte sich das spec. Gew. von Anfang bis Ende, und zwar bei **1 Aeq.** von 1,039—1,073, bei **1,7 Aeq.** (nach der Bor. VII.) von 1,056—1,0755; die Ausbeute betrug im ersten Fall nur 80,2, im zweiten nur 88,4% der theoretischen.

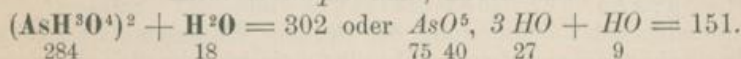
Es geht aus dem Gesagten hervor, dass man auch aus einem, etwas Chlornatrium haltenden Natriumacetat eine bis auf die letzten Antheile sofort brauchbare Essigsäure fast genau in der theoretischen Menge gewinnen kann. Oft sind es kaum 10% der Gesamtausbeute, welche

wegen Gehalt an Salzsäure, schwefliger Säure oder Empyreuma einer Reinigung bedürfen, während man bei einem nicht rationellen Verfahren, gleich der Bor. VII. genöthigt ist, nicht selten das ganze Destillat zu rectificiren. Man setzt dann etwas Kaliumbichromat zu, bis auch in der Wärme eine dauernd gelbliche Färbung entsteht, und ein wenig Natriumacetat, um die fremden Säuren zu binden, worauf man aus der Retorte bei gelindem Feuer destillirt, bis nur ein geringer Rückstand verbleibt. Hier nämlich geht zuerst die schwächere, dann erst die stärkere Säure über; beispielsweise gaben 12,5 kg E. von 1,055, bei der Rectification in 15 Fractionen aufgefangen, Destillate, deren spec. Gew. fortdauernd von 1,039 bis 1,071 stieg, wonach der letzte kleine Antheil 1,068 zeigte. Wenn aber auch das Präparat hierdurch von Salz- und Schwefel- wie schwefliger Säure völlig frei wird, erlangt es doch keinen völlig reinen Geruch und ist nicht ganz indifferent gegen Kaliumpermanganat.

Die verdünnte E. bildet eine klare, farblose, rein sauer riechende und schmeckende, bei 0° nicht erstarrende, in der Wärme flüchtige, aber nicht entzündliche Flüssigkeit, welche durch Eisenchlorid bei Neutralisation mit Ammoniak blutroth gefärbt wird, und auf Kaliumpermanganat, Silber- und Quecksilbersalze nicht reducirend wirkt. Werden 20 ccm E. mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 + 1000) gemischt, so darf die rothe Färbung der Mischung innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden; auch darf die mit 5 Th. Wasser verdünnte Säure weder durch Baryum- und Silbernitrat, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (Germ.). — Säuregehalt 20,4% (Austr., Helv., Hung., Rom.), 29,41% (Dan., Norv., Russ., Suec.), 30% (Fenn., Germ.), 33% (Brit.), 36% (U. S.), 39—43% (ungenau, Neerl.), 43,5% (Graec.), 50% (Gall.), 48—58% (Hisp.). 1 ccm Normalkalilösung zeigt bei der Neutralisation 0,06 g Essigsäure an. — Spec. Gew. 1,028 (richtiger 1,029, Austr., Helv., Hung., Rom.), 1,040 (Dan., Norv., Russ., Suec.), 1,041 (Fenn., Germ.), 1,044 (Brit.), 1,048 (U. S.), 1,051—1,055 (Neerl.), 1,050—1,060 (Graec.), 1,060 (richtiger 1,061—1,062, Gall.), 1,060—1,067 (Hisp.). — Ein brenzlicher Geruch darf sich auch dann nicht zeigen, wenn die Säure durch Kalilauge gesättigt ist (D. Ph. C.).

41. Acidum arsenicum.

Acide arsénique Gall., Arsensäure.



Die Darstellung der Arsensäure geschieht durch längeres Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure oder mit Salpetersäure und Salzsäure und Eindunsten der erhaltenen Lösung.

Klare durchsichtige Krystalle, oder meist weisse, amorphe, geruchlose, stark sauer reagirende Massen, an feuchter Luft allmählig zerfließend, schon in 2 Th. Wasser, wenn auch langsam, löslich. Die A. verliert bei 100—110° ihr Krystallwasser und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen in einem engen Glasröhrchen unter Entwicklung von Sauerstoff und Sublimation von weisser, krystallinischer arseniger Säure, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Schwefelwasserstoff verändert die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung nicht sofort; nach einiger Zeit, rascher beim Erhitzen auf 60—80°, erfolgt eine weissliche Trübung durch sich abscheidenden Schwefel unter Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure ($2 \text{AsH}^3\text{O}^4 + 2 \text{H}^2\text{S} = 2 \text{AsH}^3\text{O}^3 + 2 \text{H}^2\text{O} + 2 \text{S}$), worauf diese unter Bildung von

gelbem, in kohlenurem Ammoniak leicht löslichem Schwefelarsen weiter zersetzt wird ($2 \text{AsH}^3\text{O}^3 + 3 \text{H}^2\text{S} = \text{As}^2\text{S}^3 + 6 \text{H}^2\text{O}$). Auch andere reducirend wirkende Körper, wie schweflige Säure, Eisenchlorür etc. verwandeln die Arsensäure in arsenige Säure; Schwefelwasserstoff fällt daher aus zuvor mit diesen Reducionsmitteln versetzten Lösungen der Arsensäure sofort gelbes Arsentrisulfid. Aus den mit Ammoniak genau neutralisirten Lösungen der Arsensäure scheidet Silbernitrat sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak leicht lösliches, rothbraunes, arsensaures Silber, Ag^3AsO^4 , Magnesiainmischung (Gemisch von Chlormagnesium oder von Magnesiumsulfat mit soviel Chlorammonium, dass Ammoniak keine Fällung mehr erzeugt), einen körnig krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesium, $\text{NH}^4\text{MgAsO}^4 + 6 \text{H}^2\text{O}$, aus.

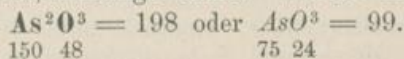
Die Prüfung der A. hat sich auf die Anwesenheit von arseniger Säure, Salz-, Salpetersäure und von feuerbeständigen Substanzen zu erstrecken. Bei Anwesenheit von arseniger Säure wird die durch Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung durch Schwefelwasserstoff sogleich gelb gefällt. Salzsäure erkennt man in der wässrigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat, Salpetersäure beim Vermischen von 2 Vol. der kalt gesättigten Lösung der Säure mit 1 Vol. Schwefelsäure und Ueberschichten mit 2 Vol. Ferrosulfatlösung an rosa bis braun oder schwarz gefärbter Zone. Die Abwesenheit feuerbeständiger Substanzen ergibt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit.

Maximale Einzelgabe 0,005; maxim. Tagesgabe 0,01 (Helv.).

Aufbewahrung: höchst vorsichtig, in fest verschlossenen Flaschen.

42. Acidum arsenicosum.

Acide arsénieux, Arsenico blanco. Arsenicum album, Arsenigsäureanhydrid, Arsenige Säure. Weisser Arsenik.



Die A. findet sich in der Natur als Arsenblüthe, nicht selten, immer aber nur spärlich, in regulären Krystallen. Sie wird in grossen Mengen hüttenmännisch durch Rösten arsenhaltiger Minerale (Arsenkies) und Condensation der Dämpfe in langen Kanälen (Giftkanälen) oder Kammern (Giftkammern) dargestellt. Das auf diese Weise meist als Nebenproduct bei Gewinnung von Metallen gewonnene pulverförmige Sublimat kommt entweder direkt als solches (Giftmehl) in den Handel oder wird einer nochmaligen Sublimation in eisernen, kesselartigen Gefässen unterworfen und dann unter dem Druck der eigenen Dämpfe in compacten Massen (Arsenikglas) oder als krystallinisches Pulver (Arsenikmehl) gewonnen.

Weisse, glas- oder porzellanartige, oft aus abwechselnd glas- und porzellanartigen Schichten bestehende Stücke, oder ein weisses, geruchloses Pulver von etwas süsslichem, im Munde das Gefühl von Schärfe zurücklassendem Geschmacke. Die durchscheinenden glasartigen Stücke bestehen aus amorphem, die porzellanartigen, in welche erstere beim Aufbewahren, angeblich durch die Feuchtigkeit der Luft, nach und nach übergehen, aus krystallinischem Arsenigsäureanhydrid.

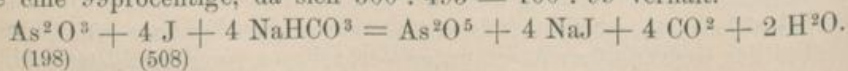
Die A. verflüchtigt sich beim Erhitzen im Glasrohre bis gegen 200° vollständig unter Bildung eines geruchlosen und farblosen, in Oktaëdern oder Tetraëdern sich abscheidenden Sublimates; beim Erhitzen auf Kohle in Folge der Reduction zu Arsen unter Verbreitung eines knoblauchartigen

Geruchs. Leitet man die beim vorsichtigen Erhitzen der Säure im Glasrohre sich bildenden Dämpfe über einen glühenden Kohlensplitter, so legt sich das ausscheidende metallische Arsen als schwarzer oder braunschwarzer Anflug (Arsenspiegel) über der erhitzten Stelle an. Auch beim Erhitzen der A. mit der sechsfachen Menge eines vollkommen trocknen Gemisches aus Cyankalium und wasserfreiem Natriumcarbonat in einem unten geschlossenen Glasröhrchen wird alles Arsen als glänzender Metallspiegel abgeschieden. In kaltem Wasser ist die A. schwer, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in alkalischen Flüssigkeiten und in verdünnter Salzsäure löslich; in Spiritus ist sie fast, in Aether und Chloroform ganz unlöslich. Die Löslichkeit der Handelswaare ist in Folge des wechselnden Gehaltes an amorpher und krystallinischer Säure eine sehr verschiedene. 100 Th. Wasser von 15° vermögen 4 Th. der amorphen und 1,2—1,3 Th. der krystallinischen Säure in Lösung zu behalten; 100 Th. siedendes Wasser lösen etwa 11 Th. A., dennoch kann die von den meisten Pharmakopöen geforderte vollkommene Löslichkeit in einer bestimmten Menge heissen Wassers nur durch mehrstündiges Kochen der fein gepulverten Säure mit Wasser unter Ersatz des Verdampfenden erreicht werden. Schwefelwasserstoff färbt die wässrige Lösung gelb, ein Zusatz von Salzsäure bewirkt sofort einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen (As^2S^3), welcher leicht in Ammoniak, kohlenausem Ammon und Schwefelammonium löslich ist. Aus der mit Ammoniak genau neutralisirten wässrigen Lösung scheidet Silbernitrat gelbes arsenigsaures Silber, Ag^3AsO^3 , aus, welches in überschüssigem Ammoniak, sowie in Salpetersäure leicht löslich ist. Durch Wasserstoff im Status nascendi verwandelt sich die A. in Arsenwasserstoff (AsH^3). Die althergebrachte überflüssige Forderung, die Säure nicht in Pulverform, sondern nur in Stücken zu führen, ist von den neueren Pharmakopöen fallen gelassen.

Das Pulvern der A. erfordert die grösste Vorsicht und geschieht durch Reiben im Porzellanmörser, eventuell unter Besprengung mit verdünntem Weingeist. Mörser und Siebe dürfen zu keinem anderen Zweck benutzt werden.

Die Reinheit der A. ergibt sich aus der vollkommenen Flüchtigkeit (Abwesenheit feuerbeständiger Substanzen) und der Auflöslichkeit in warmem Ammoniak (Abwesenheit von Antimonoxyd, Gyps, Kreide). Schwefelarsen, dessen Vorkommen von der Austr. und Hung. erlaubt, von der Germ. aber ausdrücklich verboten ist, wird aus der ammoniakalischen Lösung durch überschüssige Salzsäure gelb, Antimonoxyd aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak weiss gefällt.

Der Gehalt wird nur von der Brit. und U. S., sowie der D. Ph. C., und zwar von allen einer volumetrischen Prüfung durch Jodlösung unterzogen, wonach die Brit. fast genau 100, die U. S. mindestens 97, die D. Ph. C. 99% Reinsubstanz verlangt. Die Vorschrift der D. Ph. C. lautet: „Werden 0,5 g arsenige Säure mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20 ccm heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt, so müssen 10 ccm dieser Lösung, mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt, 10 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung entfärben.“ Von einer 100procentigen arsenigen Säure reichen 0,0495 g hin zur Entfärbung von 10 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung; sind hierzu 0,05 g arsenige Säure erforderlich, so ist sie eine 99procentige, da sich $500 : 495 = 100 : 99$ verhält.



(198) (508)

Man kann auch 0,1—0,2 g der A. mit einer zur Neutralisation der vorhandenen und entstehenden Säure mehr als hinreichenden Menge (2 g) Natriumbicarbonat in kaltem Wasser lösen, mit einigen Tropfen Stärkelösung und hierauf mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung bis zum Eintritt bleibender Blaufärbung versetzen. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung entspricht 0,00495 g As^2O^3 .

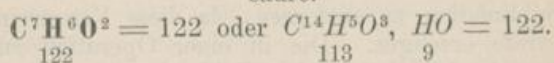
Ausser dem reinen Arsenigsäureanhydrid (Acidum arsenicosum resublimatum der preussischen Arzneitaxe) wird in den Apotheken öfter auch ein „Arsenicum album venale pulveratum“ vorräthig gehalten, welches für verschiedene technische Zwecke und zur Vertilgung von Feldmäusen, Ratten, Ungeziefer etc. verwandt wird. Selten wird diese A. unvermischt abgegeben, meistens, den Landesgesetzen entsprechend, mit Ultramarin, Kienruss oder Saftgrün gemischt, in versiegelten, mit Giftsignaturen versehenen Kruken dispensirt.

Maximale Einzelgabe: 0,005 (Belg., Dan., Fenn., Germ., Helv., Neerl., Norv., Rom., Russ., Suec.), 0,006 (Austr., Hung.); maximale Tagesgabe 0,01 (Helv., Russ.), 0,011 (Neerl.), 0,012 (Austr., Hung. — beide Phkk. haben den höchst gefährlichen Druckfehler 0,12!), 0,02 (Belg., Germ., Rom.).

Aufbewahrung: höchst vorsichtig.

43. Acidum benzoicum.

Acide benzoïque par sublimation et A. b. par voie humide Gall. Acidum benzoicum medicinale, A. b. sublimatum, Flores Benzoës, Benzoësäure.



Die Benzoësäure findet sich in der Natur in wechselnden Mengen bis zu 18% und darüber im Benzoëharz; in geringerer Menge im Peru- und Tolubalsam; als Benzoylglycocoll (Hippursäure) ist sie im Harn der Pflanzenfresser enthalten. Künstlich ist sie auf verschiedenen Wegen dargestellt worden (s. unten).

Die in der Pharmacie Verwendung findende Benzoësäure wird aus dem Benzoëharze dargestellt, entweder durch Sublimation oder auf nassem Wege. Ausser den so gewonnenen Sorten kommen im Handel noch Acidum benzoicum ex urina paratum, Harnbenzoësäure, und Acidum benzoicum artificiale, künstliche Benzoësäure, vor.

Zur Gewinnung der sublimirten Benzoësäure wird gröblich gepulverte und von beigemischtem Holz- und Rindenstückchen befreite Siambenzoë, nach der Gall. unzweckmässig mit gleichviel Sand gemischt, auf dem Boden eines flachen, weiten Gefässes von Thon oder besser Eisenblech in dünner (nicht über 3 cm hoher) Schicht aufgestreut und direkt oder auf einer Tafel von Schwarzblech, die ganz dünn mit Sand bestreut ist, vorsichtig auf 160—180° vier bis sechs Stunden oder so lange erhitzt, als noch Sublimation stattfindet. Der Sand vermittelt die bessere Wärmeleitung vom Blech zur Schale und schützt die oberen Theile, falls diese überstehen, vor Ueberhitzung. Die entweichenden Dämpfe gelangen oberhalb des Sublimirgefässes, von diesem durch eine Scheibe Fliesspapier getrennt, in einen mit demselben fest verbundenen, grösseren, aus Cartongepapier oder Holz gefertigten Cylinder oder Kasten zur Verdichtung. Das entstandene Sublimat wird zeitweise oder gemeinschaftlich am Schlusse der Arbeit gesammelt. Die Ausbeute schwankt zwischen 9—18% und pflegt

im Mittel 12—15% zu betragen. Das Sublimat soll nach einigen Phkk. (Belg., Brit., Gall., Helv., U. S.) weiss sein, nach anderen (Neerl., Rom., Suec.) sich später gelblich färben oder von Anfang an eine weissliche oder gelbliche Farbe besitzen; nur die Germ. verlangt gelbliche bis gelblich braune Färbung, und nicht, wie die übrigen einen benzoartigen, sondern einen benzoähnlichen und zugleich empyreumatischen Geruch, wie ihn ein durch Erhitzung über 160° hinaus erzeugtes Präparat zeigt.

Die physikalischen Eigenschaften der B. werden sehr wesentlich durch die Art ihrer Gewinnung bedingt. Zur Sublimation ist nach einigen Phkk. eine reine Siam-Benzoë zu verwenden. Die aus dieser gewonnene Säure unterscheidet sich von der aus Sumatra-Benzoë (Palambang-B.), deren Verwendung die Germ. neben der Siam-Benzoë gestattet, sublimierten nicht nur durch Fehlen der in letzterer in der Regel mehr oder minder vorhandenen Zimmtsäure, sondern auch durch kräftigeren und bedeutend feineren Geruch, falls dieser nicht durch das unzweckmässige Verfahren der Germ. zerstört, und aus einem lieblichen in einen mehr oder minder unangenehmen verwandelt ist. Der Zusatz der doppelten Menge ausgeglühten reinen Sandes zu dem Benzoëharz vor der Sublimation ist nicht rathsam, weil die Menge des Harzes dadurch unzweckmässig vermehrt wird, auch die durch den Sandzusatz bezweckte gleichmässiger Erhitzung wohl mehr noch bei der schmelzenden reinen Benzoë stattfinden dürfte, auch ein Kalkgehalt des Sandes nicht allein eine Verminderung der Ausbeute, sondern auch die Bildung von Benzol veranlassen könnte. Holz- und Rindenstückchen sind vor der Sublimation zu entfernen, da diese Verunreinigungen übelriechende Präparate erzeugen. Die in einer Operation zu verwendende Harzmenge hat sich der Grösse des Sublimiergefässes anzupassen. Als solches empfiehlt die D. Ph.C. eine Sublimirtrommel aus Eisenblech, welche für 500 g Benzoë einen Durchmesser von 25 cm und eine Höhe von 5—6 cm haben soll. Die Verdichtung der Benzoësäuredämpfe kann nach den im Archiv der Pharmacie 1886 p. 337 abgedruckten Mittheilungen der D. Ph.C. in einem über dem Sublimationsgefässe angebrachten, wie auch seitlich damit verbundenen Condensationsraume geschehen. Zur Einrichtung der ersten Vorrichtung construirt man einen Pappcylinder, dessen Durchmesser den 25 cm betragenden des Sublimiergefässes mindestens um 10 cm übertrifft und dessen Höhe etwa das Achtfache des letzteren beträgt. Der innen mit glattem Papier überklebte Cylinder trägt oben einen knapp umschliessenden Deckel von Pappe mit einer 2—3 cm weiten Oeffnung, welche während der Sublimation mit einem Korke verschlossen ist. In dem inneren Raume des Pappcylinders kann man einige mit Gaze überspannte Drahringe als lose Querscheidewände anbringen, damit sich die Säure daran ansubliren kann. Alle Fugen des Pappcylinders mit dem Sublimiergefässe, wie mit dem oberen Deckel werden nach der Beschickung der Trommel mit Papier verklebt. — Ein seitlich angebrachter Condensationsraum wird für die Sublimation grösserer Mengen Benzoësäure empfohlen. Bei Benutzung eines solchen steht das Sublimiergefäss innerhalb einer ähnlichen, aber etwas weiteren und höheren Trommel aus Eisenblech, deren Boden mit einer dünnen Sandschicht ausgestreut ist, auf welche das Sublimiergefäss gesetzt wird. Der Deckel der äusseren Trommel besitzt eine Oeffnung zur Aufnahme eines Thermometers, dessen Kugel bis in das Benzoëharz hineinreicht. Dieser Deckel ist aussen mit einer Filzplatte belegt, um eine Ansublirung der Säure an der Innenseite zu verhüten.

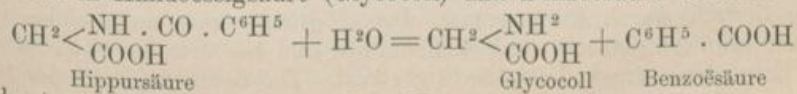
Eine ziemlich weite, runde, seitliche Oeffnung der äusseren Trommel führt durch ein kurzes Abzugsrohr aus Pappe die sublimirende Säure in einen sehr geräumigen nebenstehenden Holzkasten, dessen Inneres mit glattem Papier überzogen und dessen Hinterwand aus einem dicht anschliessenden Schiebedeckel mit einer durch einen Kork zu verschliessenden Oeffnung besteht. Die Erhitzung geschieht allmählig; die im Deckel des Condensationsraumes befindliche Oeffnung wird erst verschlossen, nachdem die Feuchtigkeit entwichen ist und sobald die Benzoësäuredämpfe erscheinen. Man sublimirt zwischen 160—180° während 4—6 Stunden, da die Säure nur allmählig von dem schmelzenden Harze abdunstet.

Zweckmässiger, als in den von der D. Ph.C. empfohlenen Apparaten sublimirt man unserer Ansicht nach die Benzoësäure in einem von HIRSCH bei längerem Gebrauch bewährt gefundenen Apparate. Derselbe besteht aus der, auf einem, mit dünner Lage Sand bedeckten Eisenbleche zu erhitzenden Sublimirschale, und einem Pappkasten zur Aufnahme des Sublimates. Der Kasten hat einen doppelten Boden mit zwei gegenüberstehenden Oeffnungen, um durch den abkühlenden Luftstrom ein Zusammensintern und Schmelzen des auf dem obern Boden sich ansammelnden Sublimates zu verhindern. In diesem Pappkasten befindet sich ein mittelst einer Schnur hoch und niedrig zu stellender Pappdeckel, welcher ein Zurückfallen der Benzoësäure während der Sublimation in die Schale verhütet, indem er das Sublimat zur Seite oder nach oben treibt, und auf welchem sich dasselbe zum grössten Theile sammelt. Eine auf dem Deckel des Pappkastens befindliche kleine Oeffnung von 0,5 cm Durchmesser, die während der Sublimation mit einem Korke verschlossen ist, dient zur Beobachtung des Ganges und der Beendigung der Operation. S. S. 97.

Zur Darstellung der Benzoësäure auf nassem Wege aus der Benzoë wird fein gepulvertes Benzoëharz mit Kalkbrei (aus $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{8}$ Th. Aetzkalk und 2 Th. Wasser auf 1 Th. Benzoë) gemischt und alsbald oder nach mehrtägiger Maceration mit der 6—12fachen Menge Wasser ausgekocht, der Rückstand durch wiederholtes Auskochen mit geringen Mengen Wassers erschöpft, die vereinigten Filtrate auf das 5—10fache Gewicht der angewendeten Benzoë verdampft und mit reiner Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction und beendeten Fällung versetzt. Den nach einiger Zeit auf Leinwand gesammelten Niederschlag wäscht man mit wenig kaltem Wasser ab, presst ihn aus und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, eventuell unter Entfärbung mittelst Thierkohle.

Auch durch Erhitzen mit Natriumcarbonatlösung lässt sich die Benzoësäure ausziehen, jedoch schwieriger und im unreineren Zustande.

Die Harnbenzoësäure bereitet man aus Pferde- oder Rinderharn. Gefaulter Harn wird auf etwa $\frac{1}{5}$ seines Volumens eingedampft und sodann mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei die Benzoësäure sich ausscheidet. Frischer Harn wird nach dem Eindampfen längere Zeit mit Salzsäure gekocht. Die ausgeschiedene B. wird durch Umkrystallisiren oder Sublimiren gereinigt. Die B. entsteht aus der im Harn der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure (Benzoylamidoessigsäure), welche bei der Fäulniss oder durch Einwirkung starker Basen und Mineralsäuren in Amidoessigsäure (Glycocoll) und Benzoësäure zerfällt:



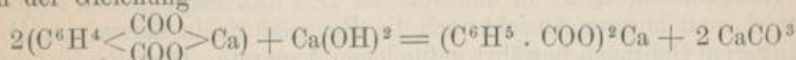
Hippursäure

Glycocoll

Benzoësäure

Ausbeute = $\frac{1}{5}$ des angewandten Harns.

Künstliche Benzoësäure (A. b. artificiale) wird dargestellt aus Benzotrìchlorid $C^6H^5 \cdot CCl^3$ (erhalten aus Toluol und Chlor; $C^6H^5 \cdot CH^3 + Cl^6 = 3HCl + C^6H^5 \cdot CCl^3$), welches durch Kochen mit Wasser unter Druck nach der Gleichung $C^6H^5 \cdot CCl^3 + 2H^2O = C^6H^5 \cdot COOH + 3HCl$ in Benzoësäure und Salzsäure zerfällt. Die auf diesem Wege erhaltene B. ist stets durch geringe Menge Chlorbenzoësäuren verunreinigt, weil bei Einwirkung von Chlor auf Toluol stets in geringer Menge gechlortes Benzotrìchlorid, welches beim Kochen mit Wasser in gechlorte Benzoësäure und Salzsäure zerfällt, entsteht. Ausserdem erhält man B. durch Erhitzen von gleichen Molekülen phtalsäurem Kalk mit Kalkhydrat auf 350° . Nach der Gleichung



entsteht benzoësaures Calcium und kohlen-saures Calcium; das erstere wird mit heissem Wasser ausgezogen, durch Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich durch Salzsäure zerlegt.

Die sublimirte B., welche nach den meisten Phkk. allein arzneiliche Anwendung findet, bildet weissliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, benzoëartigem und nach der Fenn. und Germ. zugleich empyreumatischem (jedoch nicht ausgesprochen brandigem) Geruche. Sie löst sich in etwa 400 Th. kalten und in etwa 15 Th. kochenden Wassers, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Benzin. Beim Erhitzen schmilzt die B. leicht (bei 122°) und sublimirt dann, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, oder bis auf einen geringen braunen Rückstand. Die heisse wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen voluminösen bräunlichgelben Niederschlag, der abfiltrirt durch verdünnte Schwefelsäure unter Abscheidung von Benzoësäure zerlegt wird. Die auf nassem Wege aus dem Benzoëharz dargestellte B. (Gall.) bildet weisse, auch bei längerer Aufbewahrung weiss bleibende, atlasglänzende, geruchlose oder nur sehr schwach nach Benzoë riechende Krystallschuppen, im übrigen von dem Verhalten der sublimirten B. Die aus Benzotrìchlorid oder Phtalsäure dargestellte B. bildet rein weisse, am Lichte auch weiss bleibende, geruchlose Nadeln und Blättchen; die Harnbenzoësäure auch weisse Blättchen oder Nadeln mit einem hartnäckig anhaftenden, besonders beim Schmelzen hervortretenden urinösen Geruche.

Die nach der Formel $C^7H^6O^2$ zusammengesetzte B. ist eine einbasische Säure; sie gehört zu den sog. aromatischen Säuren, und ist anzusehen als Benzol, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Carboxyl (COOH) ersetzt ist, besitzt also die Structurformel $C^6H^5 \cdot COOH$.

Die officinelle sublimirte Benzoësäure enthält neben reiner Benzoësäure wechselnde Mengen brenzlicher Oele, welche sich meist durch Geruch und Farbe zu erkennen geben. Das Bestreben, jede Säure auszuschliessen, welche ganz oder theilweise auf anderem Wege, als durch Sublimation dargestellt ist, hat in der Forderung der Germ. gefärbter Säure von empyreumatischem Geruch wohl etwas zu weit geführt, denn eine echte sublimirte Säure besitzt weder nothwendig von Anfang an eine Färbung, noch ist es ihr als ein Vorzug anzurechnen, wenn der angenehme benzoëartige Geruch durch Empyreuma, das möglicherweise auch einen unerlaubten urinösen Geruch verdecken könnte und bei dem Kranken Ekel bis zum Erbrechen erregt, beeinträchtigt wird. Die Germ. verlangt noch eine Prüfung auf empyreumatische Stoffe; die Lösung von 0,1 g Säure in 5 ccm

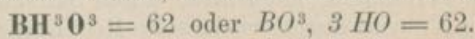
siedenden Wassers soll, wenn sie nach dem Erkalten mit 16 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 + 199) versetzt wird, nach 8 Stunden fast farblos erscheinen; eine Wirkung, welche man allerdings an vorschrittmässiger Säure beobachten, die aber auch bei künstlichen Fabrikaten durch einen kleinen Gehalt an geeigneten reducirenden Substanzen herbeigeführt werden kann. Zweckmässiger führt man diese Prüfung in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerter Lösung aus, da dann die Mischung klarer ausfällt, und wenig oder gar nicht durch Mangansuperoxydhydrat sich braun trübt. Die vorgeschriebenen 16 Tropfen einer halbprocentigen Kaliumpermanganatlösung ersetzt man nach der D. Ph.C. zweckmässig in Anbetracht der je nach Form und Grösse des Gefässrandes verschieden ausfallenden Grösse der Tropfen durch 5 ccm einer Kaliumpermanganatlösung (1 + 999). Eine durch Sublimation gewonnene Benzoëssäure ist auch an der gelben bis bräunlichen Farbe der Lösung von 0,1 g Säure in 1 ccm Ammoniak zu erkennen. Selbst eine, frisch völlig weisse, sublimirte Harzbenzoëssäure löst sich in Ammoniak mit deutlich citronengelber Farbe, während die aus der Benzoë auf nassem Wege, aus Harn und die künstlich dargestellte Säure eine völlig farblose Lösung giebt. Zimmtsäure, welche übrigens ganz unschuldig ist, erkennt man an dem Bittermandelölgeruch, welcher eintritt, wenn man 0,1 g der Säure in 5 ccm heissem Wasser löst und mit 0,1 g Kaliumpermanganat versetzt. Bei kleineren Mengen Zimmtsäure tritt der Bittermandelölgeruch erst nach dem Erkalten der Mischung ein. Die Austr. lässt die wässrige Lösung der Säure mit Chromsäure kochen, wobei weder der Geruch nach Bittermandelöl auftreten, noch die gelbe Farbe der Chromsäure in Grün umschlagen darf. Die aus Hippursäure dargestellte B. bewahrt hartnäckig einen Harngeruch. Die aus Benzotrichlorid gewonnene B. enthält meist geringe Mengen Chlorbenzoëssäure, die man leicht erkennt, wenn man 0,2 g der Säure mit 0,3 g chlorfreiem Calciumcarbonat mischt, nach Zusatz von etwas Wasser eintrocknet, glüht und die salpetersaure Lösung des Glührückstandes nach dem Filtriren mit Silbernitrat versetzt, an der Abscheidung von Chlorsilber. Nach der U. S. erkennt man Chlor an der grünen oder blaugrünen Färbung, welche entsteht, wenn man ein wenig Benzoëssäure mit frisch geglühtem und befeuchtetem Kupferoxyd gemischt, am Oehre des Platindrahtes in die nicht leuchtende Flamme bringt.

A. b. via humida paratum wird auf Zimmtsäure und Chlor in analoger Weise geprüft.

Aufbewahrung der sublimirten B. vor Licht geschützt, da das durch eine allmähliche Oxydation des brenzlichen Oels hervorgerufene Nachdunkeln durch die Einwirkung des Lichtes sehr beschleunigt wird, in Folge dessen die dem Lichte ausgesetzten Parthien des Inhaltes des Vorrathgefässes rascher bräunlich gefärbt werden.

44. Acidum boricum.

Acide borique cristallisé Gall., Acidum boracicum Graec., Borsäure.



62

35

27

Eine kochend heiss gesättigte wässrige Lösung von Borax wird durch Schwefelsäure zersetzt, wovon fast genau $\frac{1}{4}$ des Borax erforderlich ist; besser ist die Zersetzung durch Salpetersäure, von der man 1,1 Th. von 1,185 spec. Gew. für 1 Th. Borax gebraucht. Man lässt in der Kälte

völlig auskrystallisiren, wäscht mit kleinen Wassermengen, glüht nöthigenfalls aus und krystallisirt um. Ausbeute etwa $\frac{3}{4}$ der theoretischen Menge.

Farblose, glänzende, schuppenförmige, fettig anzufühlende Krystalle, die sich in etwa 25 Th. kaltem und in 3 Th. kochendem Wasser, in 15 Th. Spiritus, sowie in Glycerin lösen, beim Erhitzen schmelzen und nach Austreibung des Wassers eine beim Erkalten (D. Ph.C.) glasartige Masse hinterlassen. Die mit Salzsäure versetzte wässrige Lösung (1 + 49) färbt Curcumapapier beim Eintrocknen bräunlich roth; die Lösung in Spiritus giebt eine grüngesäumte Flamme.

In der wässrigen Lösung (1 + 49) zeigt Schwefelwasserstoff durch dunkle Färbung Schwermetalle, Baryumnitrat durch weissen Niederschlag Schwefelsäure, salpetersaures Silber durch weisse Trübung Salzsäure, Sulfoeyankalium durch rothe Färbung Eisen, Ammoniak durch blaue Färbung Kupfer an. Auf Salpetersäure prüft man durch Vermischen von 2 Vol. der conc. Lösung mit 1 Vol. Schwefelsäure und Uberschichten mit 2 Vol. Ferrosulfatlösung.

45. Acidum boro-salicylicum.

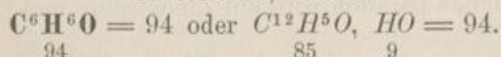
Bor-Salicylsäure.

Entsteht durch Verbindung gleicher Aeq. Borsäure (62) und Salicylsäure (138). Man löst erstere in der 3—4fachen Menge heissem Wasser, letztere im gleichen Verhältniss in Spiritus und verdampft das Gemisch beider Lösungen bei gelinder Wärme im Wasserbade zur Trockne.

Weisses, krystallinisches Pulver, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, wie auch in Weingeist löslich, von äusserst bitterem Geschmack. Mischt man in oben angegebener Weise 2 Aeq. Borsäure mit 1 Aeq. Salicylsäure, so erhält man ein Präparat von saurem Geschmacke; neutralisirt man aber das Gemisch der so bereiteten Lösungen vor dem Eindampfen mit Natriumcarbonat, so erhält man ein dem Natriumsalicylat ähnliches, süsslich schmeckendes Präparat.

46. Acidum carbolicum.

Acidum carbolicum crystallisatum, A. phenylicum, *Phénol* Gall., Carbolsäure, Phenol.



Die C. bildet den Hauptbestandtheil der zwischen 140—220° siedenden Fraction des Steinkohlentheeröls. Zur Isolirung wird diese mit Natronlauge geschüttelt; es gehen die Phenole in Lösung, während die sie begleitenden Kohlenwasserstoffe ungelöst bleiben. Von den Homologen trennt man die Carbolsäure durch partielles Sättigen der aus der alkalischen Flüssigkeit durch Säuren abgeschiedenen Phenole mittelst Natronlauge, wobei die Carbolsäure als stärkste Säure zuerst gebunden wird. Die aus der Verbindung mit Natron durch Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschiedene C. wird durch wiederholte Rectification und Auspressen des erstarrten Destillates gereinigt.

Die C. gehört zu der Gruppe der Phenole; sie ist ein einwerthiges Phenol und leitet sich von dem Benzol durch Substitution eines Atoms Wasserstoff durch Hydroxyl ab, hat also die Structurformel $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$.

Die officinelle C. wird nach ihren Eigenschaften von den einzelnen Phkk.

sehr verschieden beschrieben, was seinen Grund wohl namentlich darin hat, dass die Fabrikation von Jahr zu Jahr ein vollkommeneres Product lieferte.

Farblose oder schwach röthliche, nach der Austr., Hung. und Brit. sogar mit der Zeit bräunliche, eigenthümlich, aber nicht unangenehm riechende, ätzend wirkende, im Wasserbade ohne Rückstand flüchtige, dünne, lange, trockne (D. Ph.C.) oder zu einer Masse verbundene Krystallnadeln. Den verschiedenen Reinheitsgraden entsprechend sind Schmelzpunkt und Siedepunkt von den einzelnen Phkk. ganz verschieden normirt, so zwar, dass der höhere Schmelzpunkt und der niedere Siedepunkt den reineren und wasserfreieren Sorten zukommt. Die Angaben über den Schmelzpunkt bewegen sich zwischen 33 und 44°, die über den Siedepunkt zwischen 180—188°. Das spec. Gew. im geschmolzenen Zustande wird zu 1,060 bis 1,070 angegeben. Die C. löst sich in jeder Menge Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge und vermag bei 15° 36% Wasser (30—40% Brit.) ohne Trübung aufzunehmen, bedarf aber zur Lösung 15 (D. Ph.C.), 16,6 (Gall.), 15—20 (Suec.), 18—20 (Neerl., Brit.), 20 (Belg., Fenn., Germ., Hisp.) Th. Wasser von 15°. Es wäre angezeigt, jetzt nur noch die unter dem Namen **Phenolum absolutum** in losen Krystallen im Handel vorkommende Säure in den Apotheken zuzulassen. Diese reine C. schmilzt bei 40—41°, löst sich bereits in 15 Th. Wasser zu einer klaren, vollkommen neutralen Flüssigkeit und eignet sich besser zum Abwägen selbst der kleinsten Quantitäten für die Receptur. Bei der Aufbewahrung wird der Schmelzpunkt in Folge von Wasseranziehung etwas herabgedrückt, so dass man diesen zu 39—41° bei der im Gebrauche befindlichen Säure findet.

Die concentrirte wässrige Lösung der C. macht die Haut nach kurzer Zeit weiss und bringt sie zum Absterben; die verdünnte, 1—2%ige, vollkommen neutrale Lösung schmeckt süßlich kühlend.

Noch in sehr stark verdünnter wässriger Lösung (1 + 50000) erzeugt Brom einen weissen flockigen Niederschlag von Tribromphenol; Eisenchlorid färbt die ziemlich verdünnte, 2—1%ige und schwächere wässrige Lösung schön blau oder blauviolett.

Die Reinheit der C. ergibt sich aus der Abwesenheit eines unangenehmen Geruches, der vollkommenen Flüchtigkeit auf dem Wasserbade, der Löslichkeit in der vorgeschriebenen Menge Wasser und dem richtigen Schmelz- und Siedepunkte. Verunreinigung durch Kresole erniedrigt den Schmelzpunkt, erhöht den Siedepunkt über 188° und verringert die Löslichkeit in Wasser; auch vermag eine durch Kresole verunreinigte C. weniger als 36% Wasser klar aufzunehmen. Wasser, Alkohol oder Glycerin enthaltende C. löst sich in weniger als 15 Th. Wasser. Die U. S. lässt den Wassergehalt der Carbonsäure durch Schütteln der geschmolzenen C. mit Chloroform zu gleichen Volumtheilen annähernd bestimmen, da sich ein irgend erheblicher Wassergehalt bei ruhigem Stehen als Wasserschicht an der Oberfläche sammelt. Annähernd genau kann man den Wassergehalt der C. aus der Menge Wasser bestimmen, mit welcher sich die Säure klar zu mischen vermag (s. Nr. 48). Eine schwach röthliche Färbung der C., welche auf Einwirkung von Ammoniak, der Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre, oder auf Spuren von Eisen, Kupfer und auf andere Ursachen zurückgeführt wird, ist nicht zu beanstanden, da die Ursachen des Rothwerdens vollständig nicht zu beseitigen sind, auch eine Beeinträchtigung der arzneilichen Wirkung bei der röthlich gewordenen Carbonsäure bislang nicht gefunden werden konnte.

Maximale Einzelgabe: 0,045 (Russ.), 0,05 (Helv.), 0,10 (Belg., Fenn., Germ.), 0,13 (Neerl.), 3 Tropfen (Norv.).

Maximale Tagesgabe: 0,125 (Russ.), 0,50 (Belg., Germ., Helv.), 0,60 (Neerl.).

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Luft und Lichtzutritt geschützt.

47. Acidum carbolicum crudum.

Acidum phenylicum crudum. Rohe Carbonsäure.

Unter diesem Namen verstehen die einzelnen Phkk. eine Carbonsäure von sehr verschiedenem Aussehen und Gehalt.

Gelbliche bis gelb- oder röthlich-braune (Fenn., Germ., U. S.), oder braune bis dunkelrothbraune (Helv., Russ., Suec.), klare, neutrale Flüssigkeit von unangenehm brenzlichem Geruche, in Wasser nicht vollständig, in Weingeist und Aether leicht löslich.

Die rohe C. enthält neben Wasser, Kresol, Phlorol, Xylolphenolen, Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen wechselnde Mengen Carbonsäure, und zwar 80—90% (Fenn., Germ., U. S.), mindestens 50% (Belg., Fenn. milit., Helv., Russ., Suec.).

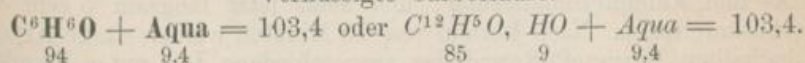
Nach der Fenn. und Germ. wird der Gehalt an Phenolen in folgender Weise bestimmt: 10 Vol. C. werden mit 90 Vol. einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen Natronlauge und Wasser geschüttelt; es darf nicht mehr als 1 Vol. ungelöst bleiben. Die aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene ölige Säure soll von gelblicher bis gelbbrauner Farbe und im 30fachen Vol. Wasser fast völlig löslich sein. Durch diese Prüfung erfährt man aber nur die Menge der in der rohen Carbonsäure vorhandenen Neutralöle (Kohlenwasserstoffe), nicht aber auch den Gehalt an Phenolen, welcher eigentlich nur den Werth der Carbonsäure bestimmt. Da nämlich die Carbonsäure beträchtliche Mengen (ca. 36%) Wasser aufzunehmen vermag und diese beim Schütteln mit Natronlauge gleich dem Phenol in die alkalische Flüssigkeit übergehen, so kann die Zunahme des Volumens dieser Flüssigkeit keinen Maassstab für den Gehalt der rohen Carbonsäure an Phenolen abgeben. Zweckmässig verfährt man deshalb folgendermassen: 10 Vol. C. werden mit 10 Vol. Petroleumäther und 80 Vol. einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen Natronlauge und Wasser geschüttelt; aus dem in Natronlauge unlöslichen Antheil erfährt man nach Abzug des bekannten Volumens von Petroleumäther den Gehalt an Neutralölen und harzigen Substanzen. Die von diesen in geeigneter Weise getrennte alkalische Flüssigkeit wird in einem graduirten Cylinder reichlich mit Kochsalz versetzt und mit roher Salzsäure übersättigt. Das Vol. des sich jetzt abscheidenden gelben bis gelbbraunen Oels ergiebt den Gehalt der C. an Phenolen. Der Zusatz des Petroleumäthers bewirkt, dass die Kohlenwasserstoffe völlig zurückgehalten werden, und eine besser sichtbare und vollständige Scheidung der alkalischen Flüssigkeit von ihnen erzielt wird. Der Zusatz des Kochsalzes zu der mit Salzsäure zu übersättigenden Lösung soll die Herstellung einer gesättigten Flüssigkeit bewirken, in welcher die sich abscheidende Carbonsäure möglichst unlöslich ist; vollständig erreicht man die Abscheidung der letzteren nicht, was aber dadurch ausgeglichen wird, dass die sich abscheidende Säure ungefähr so viel Wasser enthält, als Carbonsäure gelöst geblieben ist. Die abgeschiedene Carbonsäure muss sich in dem 30fachen Volumen Wasser lösen; diese Lösung wird durch Eisen-

chlorid blauviolett gefärbt. Die violette Färbung ist oft nur eine vorübergehende, und weicht bald einer missfarbig blauen, schliesslich grünlichen, und zwar um so schneller, je grösser die Menge der anwesenden Homologen der Carbonsäure (Kresole etc.) ist. Von Wichtigkeit ist die Löslichkeit der abgedehnten Phenole in dem 30fachen Volumen Wasser, weil neuerdings rohe Carbonsäuren in den Handel kommen, welche neben wenig Carbol fast ausschliesslich dessen Homologe, Kresole etc., für welche nicht genügende Verwendung existirt, enthalten. Ist die desinficirende Wirkung dieser nun auch keine geringere, als diejenige der Carbonsäure, so kann sie sich doch in Folge der schwereren Löslichkeit in Wasser nicht in demselben Maasse äussern. Uebrigens verbietet der Gehalt der rohen Carbonsäure an den Homologen der Phenole die Bestimmung des Gehaltes nach KOPPE-SCHAAR (s. Nr. 48) als Tribromphenol, weil die Kresole etc. ein anderes Verhalten gegen Brom, als die Carbonsäure zeigen.

Aufbewahrung: vorsichtig, da die 50—90%ige rohe Carbonsäure nicht wesentlich ungefährlicher, als die reine ist.

48. Acidum carbolicum liquefactum.

Verflüssigte Carbonsäure.



Eine Mischung von **10 Th.** krystallisirter Carbonsäure mit **1 Th.** Wasser (Brit., Fenn., Germ.).

Darstellung. Die geöffnete Carbonsäure-Flasche wird genau gewogen, ihr Gewicht notirt, auf je 1000 g des vermuthlichen Inhaltes 80 g Wasser zugesetzt und die Flasche sogleich, leicht verschlossen, in den warmen Trockenschrank oder in ein lauwarmes Wasserbad gebracht, dessen Temperatur rasch auf 50—60° gesteigert wird. Die rasche Temperatursteigerung ist deshalb von Wichtigkeit, weil dadurch die der Flaschenwandung zunächst liegenden Antheile schnell und früher abschmelzen, als durch die Wärme die gesammte Krystallmasse ausgedehnt wird, was eine Sprengung der Flasche zur Folge haben würde. Nachdem unter leichtem Umschwenken der Inhalt flüssig geworden ist, lässt man ihn etwas abkühlen, filtrirt in eine tarirte Flasche und bestimmt nach der Entleerung das Gewicht der ersten Flasche. Durch Subtraction desselben von dem anfangs notirten Bruttogewicht erfährt man das wirkliche Gewicht der darin enthaltenen Carbonsäure, was oft recht erheblich vom Sollgewichte verschieden ist; und nun erst ergänzt man den Wasserzusatz auf 10% der richtig ermittelten Carbonsäuremenge, spült damit Flasche und Filter ab und beendet durch Umschwenken die Mischung.

Klare, farblose (Germ.) oder schwach röthliche (Brit., Fenn.), oder auch bräunliche (Brit.) Flüssigkeit, welche sich in 18 Th. Wasser klar löst (Fenn., Germ.), und ihrerseits bei 15,5° C. noch 18—26% Wasser klar oder fast klar zu lösen vermag. Spec. Gew. 1,067 (Hirsch), 1,064 (Fenn.), 1,064—1,067 (Brit.).

Gehaltsprüfung. Die auf so einfachem Wege darstellbare verflüssigte Carbonsäure ist auch Handelsartikel, so dass die von der Germ. aufgenommene Gehaltsprüfung praktischen Werth hat. Diese beruht auf der Ausfällung des Phenols durch Brom in Gestalt von Tribromphenol. Das benötigte Brom wird erzeugt durch Zusatz einer ausreichenden Menge Schwefelsäure zu einer Mischung von Kaliumbromid- und Kalium-

bromatlösung. $5 \text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3 \text{SH}^2\text{O}^4 = 3 \text{K}^2\text{SO}^4 + 3 \text{H}^2\text{O} + 6 \text{Br}$
 und $\text{C}^6\text{H}^6\text{O} + 6 \text{Br} = \text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^3\text{O} + 3 \text{HBr}$. Aus einer Mischung von je
 50 ccm der Kaliumbromid- und Kaliumbromatlösung (s. S. 160) macht
 Schwefelsäure 0,2392 g Brom frei, welche 0,0469 g Phenol als Tribrom-
 phenol binden. Demgemäss schreibt die Germ. vor, dass von einer wäss-
 rigen Lösung, welche im Liter genau 1 g des Präparats enthält, nicht
 mehr als 51,6—52,6 (genau 51,7) ccm zur Bindung des aus je 50 ccm
 beider Lösungen durch Schwefelsäure frei gemachten Broms verbraucht
 werden sollen; Jodzinkstärkepapier darf also durch die filtrirte Flüssig-
 keit nicht mehr gebläut werden. Dieses Verfahren der Germ. hat ver-
 schiedene Mängel: beim Zufließen der Carbonsäurelösung zu der Brom-
 enthaltenden Mischung gehen durch Verdunsten ansehnliche Mengen Brom
 verloren; ausserdem entsteht, da Brom gegenüber der Carbonsäure stets
 im Ueberschuss vorhanden ist, neben Tribromphenol gemäss der Gleichung
 $\text{C}^6\text{H}^6\text{O} + 8 \text{Br} = \text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^4\text{O} + 4 \text{HBr}$ auch Tribromphenolbrom, wodurch
 die Carbonsäure stärker erscheint, als sie in Wirklichkeit ist. Genauer
 ist daher das folgende Verfahren: In einer mit gut eingeschlif-
 fenen Flasche mischt man 50 ccm einer Lösung, welche im Liter
 genau 1 g des Präparats enthält, mit je 50 ccm der volumetrischen Kalium-
 bromid- und Kaliumbromatlösung, und setzt jetzt langsam 5 ccm conc.
 Schwefelsäure hinzu. Nach Verlauf von 10 Minuten werden einige Krystalle
 von Jodkalium hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod unter Benutzung
 von Stärkelösung als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung
 zurücktitrirt, wozu 1—1,5 ccm erforderlich sein müssen. Die Berechnung
 ist eine einfache: 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,00798 Br
 = 0,00156 (= $\frac{1}{6}$ Aeq.) Phenol. Zieht man nun von 0,0469, d. i. die
 Menge Phenol, welche die aus je 50 ccm beider Lösungen entwickelte
 Menge Brom in Tribromphenol umzuwandeln vermag, die aus der ver-
 brauchten Menge Natriumthiosulfat sich berechnende Menge Carbonsäure
 ab, so muss sich die Differenz zu 0,0469, wie die angewandten 50 ccm
 Carbonsäurelösung zu der gesuchten, überhaupt erforderlichen verhalten.
 Daraus berechnet sich bei dem Verbrauch von 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natrium-
 thiosulfatlösung 51,6 ccm, bei dem Verbrauche von 1,5 ccm 52,6 ccm
 Carbonsäurelösung.

Bei der in diesem Verfahren vorgenommenen Umwandlung der Brom-
 analyse in eine Jodanalyse wird das gebildete Tribromphenolbrom gemäss
 der Gleichung $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^3\text{OBr} + 2 \text{KJ} = \text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^3\text{OK} + \text{KBr} + \text{J}^2$ zersetzt,
 es scheiden sich 2 Atome Jod ab, welche 2 Atomen Brom äquivalent sind,
 so dass nach dem Zurückmessen des Jods gemäss der obigen Formel nur 6,
 nicht theilweise 8 Atome Brom auf 1 Molekül Phenol gebraucht sind.

Da es nicht leicht ist, 1 g verflüssigte Carbonsäure mit ausreichender
 Genauigkeit behufs Verdünnung auf 1 l abzuwägen, so wird man zweckmässig
 10 g auf 200 ccm verdünnen und hievon wiederum 20 ccm auf 1 l bringen.

Eine einfachere Methode zur Gehaltsbestimmung hat Th. SALZER auf
 die Thatsache gegründet, dass eine verflüssigte Carbonsäure sich mit
 einer um so grösseren Menge Wasser klar mischen lässt, je weniger
 Wasser sie enthält. Da sich wasserfreie Carbonsäure mit ca. 0,36 ihres
 Gewichtes Wasser noch klar mischen lässt, so wird man einer aus 100 g
 Phenol und 10 g Wasser bereiteten verflüssigten Säure noch 26 g Wasser
 zusetzen können, ohne dass Trübung erfolgt. Man kann nun aus dem
 Volumen Wasser, welches man bei Anwendung einer bestimmten Menge
 Acid. carbolic. liquef. bis zur bleibenden Trübung verbraucht, in einfacher

Weise den Wassergehalt der Säure berechnen, denn soviel Volumina Wasser, welche weniger als 26 auf 110 Vol. verflüssigte Carbonsäure zugesetzt werden durften, so viel Procent enthält letztere schon zu viel.

100 g durch Wasser verflüssigte Carbonsäure im Verhältniss

| | | | | | | |
|--------|----------|-------------------------------|------------------|------------------|---|---------|
| | 100 : 10 | gemischt binden | noch | 23 | g | Wasser, |
| | 100 : 11 | " | " | 21,9 | " | " |
| | 100 : 12 | " | " | 20,8 | " | " |
| | 100 : 13 | " | " | 19,7 | " | " |
| | 100 : 14 | " | " | 18,6 | " | " |
| | 100 : 15 | " | " | 17,6 | " | " |
| | 100 : 16 | " | " | 16,6 | " | " |
| | 100 : 17 | " | " | 15,6 | " | " |
| | 100 : 18 | " | " | 14,6 | " | " |
| | 100 : 19 | " | " | 13,6 | " | " |
| | 100 : 20 | " | " | 12,7 | " | etc. |
| Binden | 10 g | Acidum carbolicum liquefactum | noch | | | |
| | 0,1 g | Wasser, | so enthalten sie | 75 ¹⁾ | % | Phenol, |
| | 0,2 | " | " | 75,5 | " | " |
| | 0,3 | " | " | 76 | " | " |
| | 1 | " | " | 81,5 | " | " |
| | 1,1 | " | " | 82 | " | " |
| | 1,2 | " | " | 83 | " | " |
| | 1,3 | " | " | 83,5 | " | " |
| | 1,4 | " | " | 84,5 | " | " |
| | 1,5 | " | " | 85 | " | " |
| | 1,6 | " | " | 86 | " | " |
| | 1,7 | " | " | 86,5 | " | " |
| | 1,8 | " | " | 87 | " | " |
| | 1,9 | " | " | 88 | " | " |
| | 2,0 | " | " | 89 | " | " |
| | 2,1 | " | " | 89,5 | " | " |
| | 2,2 | " | " | 90 | " | " |
| | 2,3 | " | " | 91 | " | " |

Zur Ausführung bringt man 10 g verflüssigte Carbonsäure in einen mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder oder Flasche und fügt aus einer Bürette solange Wasser hinzu, bis bei der Normaltemperatur beim Umschütteln eine dauernd bleibende Trübung zu entstehen beginnt.

Zu bemerken ist endlich noch, dass die nach obiger Vorschrift hergestellte verflüssigte Carbonsäure bei Benutzung einer reinen Carbonsäure in der kalten Jahreszeit meist theilweise erstarrt, weshalb es besser gewesen wäre, eine Mischung aus 100 Th. Säure und 20 Th. Wasser herzustellen. Seitdem übrigens eine Carbonsäure in losen Krystallen leicht erhältlich ist, hat das Vorräthighalten einer Carbonsäurelösung keine grössere Berechtigung, als die eines jeden anderen Arzneimittels. Der Beschluss der D. Ph.C., A. c. liquefactum als besonderes Präparat zu streichen, erscheint daher gerechtfertigt, um so mehr, als wir keine Reaction kennen, durch welche die Herstellung desselben aus wirklich reinem, von Kresolen freiem Phenol constatirt werden kann.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Luft- und Lichtzutritt geschützt.

¹⁾ Die Zahlen 75 bis 91 sind von H. Salzer, nicht von uns abgerundet; sie beziehen sich auf ein Carbol von dem Reinheitsgrade, wie die Germ. (unter Nr. 46) ihn fordert.

49. Acidum cathartanicum.

Cathartin, Cathartinsäure.

Das wirksame Princip der Sennesblätter.

Amorphe, schwarze, fast geschmacklose Masse, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und in wässrigen Aetzalkalien. Geht entsprechend seinem Charakter als Glycosid beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Säuren in Zucker und gelbbraune Carthogeninsäure über, welche in Wasser und Aether gleichfalls unlöslich ist.

Die C. wird auf umständlichem Wege aus dem wässrigen Auszuge der Sennesblätter gewonnen, ist nach KUBLY nach der Formel $C^{180}N^4H^{192}SO^{82}$ zusammengesetzt, nach STOCKMANN aber im Zustande völliger Reinheit stickstoff- und schwefelfrei (s. Pharm. Journ. and Transact. 1885, p. 749 und Pharm. Jahresb. 1885 p. 35.)

50. Acidum chloro-nitrosum.

Agua régia Hisp., *Eau régale* Gall., Aqua regia, Königswasser.

Ein Gemenge von Salz- und Salpetersäure in reinem oder rohem Zustande, von grösserer oder geringerer Concentration, oder auch nachträglich mit Wasser verdünnt.

Nach der Germ. I. eine nur unmittelbar zur Dispensation anzufertigende Mischung von **3 Th. Acid. hydrochloricum** (spec. Gew. 1,124) und **1 Th. Acidum nitricum** (spec. Gew. 1,185). Zur vollständigen gegenseitigen Zersetzung gemäss der Gleichung: $3 HNO^3 + 9 HCl = 2 NOCl + NOCl^2 + 5 Cl + 6 H^2O$ wären bei der gegebenen Concentration für 1 Th. Salpetersäure nur 2,0857 Th. Salzsäure erforderlich. Die Gall. lässt 1 Th. Salpetersäure von 1,322 und 3 Th. Salzsäure von 1,171, die Russ. 1 Th. Salpetersäure von 1,338—1,345 (roh) und 3 Th. Salzsäure von 1,150—170 (roh), die U. S. 1 Th. Salpetersäure von 1,42 und 3,75 Th. Salzsäure von 1,160 mischen. — Nach der Brit. sollen 1 Th. Salpetersäure von 1,42 und 1,09 Th. Salzsäure von 1,16 nicht wie früher erst unter sich, sondern sogleich mit 7,96 Th. Wasser gemischt werden; die Mischung soll vor dem Gebrauche 14 Tage lang in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche stehen bleiben, alsdann farblos sein und ein spec. Gewicht von 1,07 haben; 35,2 g des Endproductes sollen 88,3 cem Normalnatronlauge neutralisiren.

51. Acidum chromicum.

Acide chromique cristallisé Gall., Chromsäure. $CrO^3 = 100,5$ oder $CrO^3 = 50,25$.

Zur Darstellung wird Kaliumbichromat durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure, welche mit etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ Th. Wasser verdünnt ist, zersetzt, so zwar, dass sich erst Kaliumbisulfat ausscheidet, während die Chromsäure, anfangs in Lösung bleibend, erst später ausgeschieden wird (Brit.); oder dass sich alsbald Chromsäure ausscheidet, das Sulfat dagegen in Lösung bleibt (Belg., Hisp.). Nach Vorschrift der Brit. werden **30 Th. Kaliumbichromat** in **77,4 Th. Schwefelsäure** (von 1,843 spec. Gew.) und **50 Th. Wasser** gelöst; nach 12 Stunden wird vom krystallinisch ausgeschiedenen Kaliumbisulfat die Flüssigkeit abgegossen, dieselbe auf 85° erhitzt, ihr noch **27,6 Th. Schwefelsäure** und nur so viel Wasser zugefügt, wie zur Wiederlösung der sich abscheidenden Chromsäure erforderlich ist; die nach dem Abkühlen entstandenen Krystalle lässt man abtropfen und

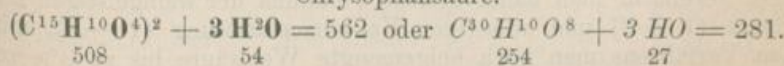
trocknet sie im Luftbade bei höchstens 37,8° auf porösen Ziegeln. Nach Vorschrift der Belg. und Hisp. löst man 1 Th. Kaliumbichromat in 10 Th. Wasser und 20 Th. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewichte, lässt langsam, nach der Hisp. nicht unter 20° erkalten und sammelt nach 24 Stunden die auskrystallisirte Chromsäure auf einem Trichter, lässt gut abtropfen und trocknet, wie oben beschrieben. — Scharlachrothe, glänzende, an der Luft — aber nur vermöge Schwefelsäuregehalt — leicht zerfließende, prismatische Krystalle oder hellroth gefärbte wollige Masse, in Wasser und Spiritus leicht löslich, beim Erhitzen sich dunkler färbend, dann unter Sauerstoffentwicklung schmelzend und in dunkelgrünes Chromoxyd übergehend. An Stelle der scharlachrothen, an der Luft leicht zerfließenden Säure, welche oft erhebliche Mengen (7—24%) Schwefelsäure enthält, deren Abwesenheit von der Germ. und den meisten anderen Pharmakopöen nicht gefordert wird, bringt E. MERCK neuerdings eine von Schwefelsäure vollkommen freie Chromsäure in den Handel; diese bildet dunkelbraunrothe stahlglänzende Krystalle, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, in trockner Luft aber nur sehr langsam zerfließen. Mit Salzsäure erwärmt entwickelt die Chromsäure Chlor unter Bildung von grünem Chromchlorid.

Auf Schwefelsäure, deren Abwesenheit zur Zeit nur von der U. S. gefordert wird, prüft man durch Zusatz von Baryumnitratlösung zu der mit Salzsäure stark angesäuerten einprocentigen Lösung des Salzes; es scheidet sich kein Baryumchromat aus, da dieses in Salzsäure leicht löslich ist.

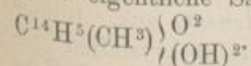
Aufbewahrung: vorsichtig, vor Zutritt organischer Substanzen, Luft und Licht geschützt; desgleichen die 50%ige Lösung (spec. Gew. 1,47), welche nach der Germ., Belg. und Hisp. für den Gebrauch vorräthig gehalten werden darf.

52. Acidum chrysophanicum.

Chrysophansäure.



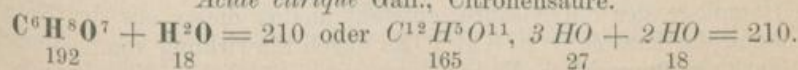
Die Chrysophansäure findet sich hauptsächlich in der Flechte *Parmelia parietina*, in den Sennesblättern und in der Rhabarberwurzel, und entsteht durch Oxydation aus dem Chrysarobin (s. dieses). Sie ist keine eigentliche Säure, sondern ein Dioxychinon des Methylanthracens



Goldgelbe glänzende Tafeln oder Nadeln, bei 162° schmelzend und theilweise sublimirbar, geruchlos und geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Spiritus, leichter in Aether, Chloroform, Benzol, mit tieferer Farbe in Ammoniak und ätzenden Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst die C. mit rother Farbe, Wasser scheidet die Säure aus dieser Lösung in gelben Flocken wieder ab.

53. Acidum citricum.

Acide citrique Gall., Citronensäure.



Die Citronensäure findet sich am reichlichsten (zu etwa 6%) in den Citronen, in geringer Menge in den Johannis-, Preissel- und Vogelbeeren und in anderen Pflanzentheilen.

Zur Darstellung presst man die von der Schale befreiten Citronen aus, lässt den Saft gähren, wodurch er sich klärt, neutralisirt ihn bei Siedehitze mit kohlenurem Kalk, zerlegt den ausgeschiedenen citronensauren Kalk mit verdünnter Schwefelsäure und dampft zur Krystallisation ein.

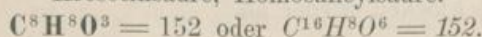
Die C. ist eine dreibasische, vieratomige Säure und besitzt die Structurformel $C^3H^4(OH)(COOH)^3 + H^2O$.

Grosse, farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche an warmer Luft verwittern, bei ungefähr 165° schmelzen, in stärkerer Hitze verkohlen und beim Glühen unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge (0,05% U. S.) Asche verbrennen. Löslich in 0,54 Th. Wasser, 1 Th. Spiritus und etwa 50 Th. Aether. Die wässrige Lösung trübt sich mit überschüssigem Kalkwasser nicht, scheidet aber, damit bis zum Sieden erhitzt, weissen citronensauren Kalk aus, welcher sich beim Erkalten fast gänzlich wieder löst.

Prüfung. Die Lösung (1 + 9) wird mit Baryumnitrat wie mit Ammonoxalat auf Schwefelsäure und Kalk geprüft; schwache Opalescenz lässt die Germ. zu, da Spuren von Schwefelsäure und Kalk die käufliche Säure stets begleiten. Nach der Germ. soll die gepulverte Säure durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden; dunkle Färbung zeigt Blei oder Kupfer an. Kleine Mengen dieser Metalle werden auf diesem Wege nicht erkannt, wohl aber (noch $\frac{1}{1000}$ % Bleiacetat) durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zu der mit Ammoniak nahezu neutralisirten Säurelösung (1 + 9). Auf eine Beimischung von Weinsäure prüft man nach der Germ. durch Versetzen der wässrigen Lösung (1 + 2) mit einer weingeistigen Kaliumacetatlösung; es darf kein weisser krystallinischer Niederschlag (Weinstein) entstehen. Da aber Kaliumcitrat in starkem Spiritus unlöslich ist, so scheidet es sich bei ungenügendem Zusatz der wässrigen Säurelösung als weisser krystallinischer Absatz aus, und kann dadurch zu Verwechslung mit Weinstein Veranlassung geben. Zweckmässiger vermischt man daher gleiche Volumina der weingeistigen Lösung der Säure (1 + 2) und wässriger Kaliumacetatlösung (1 + 2), mittelst welchen Verfahrens man noch beigemengte Weinsäure bis zu 3% zu erkennen vermag. Einfacher und empfindlicher ist es nach der D. Ph. C., 1 g der gepulverten Säure in 5 ccm officineller Kaliumacetatlösung ohne Anwendung von Wärme zu lösen. Schon bei einer Verunreinigung mit 1% Weinsäure wird keine vollständige Lösung erzielt; die Lösung bleibt trübe und scheidet nach kurzer Zeit einen merklichen Bodensatz aus. Immer muss für die auf die etwaige Beimischung von Weinsäurekrystallen gerichtete Prüfung ein aus einer grossen Anzahl von Krystallen durch Zerreiben hergestelltes Durchschnittsmuster benutzt werden.

54. Acidum cresotinicum.

Kresotinsäure, Homosalicylsäure.

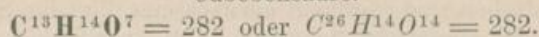


Eine Oxytoluylsäure von der Structurformel $C^6H^3(CH^3)\left\{\begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array}\right.$; die erste Homologe der Salicylsäure, entsteht analog dieser aus der Natriumverbindung des Kresols $C^6H^4(CH^3)ONa$ durch Einwirkung von Kohlensäure.

Farblose, geruchlose Nadeln, von etwas süsslichem Geschmacke, bei $159-160^{\circ}$ schmelzend und ohne Zersetzung sublimirend, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

55. Acidum cubebicum.

Cubebensäure.

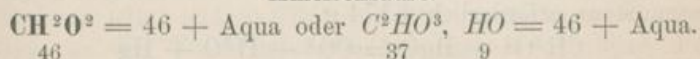


Zur Darstellung der C. werden Cubeben durch Destillation mit Wasser vom ätherischen Oele befreit, dann der Auszug bis zur dünnen Extractdicke eingedampft, der Rückstand mit Spiritus extrahirt und der filtrirte Auszug durch Destillation vom Weingeist befreit. Aus dem Rückstande zieht man mittelst kochender Kalilauge die C. aus, fällt aus der Lösung die C. mit Salzsäure und reinigt das Product durch abermaliges Auflösen in Kalilauge, Füllen mit Chlorbaryum und Zersetzen des Niederschlages mit Salzsäure.

Weisse, an der Luft bräunlich werdende, harzartige Masse, bei 56° schmelzend, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, ebenso in kochenden Lösungen der Aetzalkalien. Schwefelsäure löst sie mit purpurner, carmoisinrother (Schmidt) Farbe.

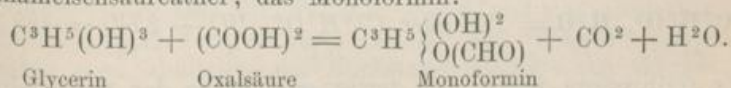
56. Acidum formicicum.

Ameisensäure.



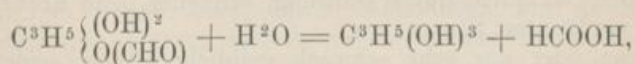
Die A. findet sich in den Ameisen, in den Giftorganen und Brennstacheln gewisser Insecten, in den Brennesseln, ferner in der Processionsraupe und in verschiedenen thierischen Secreten u. a.

Darstellung: aus Ameisen, besonders aus dem Destillationsrückstande des Ameisenspiritus, hauptsächlich aber auf künstlichem Wege aus Oxalsäure, welche man in entwässertem Glycerin löst, und auf 80—100° erwärmt. Es entsteht zunächst unter Entwicklung von Kohlensäure ein Glycerinameisensäureäther, das Monoformin:



Glycerin Oxalsäure Monoformin

Das Monoformin zerfällt dann mit Wasser in Glycerin und Ameisensäure:



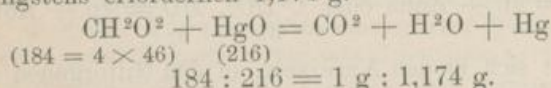
welche letztere überdestillirt. Durch neuen Zusatz von Oxalsäure zu dem regenerirten Glycerin wiederholt sich der Process. Bei Benutzung krystallisirter Oxalsäure ($C^2H^2O^4 + 2H^2O$) resultirt eine verdünnte Ameisensäure von höchstens 56%; sind Oxalsäure und Glycerin wasserfrei, so resultirt direkt eine 90%ige Säure. Die Ausbeute ist eine der Theorie entsprechende, wenn bei der Operation die Temperatur nicht über 100° steigt.

Klare farblose, stark saure Flüssigkeit von stechendem, auch nach der Neutralisation nicht brenzlichem Geruch. Spec. Gew. 1,2353, in der von der Germ. vorgeschriebenen 25%igen Verdünnung 1,060—1,063. Die A. giebt mit Bleiessig einen weissen krystallinischen Niederschlag, färbt sich mit Eisenchlorid bei der Neutralisation roth, reducirt Kaliumpermanganat, Silber- und Quecksilbersalze.

Den Gehalt bestimmt man auf acidimetrischem Wege durch Titration mit Normalkalilauge unter Benutzung von Phenolphthaläin als Indicator.

1 ccm Normalkalilauge neutralisirt 0,046 g Ameisensäure (CH²O²). Die Germ. verlangt, dass zur Neutralisation von 10 g A. 54,35 ccm Normalalkalilösung erforderlich sind, verlangt darnach eine 25%ige Säure, während durch das von ihr gestattete Schwanken im specifischen Gewichte von 1,060—1,063 auch eine 24%ige Säure, welche das spec. Gewicht 1,060 besitzt, erlaubt ist. Deshalb verlangt die D. Ph.C., dass 4,6 g (4,33 ccm) der Säure 24—25 ccm Normalalkalilösung sättigen sollen, was 24—25 Theilen Ameisensäure in 100 Theilen entspricht. Nach der Rom. soll die A. nahezu 100%ig sein und das spec. Gewicht 1,222 bei 0° haben; in dieser Concentration ist sie von gefährlicher blasenziehender Wirkung.

Prüfung. Auf Salzsäure, Oxalsäure und Schwermetalle prüft man die mit der fünffachen Wassermenge verdünnte Säure mit Silbernitrat, Chlorcalcium nach Neutralisation mit Ammoniak, und Schwefelwasserstoffwasser. Auf einen Gehalt an Essigsäure prüft man durch Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd: 1 ccm der Säure mit 5 ccm Wasser verdünnt und mit 1,5 g gelbem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln so lange im Wasserbade erhitzt, bis keine Gasentwicklung (CO²) mehr stattfindet, muss ein neutrales Filtrat geben; reagirt das Filtrat sauer, so ist Essigsäure zugegen. Die Germ. schreibt für 1 g der Säure nur 1 g gelbes Quecksilberoxyd vor; diese Menge ist zu gering, es sind wenigstens erforderlich 1,174 g.

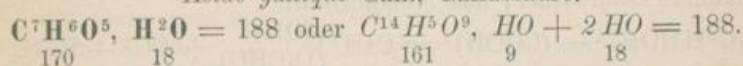


$$184 : 216 = 1 \text{ g} : 1,174 \text{ g.}$$

Ein Ueberschuss an Quecksilberoxyd ist ohne jeglichen Schaden, vermag aber die Beendigung der Reaction zu beschleunigen.
Aufbewahrung: vorsichtig.

57. Acidum gallicum.

Acide gallique Gall., Gallussäure.



Die Gallussäure findet sich fertig gebildet in den Galläpfeln, dem Sumach und den Dividivischoten; bildet sich aus der Gallusgerbsäure oder direkt aus den Galläpfeln durch Gährung, schneller beim Kochen mit Kalilauge oder verdünnten Säuren.

Farblose oder nur sehr schwach gelbliche, feine, seidenglänzende, geruchlose, säuerlich zusammenziehend schmeckende Nadeln, welche bei 100° ihr etwa 10% betragendes Krystallwasser verlieren, bei weiterem vorsichtigen Erhitzen auf etwas über 200° unter Entwicklung von Kohlensäure ein Sublimat von Pyrogallussäure geben und bei raschem Erhitzen ohne Rückstand verbrennen. Löslich in 100 Th. kalten und 3 Th. kochenden Wassers, in 4,5 Th. Alkohol, schwerer in Aether, wenig in Chloroform, Benzol und Benzin.

Die sauer reagirende wässrige Lösung fällt Eisenoxydsalzlösung blauschwarz, giebt aber mit Eiweiss-, Leim- und Alkaloïdsalzlösungen keine Niederschläge. Werden 5 ccm der kalt gesättigten wässrigen Lösung in einem Uhrglase mit nicht mehr als 2 Tropfen 5%iger Kalilauge versetzt, so entsteht allmählig eine tiefgrüne Färbung, welche durch Säuren in Purpurroth verwandelt wird; bei einem Ueberschuss an Alkali entsteht die Färbung nicht.

Die Prüfung hat sich auf Gerbsäure und feuerbeständige Substanzen zu erstrecken. Gerbsäure erkennt man an dem gallertartigen Niederschlag, welchen Leimlösung in der wässrigen Lösung erzeugt; feuerbeständige Substanzen hinterbleiben beim Glühen auf dem Platinblech.

58. Acidum hydrobromicum.

Acide brômhydrique dissous Gall., Acidum hydrobromicum dilutum Brit., U. S., Bromwasserstoffsäure.

$HBr = 80,8 + Aqua$ oder $HBr = 80,8 + Aqua$.

Zur Darstellung bringt man in einen Kolben ein Gemisch aus 1 Th. amorphem Phosphor mit 2 Th. Wasser und lässt 10 Th. Brom, welche sich in einem kleinen Scheidetrichter befinden, allmählig zutropfen. Das sich entwickelnde Bromwasserstoffgas wird, um es von freiem Brom zu befreien, durch ein U-förmiges, mit Glasscherben und feuchtem gewöhnlichem Phosphor gefülltes Rohr geleitet. Ist alles Brom eingetragen, so befördert man die Entwicklung des Bromwasserstoffs durch gelindes Erwärmen. Das U-förmige Rohr wird zweckmässig mit einer Kugelhöhre verbunden, welche nur wenige Millimeter in das absorbirende Wasser eintaucht. Die Bildung von Bromwasserstoff vollzieht sich nach den Gleichungen: 1) $P + 3Br = PBr^3$ und 2) $PBr^3 + 3H^2O = 3HBr + H^3PO^3$. — Man kann auch in den Entwicklungskolben eine 1 cm hohe Schicht von flüssigem Paraffin bringen, dann ein gewogenes Quantum gewöhnlichen Phosphors (10 g) eintragen und die zur Ueberführung des Phosphors in Phosphorbromür erforderliche Menge Brom (77 g) aus dem Scheidetrichter langsam zufließen lassen. Ist alles Brom eingetragen, so bringt man die zur Zersetzung des Phosphorbromürs erforderliche Menge Wasser (18 g) in den Scheidetrichter und lässt dasselbe tropfenweise zufließen. Das sich entwickelnde Gas wird, wie beschrieben, in Wasser geleitet.

Nach der Gall. werden 50 Th. *Baryum bromatum crystallisatum* ($Ba Br^2, 2H^2O$) in 100 Th. Wasser gelöst und mit einer Mischung aus 15 Th. reiner Schwefelsäure mit 30 Th. Wasser versetzt. Nach 6 Stunden wird abfiltrirt, der Rückstand ($BaSO^4$) mit 30 Th. Wasser ausgewaschen, das Gesamtfiltrat aus einer Retorte destillirt und das Destillat zum spec. Gew. 1,077 verdünnt. Die Brit. lässt eine 10%ige Säure von 1,077 spec. Gew. durch Behandlung von Brom unter dem 15fachen Volumen Wasser mit Schwefelwasserstoff und Destillation der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit darstellen, wobei die ersten durch Schwefelwasserstoff und die letzten durch Schwefelsäure unreinigten Antheile verworfen werden. ($10 Br + 4H^2O + 2H^2S = 10 HBr + S + SH^2O^4$.) Eine Lösung von circa 10% Bromwasserstoff lässt sich *ex tempore* dadurch bereiten, dass man eine Lösung von 10 g Bromkalium und 12 g Weinsäure in 60 g Wasser eine Stunde lang stehen lässt und von dem ausgeschiedenen Weinstein abfiltrirt ($KBr + C^4H^6O^6 = HBr + C^4H^5KO^6$). Die so erhaltene Säure enthält eine nicht unwesentliche Menge Weinstein.

Klare, farb- und geruchlose, sehr saure, in der Wärme vollständig flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit wenig Chlorwasser oder Salpetersäure versetzt, durch freigemachtes Brom gelb färbt. Chloroform und Schwefelkohlenstoff entziehen dieser Flüssigkeit das Brom unter Annahme einer gelben bis gelbrothen Farbe. Silbernitrat erzeugt einen weissen,

in Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak ziemlich schwer löslichen Niederschlag von Bromsilber.

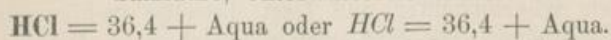
Gehaltsprüfung. Die Säure soll nach der Brit., Gall. und U. S. 10% Bromwasserstoff enthalten; man kann den Gehalt auf acidimetrischem Wege und durch das spezifische Gewicht ermitteln. 1 ccm Normalkalilösung neutralisirt 0,0808 g der wasserfreien Säure, HBr. Von einer 10%igen B. werden mithin 16,2 (16,16) ccm von 20 ccm Normalkalilösung gesättigt werden.

Die Reinheit der B. ergibt sich durch Farblosigkeit und vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinblech (Baryt, Alkalien). Freies Brom erkennt man an der gelben Färbung, welche mit der Säure geschütteltes Chloroform annimmt, Jodwasserstoffsäure an der violetten Färbung des Chloroforms beim Schütteln unter Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser, Schwefelsäure an der weissen Trübung auf Zusatz von Baryumnitrat. Zum Nachweise von Salzsäure neutralisirt man 1 ccm der zuvor mit Wasser auf 10 ccm verdünnten Säure mit chlorfreier Natronlauge, fügt 4 ccm Ammoncarbonatlösung und 15 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird filtrirt, und das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt; es darf nur eine schwache Opalescenz, keine Trübung entstehen.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Licht geschützt, in fest verschlossenen Flaschen.

59. Acidum hydrochloricum.

Acide chlorhydrique officinal Gall., *Ácido clorohídrico* Hisp., Acidum chlorhydricum Belg., Acidum hydrochloratum seu muriaticum purum, Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure.



Wird durch Rectification der rohen Salzsäure (Austr.) oder durch Zersetzung von Chlornatrium mit Schwefelsäure (Brit., Dan., Gall., Graec., Hisp.) gewonnen. — Behufs ersteren Verfahrens verdünnt die Austr. 3 Th. rohe, arsenfreie Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht mit 1 Th. Wasser, und rectificirt diese Mischung, welche von annähernd 24,1% Säuregehalt und 1,12 spec. Gewicht ist, aus einer Retorte, welche durch ein fast bis zu ihrem Bauch eingeführtes, etwas gebogenes Glasrohr mit einem LIEBIG'schen Kühler verbunden ist, bis noch etwa $\frac{1}{6}$ der Flüssigkeit in der Retorte rückständig bleibt. Enthält die rohe Salzsäure, wie gewöhnlich, Arsen, so muss sie zuvor durch mehrtägige Digestion mit blanken Kupferspänen davon befreit werden. Oft zeigt die rohe Salzsäure auch einen sehr widerwärtigen, fremdartigen Geruch, welcher sich dem Destillat mittheilt und dessen Anwendung, wenigstens für den innerlichen Gebrauch, verbietet. — Bei dieser nicht sehr empfehlenswerthen Methode muss von Anfang an sehr gut gekühlt werden, weil die Säure erst Chlorwasserstoff gasförmig entwickelt, bis ihr Gehalt auf nahezu 20,2% und ihr spec. Gewicht auf 1,1 gesunken ist, wonach sie bei 110° unverändert überdestillirt.

Besser verfährt man in folgender Weise: 10 Th. trocknes gesiebtes Kochsalz werden in einen langhalsigen Kolben gebracht, welcher davon nur zu etwa $\frac{1}{3}$ gefüllt wird. Der Kolben wird in ein Sandbad gesetzt, mit Sicherheitstrichter und Gasleitungsrohr, welche beide mittelst Gummipropfen oder in Paraffin getränktem Kork luftdicht ein-

gesetzt werden, versehen, das Gasleitungsrohr in eine nicht sehr grosse, 3halsige Waschflasche geführt, und letztere durch ein gebogenes Glasrohr mit der tarirten Vorlage verbunden. Diese wird etwa bis zur Hälfte mit sehr reinem und klarem destillirtem Wasser gefüllt, und zwar mit **6—10** oder **12 Th.**, je nachdem man eine mehr oder weniger concentrirte Säure darzustellen beabsichtigt. Man stellt die Vorlage in einem Kühlfass so auf, dass das Glasrohr nur etwa $\frac{1}{2}$ cm tief in das Wasser eintaucht und die Vorlage ohne Schwierigkeit nach Bedarf gesenkt werden kann, wenn die Flüssigkeit im Verlauf der Operation höher steigt, weil andernfalls die Sperrflüssigkeit aus dem Sicherheitsrohr herausgeschleudert werden und das Gas dort entweichen könnte. Zu der weiter erforderlichen Abkühlung genügt ein auf den Obertheil der Vorlage geleiteter, dünner aber ununterbrochener Wasserstrahl. In den dritten Hals der Waschflasche setzt man, nachdem man etwas Wasser hineingegossen hat, welches zum Waschen des eintretenden Gases dient und die Flasche zu höchstens $\frac{1}{4}$ füllt, ein beiderseits offenes, in das Wasser eintauchendes, $\frac{1}{2}$ —1 m langes Glasrohr von etwa 4—6 mm lichter Weite ein. Nachdem die Oeffnung der Vorlage leicht bedeckt ist, damit kein Staub hineinfällt, und die Hälse der Waschflaschen wie des Kolbens luftdicht, am einfachsten mit einem plastischen Kitt aus Leinsamenpulver und Wasser, verschlossen sind, trägt man durch den Sicherheitstrichter allmählig und in Pausen, wie sie durch die sofort beginnende Gasentwicklung selbst geboten werden, eine wieder erkaltete Mischung von Schwefelsäure und Wasser ein. Theoretisch verlangen **10 Th.** Kochsalz zur Zersetzung bei mässiger Wärme **16,78 Th.** (1 Mol.) Schwefelsäure, SH^2O^4 , womit die Vorschriften der Gall. (16,6), Brit. (16,89), Dan. und Bor. VII. (18) hinreichend übereinstimmen, während die Hisp. mit 10 Th. und die Graec. mit 6,6 Th. weit dahinter zurückbleiben.

Diese Säuremengen werden nach der Dan. und Bor. VII. zuvor mit **2**, nach der Hisp. und Graec. mit **3,3**, nach der Gall. mit **5,3**, nach der Brit. mit **7,5 Th.** Wasser verdünnt; als ein praktisch gutes Verhältniss ist die Verdünnung von je **5 Th.** Schwefelsäure mit **1 Th.** Wasser anzusehen. — Wenn alle Säure eingetragen ist, und man ihr nach Umständen auch noch einige Stunden oder über Nacht Zeit zur gleichmässigeren Durchdringung des Salzpulvers gegeben hat, beginnt man sehr gelind zu feuern. Ein Zurücksteigen von Flüssigkeit aus der Vorlage nach der Waschflasche, auf Anlass der etwa bei längerem Stehen eintretenden Abkühlung, wird durch das in letztere eingesetzte offene Glasrohr, aus der Waschflasche nach dem Kolben durch dessen Sicherheitsrohr verhindert unter der sehr leicht erreichbaren Voraussetzung, dass die in diesen beiden Röhren stehende Sperrflüssigkeit bei verringertem Druck eher durch die äussere Luft in Waschflasche und Kolben hinabgedrückt, als dieser Luft durch Ansaugung der in den Leitungsröhren befindlichen Flüssigkeit ein Weg zu den genannten Gefässen gebahnt wird. Die Gasentwicklung kommt schon bei gelinder Erwärmung in lebhaften Gang und ist auch bei sehr mässiger Feuerung zu beenden; vor zu raschem und starkem Feuern, welches eine höchst stürmische und gefährliche Entwicklung zur Folge haben würde, hat man sich durchaus zu hüten. Die Beendigung der Zersetzung des Kochsalzes ergibt sich aus den S. 90 angeführten Erscheinungen. — Senkt man in den Kolben ein Thermometer so ein, dass seine Kugel höchstens 1 cm über dem Kolbeninhalt liegt, ohne diesen selbst zu berühren, so findet man, dass die schon ohne

äussere Erwärmung während Eintragung der Schwefelsäure stattfindende lebhaft Gasentwicklung bei nachheriger Feuerung ihren Höhegrad bei $80-85^{\circ}$ erreicht, während die halbflüssige Masse selbst um etwa 15° heisser ist; mit der fortschreitenden Lösung des Salzkuchens zeigen die aus der ruhig und gleichmässig kochenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe an der genannten Stelle $90-95^{\circ}$ und erreichen allmählig 123° , während der höchste beobachtete Siedepunkt der Flüssigkeit selbst 137° beträgt. Hierauf tritt rasch zunehmend die S. 90 geschilderte Depression ein, welche die Beendigung der Arbeit anzeigt. — Die Ausbeute kann bei richtigem Verfahren, einschliesslich des kleinen, in der Waschflasche bleibenden Antheiles, leicht $98-99,5\%$ der theoretischen Menge erreichen. — Wenn der Kolbeninhalt auf etwa $60-70^{\circ}$ abgekühlt ist, setzt man ihm eine ungefähr gleiche Menge Wasser derselben Temperatur zu, rührt mit einem leichten Rohrstöckchen oder einem dünnen Glasrohr vorsichtig um und lässt dann weiter abkühlen, bis man den Kolben gefahrlos aus dem Sandbade herausheben und ausgiessen kann; bei grösseren Quantitäten entleert man ihn besser mit Hülfe des Hebers (Fig. 26). — Der Inhalt der Vorlage wird nach seinem absoluten und specifischen Gewicht genau bestimmt, und nöthigenfalls nach S. 90/1 auf die vorschriftsmässige Stärke gebracht.

Nothwendige Vorbedingungen für Gewinnung einer reinen Salzsäure sind ein von Jod- und Brom-Verbindungen freies Kochsalz und eine arsenfreie Schwefelsäure. Ein in genannter Weise verunreinigtes Kochsalz durchfeuchtet man gleichmässig mit kleinen Mengen Wasser, bringt es nach einigen Stunden auf grosse Trichter oder Zuckerhutformen, lässt gut abtropfen und wäscht mit kleinen Mengen reinen Wassers nach, bis die abfallenden Tropfen auf tropfenweisen Zusatz von Chlorwasser ungefärbt bleiben und auch ein wenig Chloroform, welches mit der Mischung kräftig durchgeschüttelt wird, weder violett noch gelb färben. Ueber Abscheidung des Arsens aus der Schwefelsäure vgl. diese (Nr. 83). — Arsenhaltige Salzsäure befreit man vom Arsen nach BETTENDORF durch Zusatz von Zinnchlorür und Destillation der nach beendeter Fällung filtrirten Flüssigkeit; nach H. BECKURTS durch Zusatz von Eisenchlorürlösung und Rectification, bei welcher die zuerst übergehenden 30% als arsenhaltig zu verwerfen, die nachfolgenden 60% als rein für sich aufzufangen, die letzten 10% zurückzulassen sind. Die Salzsäure soll zu diesem Zweck nach BETTENDORF mindestens 25% HCl enthalten, nach BECKURTS möglichst concentrirt und im Uebrigen rein sein. — Enthält die Säure die höheren Chlorverbindungen von Zinn oder von Eisen, so kann in die ersten Antheile des Destillates auch Zinnchlorid und Eisenchlorid übergehen, was man dadurch verhütet, dass man von Anfang an einige blanke Kupferspäne mit in die Retorte bringt. — In den Materialien etwa enthaltene Stickstoffoxydverbindungen würden eine durch freies Chlor verunreinigte Salzsäure liefern.

Die Salzsäure bildet eine klare, farblose, sehr saure, vollständig flüchtige Flüssigkeit, die bei höheren Concentrationsgraden an der Luft raucht und ätzend saure Dämpfe ausgiebt; sie entwickelt bei gelindem Erwärmen mit Braunstein oder Mennige Chlorgas, und giebt auch nach starker Verdünnung auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen, käsigen, nicht in Salpetersäure, leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Ihr Gehalt an HCl und dem entsprechend ihr spec. Gew. soll nach den verschiedenen Pharmakopöen betragen $12,4\%$ (1,060 Helv.), $24,24\%$

(1,12 Austr., Hung., Rom.), 25% (1,124 Dan., Fenn., Germ., Norv., Russ., Suec.), 27,3% (1,135 Graec.), i. M. 30,6% (1,150—1,154 Neerl.), 31,9% (1,160 U. S.), gegen 32% (1,160 Brit.), 34,4% (1,171 Gall.), 36,4% (1,18 Belg.). 1 ccm Normalkalilösung zeigt bei der Neutralisation 0,0364 g HCl an.

Die Prüfung ist auf freies Chlor, schweflige und Schwefelsäure, feuerbeständige Körper und unter den Metallen hauptsächlich auf Arsen zu richten; in kleinen Mengen finden sich bisweilen Jod- und Bromwasserstoff, welche gleich dem Eisen und organischen Substanzen die Farblosigkeit beeinträchtigen und durch Schütteln mit Chloroform unter tropfenweisem Zusatz von Chlorwasser an der violetten oder gelblichen Färbung des wieder abgeschiedenen Chloroforms zu erkennen sind. — Nach der Germ. soll die mit dem 5fachen Volum Wasser verdünnte Säure weder durch Jodzinkstärkelösung gebläut (Chlor), noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (schweflige Säure, manche Metalle), auch nicht nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak durch Schwefelammonium (Blei, Eisen, welches letztere bei sehr geringen Mengen eine von der Germ. gestattete grüne Färbung veranlassen würde); Baryumnitrat darf innerhalb 5 Minuten keine Veränderung (D. Ph.C. oder Trübung Germ.) hervorrufen, auch nicht nach Zusatz von $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung bis zu schwachgelber Färbung (Schwefelsäure, bezüglich schweflige Säure). — Zur Nachweisung von Arsen werden 3 ccm Salzsäure mit 6 ccm Wasser in einem etwa 3 cm weiten Glaszylinder gemischt, obige Jodlösung tropfenweise bis zu ganz schwacher (D. Ph.C.) Gelbfärbung und darauf einige Stückchen reines Zink zugesetzt, ein Baumwollenpfropfen lose in den Hohlraum eingeschoben, um das entweichende Gas von mechanisch mitgeführten Theilchen der Mischung zu befreien, die Oeffnung des Cylinders mit einem Blatt weissen Filtrirpapiers verschlossen und dieses in seiner Mitte mit 1 Tropfen Silbernitratlösung (1 + 1) befeuchtet; — die befeuchtete Stelle darf sich weder sofort, noch nach $\frac{1}{2}$ Stunde ($\frac{1}{4}$ Stunde D. Ph.C.) gelbfärben (und bei nachfolgender Befeuchtung mit Wasser sich weder sogleich schwärzen D. Ph.C.), noch eine von der Peripherie aus in braun bis schwarz übergehende Färbung annehmen (Germ.). Enthält nämlich das sich entwickelnde Gas Arsenwasserstoff, so entsteht durch Einwirkung desselben auf die höchst concentrirte Silbernitratlösung eine gelb gefärbte Doppelverbindung von Arsensilber und Silbernitrat $H^3As + 6AgNO^3 = (Ag^3As + 3AgNO^3) + 3NHO^3$; — diese Doppelverbindung wird beim Befeuchten mit Wasser sogleich unter Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von arseniger Säure zersetzt und geschwärzt, während dieser letztere Vorgang unmittelbar stattfindet, wenn Arsenwasserstoff auf verdünntere Silbernitratlösung (1 + 5, oder auch reines Wasserstoffgas längere Zeit auf concentrirte oder verdünnte Silbernitratlösung) einwirkt. Die Verwendung eines nicht nur von Arsen, sondern auch von Phosphor, Schwefel und Antimon freien Zinks ist für diese Methode von der grössten Bedeutung, da die gasförmigen Wasserstoffverbindungen dieser 4 Körper mit concentrirter Silbernitratlösung sehr ähnliche Erscheinungen hervorbringen. — Man kann aber auch die unverdünnte Salzsäure in einem Reagensglase vorsichtig mit starkem Schwefelwasserstoffwasser überschichten; es darf dann, selbst innerhalb einer Stunde, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Einsenken des Glases in heisses Wasser (falls das Arsen als Arsensäure zugegen wäre) ein gelber oder gelb durchscheinender Ring an der Grenze der beiden Flüssigkeiten entstehen (D. Ph.C.).

Weitere sehr gute und empfindliche Proben auf Arsen sind die von MARSH und von BETTENDORF.

Maximale Einzel- und Tagesgabe 1,0 und 4,0 (für Säure von 1,060, Helv.).

Aufbewahrung: vorsichtig, unter Glasstöpselverschluss.

60. Acidum hydrochloricum crudum.

Acide chlorhydrique du commerce Gall., *Acidum chlorhydricum venale* Belg., *Acidum hydrochloratum seu muriaticum crudum*, rohe Salzsäure.

Wesentlich $HCl = 36,4 + \text{Aqua}$ oder $HCl = 36,4 + \text{Aqua}$.

Die rohe Salzsäure wird fabrikmässig durch Zersetzung von 2 Mol. Chornatrium (Kochsalz) mit 1 Mol. englischer Schwefelsäure, jedoch selten um ihrer selbst willen, vielmehr fast ausschliesslich als Nebenproduct der Sodafabrication gewonnen; oft vorwiegend nur, um die für das pflanzliche und thierische Leben höchst nachtheiligen Chlorwasserstoffdämpfe zu condensiren und in flüssiger Form beseitigen oder noch thunlichst verwerthen zu können.

Eine meist gelbliche oder gelbe, seltener farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von dem Verhalten der vorigen (S. 260), mehr oder minder durch freies Chlor, schweflige und Schwefelsäure, Thonerde, Eisen, sehr häufig auch durch Arsen (Belg., Gall., Neerl.) verunreinigt. Arsenfreie Säure fordern die Austr., Dan., Helv., Hung., Rom., Russ., Suec. Diese im absoluten Sinne kaum erfüllbare Forderung dürfte besser auf das, von der D. Ph.C. vorgeschlagene Maass zu reduciren sein, wonach 10 ccm der Säure nicht mehr als etwa 0,001 g Arsen enthalten sollen, so dass auf Zusatz eines Streifens Zinnfolie bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofortige Bräunung eintritt. — Auffällig ist, dass die Germ. auch eine nicht völlig klare, opalisirende Säure zulässt.

Der Gehalt der rohen Säure an HCl kann nur dann mit, für hier genügender Sicherheit aus dem spec. Gew. abgeleitet werden, wenn die Säure beim Verdampfen keinen nennenswerthen Rückstand lässt und wenn sie keine erhebliche Menge freier Schwefelsäure enthält. Deshalb begrenzen manche Phkk. nur den Säuregehalt, manche nur das spec. Gew. Der Gehalt soll betragen mindestens 29% (Fenn., Germ.), 30–33% (Russ.), 33–34% (Dan., Neerl., Suec.), etwa 33,75% (Gall.). Bei der Neutralisation zeigt 1 ccm Normalkalilösung 0,0364 g HCl an. Spec. Gew. 1,130–1,200 (Graec.), 1,150–1,170 (Russ.), nicht unter 1,158 (Germ.), 1,16 (Austr., Hung., Rom.), mindestens 1,16 (Fenn.), 1,16–1,18 (Belg.), 1,165–1,170 (Dan., Neerl., Suec.), 1,17 (Gall., Helv.).

Aufbewahrung: vorsichtig, unter einem durch die Dämpfe der Säure unzerstörbarem Verschluss.

61. Acidum hydrochloricum dilutum.

Acidum chlorhydricum dilutum Belg., *A. hydrochloratum seu muriatum dilutum*, verdünnte Salzsäure.

$HCl = 36,4 + \text{Aqua}$ oder $HCl = 36,4 + \text{Aqua}$.

Durch Verdünnung der reinen Säure (Nr. 59) mit Wasser herzustellen und wie jene zu prüfen. Da bei mehreren Phkk. die Vorschrift mit dem geforderten Gehalt und dieser wieder mit dem angegebenen

spec. Gew. nicht genau übereinstimmt, ist als Norm der vorgeschriebene Gehalt zu betrachten, welcher an HCl beträgt 8,3% (Russ.), 9,1% (Belg., Graec.), 10% (Dan., Norv., Suec., U. S.), i. M. 10,2% (Neerl.), 10,58% (Brit.), 12,4% (Austr., Hung., Rom.), 12,5% (Fenn., Germ.). 1 ccm Normalkalilösung zeigt bei der Neutralisation 0,0364 g HCl an. — Spec. Gew. 1,036 Graec., 1,040 Belg. (beide falsch und auf 1,045 zu stellen), 1,040 Russ., 1,048—1,049 Dan., 1,049 Norv., Suec., U. S., 1,050—1,054 Neerl., 1,052 Brit., 1,06 Austr., Hung., 1,061 Fenn., Germ., 1,6 Rom. (statt 1,06!).
Maximalgabe: 20 Tropfen Norv., 25 Tropfen Dan.

62. Acidum hydrocyanicum.

Acide cyanhydrique dissous, au 100° Gall., *Ácido cianhídrico* Hisp., Acidum cyanhydricum Belg., Acidum hydrocyanatum seu borussicum, Blausäure, Cyanwasserstoffsäure.

$\text{HCN} = \text{HCy} = 27$ oder $\text{HC}^2\text{N} = \text{HCy} = 27$, in Wasser oder Spiritus.

Wird meistens durch Destillation von Kaliumeisencyanür mit verdünnter Schwefelsäure (Phosphorsäure nach der Graec.), welcher die Belg., Bor. VI. und Hisp. noch eine gewisse Menge Spiritus zusetzen, und sorgsame Condensation des Destillates gewonnen, das nach der Brit., Gall., Norv. und Russ. in vorgeschlagenem Wasser, nach der Belg., Graec. und U. S. in vorgeschlagenem Spiritus aufzufangen ist. Das Destillationsgefäss muss mit der Vorlage luftdicht verbunden, an einer Stelle aber, wo die Dämpfe bereits condensirt sind, eine Oeffnung von der Grösse eines feinen Nadelstiches (oder nach der Hisp. ein durch Kalilauge gesperrtes Sicherheitsrohr) angebracht werden, damit einerseits der im Apparat enthaltenen Luft der nöthige Ausweg geboten, andererseits aber die sehr flüchtige und äusserst gefährliche Blausäure an der Verdunstung möglichst gehindert wird. Sehr empfehlenswerth ist es, nach der Bor. VI., Belg. und Hisp. das spiritushaltige Gemenge der Destillation aus dem Wasserbade zu unterwerfen, so lange ein Tropfen übergeht; bei richtigem Verfahren, wozu auch die genau vorschriftsmässige Stärke des Spiritus wesentlich mitgehört, entspricht das Product der Bor. VI. qualitativ und quantitativ genau den gestellten Forderungen. Die nicht ausreichend deutliche Vorschrift der Belg. (s. unten) ist so zu verstehen, dass von den 800 Th. Spiritus 100 Th. vorzuschlagen und nur 700 der Destillation zu unterwerfen sind, da sonst ein Ueberschuss an Destillat entstehen müsste. — Die Zersetzung des Kaliumeisencyanürs durch die Schwefelsäure ist auch bei Ueberschuss der letzteren keine vollständige, sondern es werden nur etwa $\frac{3}{4}$ der theoretischen Ausbeute an HCy gewonnen, während das übrige Cyan in Form einer weissen, bei Luftzutritt sich schnell bläuenden krystallinischen Verbindung, $\text{K}^2\text{Fe}^2(\text{CN})^6$ (= $\text{KCy} + 2\text{FeCy}$), neben Kaliumbisulfat und etwaiger freier Schwefelsäure im Destillationsrückstande bleibt. Durch grösseren Ueberschuss an Schwefelsäure kann eine theilweise Zersetzung der freigesetzten Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure erfolgen. Es ist daher am besten, die Verhältnisse so zu wählen, dass der Destillationsrückstand neben der erwähnten Cyanverbindung nur Kaliumbisulfat und weder freie Schwefelsäure, noch einfaches Kaliumsulfat enthält, welches letztere durch theilweise, pulvrig-krystallinische Abscheidung während der Destillation zu stossendem Kochen Anlass giebt. 2 Mol. krystallisirtes Blutlaugensalz (844) und 6 Mol. Schwefelsäure (588), ab-

gerundet **10 Th.** des ersteren und **7 Th.** des letzteren, sind hiernach die zweckmässigsten Verhältnisse. Die Phkk. schreiben vor:

| | Belg. | Bor. VI. | Brit. | Gall. | Hisp. | Norv. | Russ. | U. S. |
|---|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Kalium ferrocyanatum) Acidum sulfuricum) Aqua) Spiritus) | 146 146 356 800 v. 0,8277 | 14 14 48 108 v. 0,834 | 2,25 1,843 14 — | 10 5 150 — | 28 14 4 14 v. 0,835 | 12 6 12 — | 20 10 40 — | 20 15 55 — |
| Aqua (in der Vorlage vorzuschlagen) | — | — | 8 | 50 | — | 12 | 10 | — |
| Spiritus (in der Vorlage vorzuschlagen) | 100 v. 0,8277 (s. oben) | — | — | — | — | — | — | 60 v. 0,928 |
| Product | 1000 | 120 | 19,94 | ca. 100 | 42 | 100 | ca. 140 | q. s. |
| Gehalt an HCy | 2,5 % | 2 % | 2 % | 1 % | 10 %! | 2 % | 2 % | 2 % |

Die Brit., Gall. und Norv. destilliren, bis der Inhalt der Vorlage mit dem vorgeschlagenen Wasser gegen 17, bezüglich 100 und 30 Th. beträgt, die Russ. und U. S., bis in der Retorte nur noch wenig Feuchtigkeit rückständig ist; dann findet die zur Erreichung des vorschriftsmässigen Gehaltes an HCy erforderliche Verdünnung mit Wasser statt.

Die Feststellung des Gehaltes geschieht durch Gewichts- oder durch Maass-Analyse. Im ersteren Fall wiegt man die Blausäure (etwa 5 g) genau in ein Stehkölbchen ab, verdünnt mit etwas Wasser, fügt ein wenig chlorfreies Ammoniak und unter kräftigem Schütteln eine Lösung von (etwa 0,75 g) Silbernitrat im Ueberschuss (oder auch überschüssige ammoniakalische Silbernitratlösung) und hiernach so viel chlorfreie Salpetersäure zu, dass saure Reaction eintritt. Nach Klärung der Flüssigkeit wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 100—110° ausgetrocknet und gewogen; **10 Th.** Cyansilber entsprechen **2 Th.** (genauer 2,015 Th.) HCy. — Zur volumetrischen Bestimmung verdünnt man die genau gewogene Blausäure (etwa 5 g) mit 50 ccm Wasser, setzt etwas breiförmiges Magnesiahydrat bis zu beginnender Undurchsichtigkeit und einige Tropfen Kaliumchromatlösung zu, und lässt unter Umrühren erst rascher, dann tropfenweise $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung zutreten, bis ein Tropfen derselben eine nicht mehr verschwindende rothe Färbung erzeugt; je **1 ccm** dieser Silberlösung zeigt **0,0027 g** HCy an (nicht 0,0054 g nach der irrthümlichen Angabe der U. S.). — Man kann auch nach **LIEBIG** die abgewogene und mit Wasser verdünnte Blausäure mit ein wenig Kalilauge versetzen und darauf durch $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung titriren, bis ein Tropfen derselben eine dauernde Trübung erzeugt, welche von ausgeschiedenem Cyansilber, oder falls man als Indicator noch Kochsalzlösung zugesetzt hatte, von ausgeschiedenem Chlorsilber herrührt; bei dieser Probe zeigt **1 ccm** Silberlösung **0,0054 g** HCy an.

Die Blausäure bildet eine klare, farblose, vollständig flüchtige, nur schwach sauer reagirende Flüssigkeit von stechendem, bittermandelartigem Geruch und Geschmack; nach Zusatz von etwas Kalilauge und Eisenoxyduloxylösung giebt sie beim Uebersättigen mit Salzsäure eine intensiv blaue Färbung und Fällung von Berlinerblau. Im wasserfreien Zustande

von nahezu 0,700 spec. Gew., zeigt ihre 2%ige wässrige Lösung nach der Brit. 0,997. Sie ist in Substanz und in ihren Ausdünstungen äusserst giftig, zersetzt sich aber mit der Zeit, auch in geschlossenen Gefässen, unter Abscheidung von braunem Paracyan und Bildung von Ammoniumformiat und verliert an Giftigkeit nach dem Grade der fortschreitenden Zersetzung. Letztere erfolgt weit rascher bei concentrirter, als bei verdünnter, nach MILTON gar nicht bei 1%iger Säure; sie wird durch Alkalien befördert, durch Säuren (auch durch Spiritus) verzögert, weshalb die Norv. 1000 Th. ihres Präparates mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, die Russ. 15 g ihrer Blausäure mit 1 Tropfen Phosphorsäure mischt.

Eine irgendwie getrübe oder gefärbte Blausäure ist arzneilich unbedingt verwerflich. Bei raschem Bedarf kann man sich aber durch eine *ex tempore* dargestellte Säure helfen, welche man nach der U. S. dadurch gewinnt, dass man 6 Th. **Argentum cyanatum** in einer geschlossenen Stöpselflasche mit einer Mischung von 5 Th. **Acidum hydrochloricum** von 1,160 und 55 Th. **Aqua destillata** kräftig durchschüttelt, wobei der Berechnung nach 0,14 Th. AgCy unzersetzt bleiben und die Flüssigkeit fast genau 2% HCy enthält. — Oder man übergiesst 6,5 Th. fein zerriebenes, reines Cyankalium in einer Flasche mit 132 Th. Spiritus von 0,89—0,90, setzt 15 Th. fein gepulverte Weinsteinsäure zu, schüttelt nach sorgfältigem Verschluss einige Minuten lang tüchtig durch, bis sich die ursprünglichen Ingredientien gelöst und zu freier Blausäure und krystallinisch niederfallendem Weinstein umgesetzt haben, lässt diesen absetzen und giesst die Flüssigkeit, welche der Berechnung nach ebenfalls 2% HCy enthält, klar ab.

Maximale Einzelgabe 0,05 (Austr., Belg., Helv., Hung.), 0,06 (Russ.) oder 1 Tropfen (Bor. VI., Rom.), 2 Tropfen (Austr.), 3 Tropfen (Norv.); maximale Tagesgabe 0,20 (Austr., Belg., Helv., Hung.), 0,25 (Russ.) oder 4 Tropfen (Rom.).

Aufbewahrung: höchst vorsichtig, in kleinen, vollgefüllten, vor Luft- und Lichtzutritt sorgfältig geschützten, nach der Brit. umgestürzten Fläschchen.

63. Acidum hydrojodicum.

Jodwasserstoffsäure.

$HJ = 128 + \text{Aqua}$ oder $HJ = 128 + \text{Aqua}$.

Darstellung. Durch Zerlegung von Jodphosphor mit Wasser. Man bringt in einen mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben 1 Th. amorphen Phosphor nebst 15 Th. Wasser und trägt unter Abkühlung allmählig 20 Th. Jod ein. Später wird die Gasentwicklung durch Erwärmen unterstützt und das Gas durch Wasser absorbiert. Der Process entspricht der Darstellung von Bromwasserstoff (Nr. 58). Auch kann man direkt eine wässrige etwa 10%ige Lösung der J. darstellen, dadurch dass man 10 Th. zerriebenes Jod mit 90 Th. Wasser übergiesst und so lange Schwefelwasserstoff durchleitet, bis die Mischung völlig entfärbt ist, dann vom ausgeschiedenen Schwefel abgiesst, bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erwärmt, filtrirt und auf 100 Th. verdünnt. Eine wässrige 10%ige Lösung lässt sich auch *ex tempore* durch Auflösen von 17 g Jodkalium und 15,36 g gepulverter Weinsäure in 117 g Wasser und Filtriren nach einigen Stunden bereiten.

Farblose, sauer reagirende und schmeckende Flüssigkeit, an der Luft sich allmählig gelb bis braun färbend; scheidet auf Zusatz von Sibernitrat gelbes in Salpetersäure und in Ammoniak unlösliches Jodsilber ab und färbt sich durch Zusatz von Chlorwasser braun, worauf das mit derselben geschüttelte Chloroform eine violettrothe Farbe annimmt.

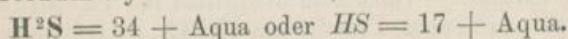
Gehaltsbestimmung. Durch das spec. Gew., welches bei der üblichen 10%igen Verdünnung 1,076 beträgt, und auf acidimetrischem Wege: 1 ccm Normalkalilösung neutralisirt 0,128 g der wasserfreien Säure HJ. Von einer 10%igen Säure werden mithin 25,6 g durch 20 ccm Normalkalilösung gesättigt werden.

Die Reinheit ergibt sich durch vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinbleche und durch die Abwesenheit von Schwefelsäure, auf welche mit Baryumnitrat geprüft wird.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Licht geschützt, in fest verschlossenen Flaschen.

64. Acidum hydrosulfuricum.

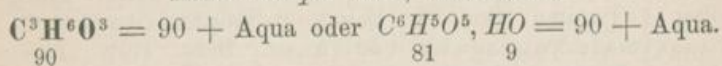
Acidum hydrothionicum, Schwefelwasserstoff.



Ueber die Darstellung und Eigenschaften des in seiner wässrigen Lösung gebrauchten Schwefelwasserstoffs s. unter Aqua hydrosulfurata S. 148 und unter Aqua sulfurata (Nr. 167).

65. Acidum lacticum.

Acide lactique Gall., Milchsäure.



Zur Darstellung der Milchsäure wird Milch- oder Traubenzucker (man kann auch Rohrzucker nehmen, welcher zunächst in Traubenzucker übergeht) in Wasser gelöst und mit faulem Käse und einer Base, wie Zinkoxyd oder Calciumcarbonat einige Zeit bei 30° sich selbst überlassen. Diese Basen dienen dazu, die gebildete Milchsäure zu neutralisiren, da in sauren Flüssigkeiten die Milchsäuregärung alsbald aufhört. Ist nach acht Tagen die Masse zu einem Brei von milchsaurem Zink (oder Kalk) erstarrt, so setzt man mehr Wasser zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt, dampft ein und stellt zur Krystallisation bei Seite. Aus dem ausgeschiedenen milchsauren Zink fällt man das Zink mit Schwefelwasserstoff, aus dem milchsauren Kalk den Kalk mit Schwefelsäure unter Zusatz von Weingeist und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Die concentrirte wässrige Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher nur die Milchsäure löst. Nach der Hisp. soll die M. aus Calciumlactat durch Schwefelsäure unter Mitwirkung von Spiritus und Aether, nach der Gall. behufs Darstellung der Lactate auf demselben Wege, für die Verwendung im freien Zustande aber aus Zinklactat und Schwefelwasserstoff hergestellt werden.

Die M. ist eine einbasische, zweiatomige Säure, besitzt die Structurformel $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ und bildet eine klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit, welche das spec. Gew. 1,21 bis 1,22 besitzt, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar ist, rein sauer schmeckt, beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat

Aldehydgeruch verbreitet, unterhalb 160° nicht verdampft (U. S.), bei stärkerer Hitze verkohlt und mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennt.

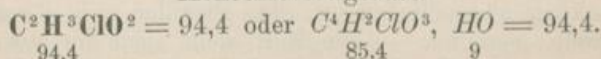
Der Gehalt an Milchsäure wird nur von der U. S. und Brit., und zwar zu 75 % bei dem spec. Gew. 1,21—1,22 resp. 1,21 (Brit.) festgestellt. Die Helv. giebt denselben auf etwa 80 % bei dem spec. Gew. von 1,21—1,22 an. Die Gehaltsbestimmung geschieht auf acidimetrischem Wege. 1 ccm Normalkalilösung zeigt bei der Neutralisation 0,090 g Milchsäure (C³H⁶O³) an. 4,5 g der Säure sollen 37,5 ccm Normalkalilösung zu der Neutralisation beanspruchen, was 75 % Milchsäure entspricht (U. S.). Die Russ. verlangt ein spec. Gew. von 1,236—1,240, welches aber durch Eindunsten der wässrigen Milchsäure nicht zu erreichen ist, ohne dass ein Theil derselben in das bitter schmeckende Anhydrid übergeht.

Prüfung. Die wässrige Lösung (1 + 9) darf weder durch Schwefelwasserstoff (dunkle Färbung = Schwermetalle; weisse Trübung = Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), salpetersaures Silber (Chlorwasserstoff), und Ammoniumoxalat (Kalk) verändert werden.

Ueberschüssiges Kalkwasser darf weder in der Kälte (Weinsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure), noch in der Wärme (Citronensäure) die Lösung trüben. Buttersäure giebt sich beim gelinden Erwärmen der Milchsäure durch den Geruch zu erkennen. Auf Zucker prüft die Germ. durch Vermischen der M. mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, welche vorhandenen Rohrzucker durch eine gelbe bis braunschwarze Färbung zu erkennen giebt. Mischt man je 1 ccm beider Flüssigkeiten, ohne abzukühlen, so erreicht die Erhitzung keinen für reine Milchsäure bedenklichen Grad, reicht aber hin, um 1 % Zucker durch sofortige Gelbfärbung anzuzeigen. Nach der D. Ph.C. erlangt die Probe noch eine grössere Empfindlichkeit, wenn man die Milchsäure über ein gleiches Volumen Schwefelsäure schichtet, wobei in Kurzem eine braune Mittelzone entsteht, sofern Zucker zugegen ist. Vor Ausführung des Versuches empfiehlt sich ein Ausschwenken des Glases mit concentrirter Schwefelsäure, damit die Reaction nicht durch Staub und dergleichen beeinflusst werde. Zucker, auch Milchzucker, welcher durch Schwefelsäure nicht erkannt wird, Mannit, Glycerin erkennt man nach der Germ. auch, wenn man die M. mit überschüssigem Zinkoxyd bis fast zur Trockne eindunstet und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht; das Filtrat darf beim Verdunsten keinen süssschmeckenden Rückstand hinterlassen; solche Stoffe würden aber schon die klare Löslichkeit in Aether verhindern; weshalb die D. Ph.C. vorschreibt, dass 2 Vol. Aether weder eine vorübergehende noch dauernde Trübung erleiden sollen, wenn ihnen 1 Vol. der Säure tropfenweise zugemischt wird. Die Helv. und U. S. weisen einen Gehalt an Zucker durch die Reduction alkalischer Kupfersulfatlösung nach.

66. Acidum monochloraceticum.

Monochloressigsäure.



94,4

85,4

9

Die M., ein Monochlorsubstitut der Essigsäure, von der Structurformel CH²Cl.COOH, wird durch Einwirkung von trockenem Chlor auf erhitzten Eisessig, Essigsäureanhydrid, oder ein Gemenge von gleichen Moleculen Eisessig und Acetylchlorid und nachfolgende Rectification, wo-

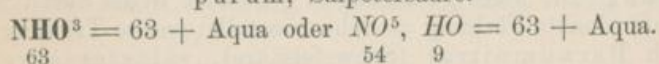
bei das zwischen 185—187° übergehende für sich aufgefangen wird, dargestellt.

Farblose Nadeln oder rhombische Tafeln, beim Erwärmen von erstickendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche, an der Luft zerfliesslich, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether und von stark-ätzender Wirkung auf die Haut. Schmelzpunkt 62°. Siedepunkt 185—187°. Die mit Salpetersäure versetzte Lösung der Säure (1 + 9) darf sich mit Silbernitrat nicht trüben (Salzsäure).

Aufbewahrung: vorsichtig, fest verschlossen.

67. Acidum nitricum.

Acide azotique officinal Gall., *Ácido nítrico* Hisp., *Acidum nitricum purum*, Salpetersäure.



63

54 9

Die reine Salpetersäure wird durch Rectification der rohen Säure wie auch durch Destillation von Kalisalpeter mit concentrirter oder von Natronsalpeter mit mässig verdünnter Schwefelsäure gewonnen; auch letzteren beiden Operationen muss gewöhnlich noch ein besonderes Reinigungsverfahren folgen.

Die noch von mehreren Phkk. (Austr., Gall., Hisp.) vorgeschriebene Rectification der rohen Säure bezweckt die Beseitigung ihrer gewöhnlichen, theils leicht flüchtigen (Salzsäure, Untersalpetersäure, Jod), theils schwer oder gar nicht flüchtigen Bestandtheile (Schwefelsäure, Eisen, Alkalisulfate). Ist die Säure sehr stark, d. h. von annähernd 1,50 spec. Gew., so wird die Salzsäure sehr bald zerlegt und als Chlor ausgetrieben (vgl. unten). In der Regel zeigt aber die Handelswaare höchstens 1,40, oft auch nur 1,30—1,35 spec. Gew., und in diesem Falle dauert es sehr lange, bevor ein chlorfreies Destillat gewonnen wird, so dass die Ausbeute an reiner Säure, auf den Procentgehalt der rohen berechnet, 40% kaum übersteigt. Die Gall. und Hisp. suchen deshalb das Chlor vor der Destillation durch Silbernitrat auszufällen; bei Säure von 1,39 aber, wie die Gall. und bei solcher von 1,321, wie die Hisp. sie vorschreibt, entsteht nicht immer ein trennbarer Niederschlag von Chlorsilber, sondern häufig nur eine Opalisirung, während die starke Säure in jedem Fall einen Theil des Chlorsilbers in Lösung hält und bei der nachfolgenden Destillation unter Verunreinigung des Destillates mit Chlor wieder zersetzt. Wesentlich verringert wird dieser Uebelstand dadurch, dass man die Säure vor Zusatz des Silbernitrats auf etwa 1,24 verdünnt, sie von dem durch längeres Stehen gut abgeschiedenen Chlorsilber völlig klar abzieht und, falls er nicht schon vorhanden, noch mit einem deutlich erkennbaren Ueberschuss von Silbernitrat versetzt; hiernach rectificirt, zeigen nur die ersten Antheile des Destillates noch geringe, schnell abnehmende Mengen von Chlor, während Jod, soweit es nicht in Verbindung mit Silber als Niederschlag abgeschieden ist, das Destillat weit länger, mitunter bis fast zu Ende, begleitet. — Die Gall. sucht auch die etwa vorhandene Schwefelsäure vor der Destillation durch Zusatz von 1% fein gepulvertem Baryumnitrat und öfteres Umschütteln während 12 Stunden, sowie nachfolgende Decantation abzuschneiden; die Austr. destillirt rohe Säure von 1,35 über 2,5% Kalisalpeter und beseitigt das erste Destillat, solange es durch Silberlösung getrübt wird. Um auch niedere Stickstoffoxyd-

verbindungen zu entfernen, setzt die Gall. der mit Silber- und Baryumnitrat ausgefällten und geklärten Säure vor der Destillation noch 1% Kaliumbichromat oder $\frac{1}{2}$ % krystallisirten Harnstoff zu; doch scheint es fraglich, ob der Zweck wirklich erreicht wird, weil der Retorteninhalte sich während der Destillation fortwährend verstärkt, bis er 68% NHO^3 erreicht und nun constant, aber doch unter Bildung kleiner Mengen von Untersalpetersäure übergeht.

Bei der Rectification selbst hat man die sehr bedeutende Ausdehnung der Säure in der Wärme und ihre grosse Neigung zu plötzlicher gewaltsamer Dampfbildung noch unter dem eigentlichen Siedepunkt und zu heftigem stossweisem Kochen zu berücksichtigen, auch die Retorte unmittelbar vor dem Gebrauch sehr sorgfältig zu reinigen, damit ihrer Innenwandung anhaftende organische Stäubchen letztere Erscheinungen nicht noch erhöhen. Man darf daher die Retorte höchstens zu $\frac{2}{3}$ ihres nutzbaren Raumes füllen, muss die Feuerung mehr von den Seitenwänden als vom Boden aus wirken lassen, eine geräumige Vorlage oder möglichst weite Röhrenkühlung anwenden und für reichliches Kühlwasser Sorge tragen. Röhrenkühlung ist vorzuziehen, weil sie zu jeder beliebigen Zeit Prüfung und fractionsweises Auffangen des Destillates gestattet; sie kann aber aus den genannten Gründen den ganzen Apparat gefährden, wenn sie nicht weit genug ist. — Beispielsweise gaben (in abgerundeten Zahlen) 20 kg rohe Salpetersäure von **1,242**, nach Ausfällung durch Silbernitrat noch mit 8 g überschüssigem Silbernitrat versetzt, 9 kg Rectificat von 1,110, 5 kg von 1,300, 2 kg von 1,377 und 3,75 kg von 1,397, wovon nur der erste kleine und schwache Antheil noch auf Silbernitrat reagirte. 18 kg rohe Säure von **1,386**, welche mit Silbernitrat nur eine Opalisirung, keinen Niederschlag gab, lieferten, für sich ohne Silberzusatz destillirt, 2,5 kg Rectificat von 1,180 (Silberlösung käsig fällend), 2 kg von 1,30 (schwächer als die Originalsubstanz opalisirend), 3 kg von 1,355, 5 kg von 1,400 (beide bei durchfallendem Lichte gar nicht, bei auffallendem kaum merklich opalisirend), 3,5 kg von 1,415 (ohne alle Reaction), 2,5 kg von 1,415 Retortenrückstand; ganz chlorfrei waren, auf die ursprüngliche Menge und Stärke berechnet, nur 38% des Ganzen. Den gleichfalls chlorfreien Retortenrückstand hebt man am besten zu einer folgenden Rectification auf, da die Destillation bis zur Trockne für die Retorte gefährlich ist, auch die letzten Destillate mit Schwefelsäure, jedenfalls stark mit Untersalpetersäure verunreinigen kann. — Wenn die Rectification einer rohen Säure von 1,35—1,40 eine geringe Ausbeute an wirklich reiner Säure giebt, so erfordert die einer Säure von 1,24—1,25 nach vorangegangener Abscheidung der Hauptmenge des Chlors einen sehr verlängerten Zeitraum, weshalb beide Methoden nicht sehr zu empfehlen sind.

Weit günstiger stellt sich in dieser Beziehung die Destillation aus Kalisalpeter mit concentrirter Schwefelsäure. Man verwendet das Salz am besten in der feinkrystallinischen, trocknen, nahezu chlorfreien Handelswaare, die man durchgesiebt und nöthigenfalls nachgetrocknet, wie Fig. 94 zeigt, in eine sorgfältig gereinigte, trockne Retorte einträgt, welche davon reichlich bis zur Hälfte gefüllt werden kann und darauf sogleich in ein Sandbad eingelegt wird. Nun giesst man, nach Anleitung von Fig. 95, ein gleiches Gewicht (ziemlich genau 1 Mol.) Schwefelsäure zu, wobei eine mässige Erwärmung eintritt, entfernt den Säuretrichter auf das Sorgsamste, so dass der Retortenhals nicht durch Schwefel-

säure verunreinigt wird und legt einen, der Retorte etwa gleich grossen Kolben vor, so dass der Hals der ersteren bis mitten in den Kolben reicht. Zwischen den Retorten- und Kolbenhals, welche an der Berührungsstelle einen nur schmalen ringförmigen Raum frei lassen, schiebt man 3—4 starke Asbestfäden oder Platindrähte ein, legt einen Streifen starkes weisses Papier zur Abhaltung von Staub um, sorgt für gute Kühlung und beginnt langsam zu feuern. Die Destillation geht sehr leicht und gleichmässig von statten; sie ist beendet, wenn der Retortenrückstand bei nur sehr mässig verstärktem Feuer zu einer ganz gleichartigen Masse geschmolzen ist, aus der nur noch wenig Dampfbläschen aufsteigen, demzufolge man auch nur noch vereinzelte Tropfen Destillat übergehen sieht. — Man lässt nun, wenn man, was hier am rathsamsten ist, unter Opferung der Retorte den Salzkuchen als solchen gewinnen will, ruhig erkalten; oder man wechselt zweckmässigerweise die Vorlage und unterhält die Feuerung noch eine Weile, falls es sich darum handelt, aus dem Rückstand, um ihn später etwa zu Destillation von Essigsäure (vgl. S. 233) benutzen zu können, alle kleinen Reste von Salpetersäure vollständig auszutreiben; oder man setzt dem Rückstande noch eine der ersten gleiche Menge gut ausgetrockneten und gesiebten Kalisalpeter zu, um bei fortgesetzter und verstärkter Feuerung rauchende Salpetersäure (Nr. 70) zu gewinnen, welches letztere Verfahren jedoch wegen der unvermeidlichen Entwicklung saurer Dämpfe und des möglichen Bruches der Retorte beim Auf- und Niederdrehen im Sandbade nicht ungefährlich ist. — Die gewonnene, in der Regel gelb gefärbte Salpetersäure ist von sehr hoher Concentration und besitzt demgemäss ein spec. Gew. von 1,495—1,505; qualitativ zeigt sie einen verhältnissmässig nur sehr geringen Chlorgehalt, weil dessen grösserer Antheil aus der starken destillirenden Säure frei in Gasform entwichen ist; quantitativ erreicht sie mit Leichtigkeit 98—99% der theoretischen Ausbeute. — Um sie ihrem weitgrössten Theil nach völlig chlorfrei zu machen, bringt man sie in eine sehr sorgfältig gereinigte Retorte und setzt sie nach Anfügung einer Vorlage einer sehr gelinden Erhitzung aus; die Säure nimmt dabei, auch bei geringem Chlorgehalt, eine bis zur Undurchsichtigkeit gehende, tief dunkelrothe Färbung an, stösst ebensolche Dämpfe aus und giebt ein gelbes bis rothes, an der Luft stark rauchendes Destillat; nach halb- oder einstündiger Erhitzung ist der Retorteninhalt entfärbt oder nur noch schwach gelblich und chlorfrei; aber auch das Destillat zeigt, weil während der Operation das meiste Chlor frei als Gas entwichen ist, einen nur noch sehr geringen Chlorgehalt. Man wechselt, sobald die erwähnte Entfärbung eintritt, die Vorlage und entfernt die Feuerung; eine weitergeführte Rectification würde nur dann nöthig sein, wenn die Säure durch Schwefelsäure oder feste Substanzen verunreinigt wäre. Das gefärbte Destillat beträgt etwa 8—15% der erhitzten Säure bei einem zwischen 1,545—1,520 schwankenden spec. Gew., während der chlorfreie Rückstand 1,480—1,490 zeigt.

Um aus Natronsalpeter die Säure mit Vortheil abzuschneiden, ist es besser, erst das Salz durch nöthigenfalls wiederholtes Umkrystallisiren sorgfältig von Chlor- und Jodverbindungen zu befreien, was viel leichter gelingt als die Reinigung der Säure für sich. Weil nämlich das hier als Destillationsrückstand bleibende Natriumbisulfat das der Schwefelsäure entstammende Wasser mit grosser Hartnäckigkeit festhält und bei der deshalb erforderlichen stärkeren Erhitzung gegen Ende der Destillation

sehr schäumt, ist man genöthigt, die Schwefelsäure etwas verdünnt anzuwenden und hat demzufolge auch das Destillat eine geringere Concentration, welche wieder, wie oben bemerkt, die schwierigere Beseitigung des Chlors zur Folge hat. Ein jodhaltiger Natronsalpeter ist zu der Destillation ganz ungeeignet, weil das Product auch durch Rectification nur sehr schwer von Jod zu befreien ist; in Destillaten aus rohem Natronsalpeter ist öfter auch Brom deutlich nachzuweisen. — Auf **10 Th.** Natronsalpeter nimmt man eine erkaltete Mischung von **12 Th.** (rund 1 Mol.) Schwefelsäure und **4 Th.** Wasser, und gewinnt etwa **13 Th.** Destillat von 1,350, der theoretischen Ausbeute nahezu entsprechend. — Dem an sich geringwerthigen und leicht löslichen Retortenrückstand setzt man, nachdem er sich auf etwa 60° abgekühlt hat, etwas warmes Wasser zu, um seine Erstarrung oder Krystallisation zu verhindern, und giesst ihn dann im noch lauwarmen Zustande mit der nöthigen Vorsicht aus, so dass die Retorte selbst, als der werthvollere Theil, hier erhalten bleibt. Ist sie zu schwer, um sie ohne Gefahr aus der Kapelle heben zu können, so muss man sie mit Hülfe eines biegsamen Hebers so weit als nöthig zu entleeren suchen.

Die in der einen oder andern Art gewonnene, wenn auch sonst reine Salpetersäure enthält immer noch mehr oder weniger Untersalpetersäure, ist daher auch nicht vollständig farblos, sondern gelblich. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung verdünnt man die Säure durch destillirtes Wasser auf etwa 1,20—1,25 spec. Gew. in einem weissen Glase oder Kolben und erhitzt unter bisweiligem Umschwenken im Wasserbade, bis die Flüssigkeit farblos erscheint, die anfangs darüber entstehenden röthlichen oder gelblichen Dämpfe ausgetrieben sind, und eine erkaltete Probe von 3—4 g durch 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 + 1000) sogleich roth gefärbt bleibt.

Die Salpetersäure ist eine klare, vollkommen farblose und flüchtige, sehr saure und ätzende, bei höheren Concentrationsgraden an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche metallisches Kupfer unter Entwicklung gelbrother Dämpfe in eine blaue (Germ., oder auch grüne) Lösung überführt.

Ihr Gehalt an NHO^3 , der nicht bei allen Phkk. mit der zugehörigen Prüfungsmethode und dem spec. Gew. genau übereinstimmt, soll betragen **21,665%** (= 18,57% N^2O^5 Helv., spec. Gew. 1,13), **29,167%** (= 25% N^2O^5 Dan., Norv., Suec., spec. Gew. 1,180), **30%** (Fenn., Germ., spec. Gew. 1,185), **32,667%** (= 28% N^2O^5 Russ., spec. Gew. 1,20), **48%** (Austr., Hung., Rom., spec. Gew. 1,30), **51,04%** (= 43,75% N^2O^5 Hisp., spec. Gew. 1,321), **63,6%** (Gall., spec. Gew. 1,390), **69,4%** (U. S., spec. Gew. 1,420), **70%** (Brit., spec. Gew. 1,42). Die Neerl. verlangt eine Säure von 1,334—1,340, was einem Gehalt von **52,9—54%** an NHO^3 entspricht. Nach der Belg. soll **1 g** mindestens **9,9 ccm** Normalkalilösung neutralisiren, was einem Minimalgehalt von **62,37%** an NHO^3 und einem spec. Gew. von mindestens 1,387 entspricht, während dasselbe von der Belg. fälschlicherweise auf 1,33 gesetzt wird; vermuthlich soll der eigentliche Normalgehalt 63% betragen. — **1 ccm** Normalkalilösung zeigt bei der Neutralisation **0,063 g** NHO^3 an.

Die Prüfung soll sich nach den Andeutungen der Germ. auf niedere Stickstoffoxydverbindungen, Salzsäure, Schwefelsäure, Jod und Jodsäure, wie auch auf Metalle, namentlich Eisen, erstrecken. Die mit **5 Vol.** Wasser verdünnte Säure soll durch Schwefelwasserstoffwasser (salpetrige und Untersalpetersäure geben eine weisse Trübung, Metalle werden unmittelbar

oder nach Abstumpfung mit Ammoniak gefällt), Silbernitrat (Salzsäure, Jod), Schwefelammonium nach Uebersättigung mit Ammoniak (und Zusatz von ein wenig Weinsteinsäure, die, auch nach der D. Ph.C., ganz unnöthig ist) nicht verändert, und durch Baryumnitrat innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden (wodurch ein zwar geringer, aber leicht völlig zu vermeidender Gehalt an Schwefelsäure oder Sulfaten zugestanden wird). — Die mit 2 Vol. Wasser verdünnte Säure soll ein wenig Chloroform beim Durchschütteln nicht violett färben (Jod), auch nicht nach Zusatz von (sehr wenig) Zinnfeile und schwachem Erwärmen (Jodsäure, welche nach der D. Ph.C. weniger leicht zu übersehen ist, wenn man ihre Reduction zu Jod dadurch bewirkt, dass man ein Stückchen Zink mit der Oberfläche der Säure in Berührung bringt. Auch Schwefelwasserstoff wirkt reducirend auf Jodsäure, setzt sich aber, im Ueberschuss angewendet, mit dem frei gewordenen Jod sogleich zu Jodwasserstoff und Schwefel um).

Maximale Einzel- und Tagesgabe für Säure von 1,13 spec. Gew. 1,0 und 4,0 (Helv.); Maximalgabe für Säure von 1,180 spec. Gew. 15 Tropfen (Norv.), 20 Tropfen (Dan.).

Aufbewahrung: vorsichtig und, namentlich bei den höheren Concentrationsgraden, im Kühlen und Dunkeln.

68. Acidum nitricum crudum.

Acide azotique du commerce Gall., *Acidum nitricum venale* Belg.,

Agua fuerte Hisp., rohe Salpetersäure, Scheidewasser.

Wesentlich $\text{NHO}^3 = 63 + \text{Aqua}$ oder $\text{NO}^5, \text{HO} = 63 + \text{Aqua}$.

63

54

9

Wird fabrikmässig durch Destillation von Natriumnitrat (Chilialpeter) mit englischer Schwefelsäure gewonnen.

Klare, farblose oder oft (durch Untersalpetersäure, Eisen oder organische Substanzen) gelblich gefärbte, sehr saure und ätzende, an der Luft meistens etwas rauchende Flüssigkeit, welche metallisches Kupfer mit Heftigkeit unter Entwicklung rother Dämpfe zu einer grünen oder blauen Flüssigkeit löst. Sie enthält meistens neben etwas Untersalpetersäure und Salzsäure auch Schwefelsäure und Eisen, häufig Jodsäure, bisweilen auch als Verunreinigung oder als Verfälschung zu Erhöhung des spec. Gew. leichtlösliche Salze, wie Natriumsulfat oder Calciumnitrat. Man darf deshalb aus dem spec. Gew. allein nicht auf den Concentrationsgrad schliessen, sondern hat sich zu überzeugen, ob dasselbe etwa durch einen abnormen Gehalt an freier Schwefelsäure oder feuerbeständigen Salzen merklich beeinflusst ist; ebenso kann die Neutralisationsprobe für sich allein täuschen, falls eine Verfälschung mit Schwefelsäure vorläge. Für die nach Nr. 67 vorzunehmende Prüfung ist die Säure mit etwa doppelt so viel Wasser als dort zu verdünnen, an den Reinheitsgrad aber natürlich eine weit geringere Forderung zu stellen.

Der Gehalt an NHO^3 soll betragen 50–52% (Germ. I., spec. Gew. 1,321–1,331), 53–55% (Russ., spec. Gew. 1,338–1,345), 62–64% (Dan., Succ., spec. Gew. 1,38–1,39), 63% (Gall., spec. Gew. 1,39). Andere Phkk. schreiben nur ein gewisses spec. Gew. ohne Bezugnahme auf den Gehalt vor, so 1,32–1,34 Helv., 1,320–1,350 Neerl., 1,321 Hisp., 1,33 Belg., 1,35 Austr., Hung., Rom. — 1 ccm Normalkalilösung zeigt bei der Neutralisation 0,063 g NHO^3 an.

Aufbewahrung: vorsichtig, im Kühlen und Dunkeln.

Lichtweite eingelegt werden, um unter Wahrung eines gewissen, für die Absorption nöthigen Druckes doch den unverdichtbaren Gasen einen Ausweg zu lassen. Das Röhrchen ist so zu biegen, dass die ausströmenden Gase mit dem Kitt nicht in Berührung kommen oder ebenfalls unter einer geeigneten Flüssigkeit austreten. Die Verkittung selbst geschieht durch schmale Streifen grauer, grober Leinwand, welche man beiderseits ganz dünn aber vollständig mit einem steifen Brei aus Leinsamenpulver und Wasser überstrichen hat; man wickelt dieselben einmal an der geeigneten Stelle fest rund um den Retortenhals und schiebt den tubulirten Kolben darüber oder legt das Glasröhrchen ein und spart oder schneidet bei dem, in diesem Fall nöthigen weiteren Umwickelungen eine Lücke für dasselbe aus, so dass es von Kolben und Retorte nur durch je eine Lage Leinwand getrennt ist und die Verkittung auf das möglichst kleinste Maass beschränkt bleibt. Man streicht dann noch mit dem nassen Finger sehr wenig Leinsamenbrei über den ganzen Verband, namentlich seine Schnittflächen, schiebt den Kolben über Verband und Glasröhrchen, und verkittet die Fuge in gleicher Weise. Ist der Verband zu locker oder gar fasrig, so kann er bei der vereinten Wirkung des freien Sauerstoffs, der energisch oxydirenden Säure und der Hitze geradezu in Flammen ausbrechen, wobei der Retortenhals abzuspringen und die Vorlage zu zertrümmern pflegt. Man sorgt noch für gute Kühlung, feuert erst, wie erwähnt, ganz mässig, verstärkt sehr allmählig das Feuer, wenn etwa die Hälfte des Destillates (für 100 Th. Salpeter etwa 26—28 Th. von 1,5 spec. Gew. oder 17,3—18,7 Fluid-Theile nach Ausdrucksweise der Brit.) übergegangen ist und der Retorteninhalte völlig trocken erscheint, und fährt mit Steigerung der Hitze langsam fort. Hierbei erleidet die nun frei werdende Salpetersäure alsbald eine mehr oder minder vollständige Zersetzung in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure: $2 \text{NHO}^3 = \text{H}^2\text{O} + \text{O} + 2 \text{NO}^2$; der Sauerstoff entweicht durch das Sicherheitsröhrchen, Retorte und Kolben füllen sich mit dunkelrothen Dämpfen, welche besonders die erstere bald undurchsichtig und fast schwarz erscheinen lassen, bis endlich nach mehrstündiger starker Feuerung die Färbung wieder abnimmt, der weisse Retortenrückstand sichtbar und hiermit die Beendigung der Destillation angezeigt wird. Man lässt nun ruhig erkalten und verwerthet später, unter Zertrümmerung der Retorte, ihren Inhalt als Kaliumsulfat, dessen Reinheitsgrad wesentlich von demjenigen der verwendeten Materialien abhängig ist; auf Erhaltung der Retorte unter Opferung ihres Inhaltes durch Auswaschen ist bei dessen Schwerlöslichkeit und grossen Dichtigkeit nicht zu rechnen. — Die Zersetzung von 5 kg Salpeter in vorstehender Weise erfordert etwa 10 Stunden Zeit; das Destillat beträgt zwischen 2,6—2,7 kg, ist dunkel orangeroth, stösst an der Luft mit einer gewissen Heftigkeit reichliche, ebenso gefärbte Dämpfe aus, und erreicht ein spec. Gew. von 1,545—1,550; die Bor. VI. stellte dasselbe auf 1,520—1,525.

Seit die Darstellung der Chemikalien in den Apotheken nicht mehr die Regel bildet, sondern zur Ausnahme geworden ist, hat man sich gewöhnt, auch an das vorliegende Präparat, namentlich in Beziehung auf seinen Gehalt an Untersalpetersäure und auf sein spec. Gew., sehr verminderte Ansprüche zu stellen; man ist zufrieden, wenn die Säure nur eine mässige gelbe Farbe zeigt, an der Luft gelbliche Dämpfe bildet, ein spec. Gew. von nur 1,49—1,50 (Norv., Russ., Suec.), 1,48—1,50 (Dan.) oder gar nur 1,45—1,50 (Fenn., Germ.) besitzt und nicht gar zu stark

durch Chlor und Schwefelsäure verunreinigt ist. Die Dan. und die jüngst erschienene Belg. verkennen die normalen Anforderungen in dem Grade, dass sie gleiche Gewichtstheile (also nahezu gleiche Mol.) Kalisalpeter und Schwefelsäure destilliren, also nichts weiter als eine starke, mit ein wenig Untersalpetersäure verunreinigte Salpetersäure (Nr. 67 S. 270) erhalten, deren spec. Gew. die Dan. auf 1,48—1,50 setzt. Die Belg. mischt dann das Destillat mit seinem gleichen Volum Schwefelsäure von 1,84, destillirt von dieser Mischung $\frac{1}{4}$ des Gesamtvolumens ab und erhält nun eine gelbröthliche Flüssigkeit von 1,52 spec. Gew., welche an der Luft reichliche gelbröthliche Dämpfe ausstösst. Dass man auch ohne Zusatz von Schwefelsäure aus einer solchen Salpetersäure ein gelb bis roth gefärbtes, an der Luft stark gefärbte Dämpfe ausstossendes Destillat von 1,520—1,545 spec. Gew. gewinnen kann, ist bereits oben (S. 270) gezeigt worden.

Man kann die rothe rauchende Salpetersäure auch durch Vermischen von Untersalpetersäure mit höchst concentrirter Salpetersäure, oder durch Einleiten von Stickstoffoxydgas in letztere, oder dadurch herstellen, dass man die Salpetersäure gleich bei der Destillation durch eine geeignete oxydirbare Substanz, wie Kohle, Schwefel oder Stärkemehl theilweise reducirt. So soll man nach BRUNNER 100 Th. chlorfreien Kalisalpeter mit 3,5 Th. Stärkemehl gemischt in eine Retorte bringen, welche davon zu nur $\frac{1}{3}$ gefüllt wird, darauf 100 Th. Schwefelsäure von 1,84 zusetzen, und bei sehr gelinder Wärme unter starker Abkühlung der übergehenden Dämpfe destilliren.

Das Präparat bildet nach der Germ. eine klare, rothbraune Flüssigkeit, welche erstickende, gelbrothe Dämpfe ausstösst, von 1,45—1,50 spec. Gew. ist, und, mit dem 150fachen Vol. Wasser verdünnt, durch Baryumnitrat und durch Silbernitrat erst nach 5 Minuten (nur opalisirend, D. Ph.C.) getrübt werden darf. In der Wärme muss sie flüchtig sein (D. Ph.C.). — Bei allmähligem Zusatz von Wasser wird die Säure unter Entwicklung rother Dämpfe erst grün, dann rein blau, endlich farblos, bei umgekehrtem Verfahren erst farblos, dann blau und zuletzt grün; die verdünnte Säure wirkt durch ihren Gehalt an salpetriger Säure auf Kaliumpermanganat stark entfärbend.

Die Handhabung muss mit grosser Vorsicht geschehen. Die Gefässe müssen starkwandig, mit sehr gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehen und nicht sehr gross (etwa bis zu 1 l) sein; man darf sie niemals ganz anfüllen, muss sie vor Zutritt von Licht und Wärme hüten und beim Gebrauch höchst vorsichtig öffnen, da die Lüftung des Stöpsels, wenigstens bei einem wirklich guten Präparat, stets von einer lebhaften Ausstossung höchst ätzender Dämpfe, oft auch sehr kleiner Säuretröpfchen, begleitet ist. Die Dispensation sollte niemals in der Officin oder in den Vorrathsräumen, sondern womöglich nur im Freien stattfinden. Die etwa nöthige Abwägung ist so zu bewirken, dass man das tarirte Fläschchen erst wieder auf die Waage bringt, nachdem die ungefähr erforderliche Menge an einem entfernten Platz eingefüllt und das Fläschchen fest mit Glasstöpsel verschlossen ist; da die Säure stets nur für sich allein dispensirt wird, ist ein wenig mehr oder minder von keiner Bedeutung. Vor Einathmung der höchst erstickenden Dämpfe hat man sich sorgfältig zu hüten.

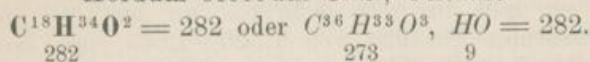
Aufbewahrung: vorsichtig, unter sehr dichtem Glasstöpselverschluss, im Kühlen und Dunkeln.

71. Acidum nitricum solidificatum seu solidifactum.

Ein von RIVALLIÉ empfohlenes, immer erst vor unmittelbarem Gebrauch herzustellendes, gallertartiges Aetzmittel, welches man dadurch gewinnt, dass man einen Porzellanmörser sammt Pistill (etwa durch Eingiessen von heissem Wasser) mässig erwärmt und mit Salpetersäure von 1,35—1,36 befeuchtete Charpie darin mit dem Pistill durchmalaxirt, bis sie die gewünschte gallertartige Consistenz angenommen hat.

72. Acidum oleïnicum.

Acidum oleïcum U. S., Oelsäure.



Die O. findet sich als Glycerid in den Fetten, und wird bei der Stearinsäurefabrication als Nebenproduct gewonnen.

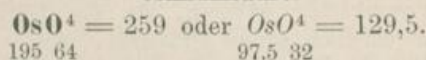
In reinem Zustande ein farbloses, geruch- und geschmackloses, neutrales Oel, an der Luft sich rasch oxydirend, dabei gelbe bis braune Farbe, ranzigen Geruch und Geschmack, sowie saure Reaction annehmend. Bei $+14^\circ$ wird sie halbfest und erstarrt bei $+4^\circ$ zu einer harten Krystallmasse; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, fetten und ätherischen Oelen. Spec. Gew. 0,895—0,900; nach der Brit. 0,86—0,89; nach der U. S., wohl irrthümlich, 0,800—0,810.

Prüfung: auf fette Oele, Harzöl, Palmitinsäure, Stearinsäure, Paraffinöl. Die O. muss sich bei gelinder Wärme und genügendem Zusatz von Kaliumcarbonat vollständig in Wasser lösen (Oeltropfen = Harzöl, fettes Oel); die gewonnene Lösung muss nach der Neutralisation mit Essigsäure auf Zusatz von Bleiacetat einen weissen Niederschlag geben, welcher zweimal mit kochendem Wasser ausgewaschen, fast vollständig in Aether löslich ist (unlöslich bleiben die Salze der Palmitinsäure, Stearinsäure). Auch die Lösung in dem gleichen Volumen Alkohol von 0,820 muss bei 25° klar sein; trübende Oeltropfen zeigen fettes Oel, Harzöl oder Paraffinöl an.

Die O. dient zur Darstellung der Oleate der Brit. und U. S., früher auch in unreinem Zustande zur Bereitung des Heftpflasters der Germ. I.

73. Acidum osmicum.

Acidum hyperosmicum, Acidum perosmicum. Osmiumsäure, Ueberosmiumsäure.



Möglichst fein vertheiltes Osmiummetall wird im Luft- oder Sauerstoffstrom stark erhitzt, und das gebildete flüssige Osmiumtetraoxyd in abgekühlten Vorlagen aufgefangen.

Farblose bis grünlich graue oder gelbe, nadelförmige, sehr hygroskopische Krystalle, von höchst stechendem, an Chlor und Jod erinnerndem Geruche. Schon bei gewöhnlicher Temperatur stossen sie Dämpfe aus, schmelzen bei gelindem Erwärmen und verflüchtigen sich bei etwa 100° ohne Rückstand. Die Lösung in Wasser ist farblos, röthet Lackmus nicht, schmeckt ätzend und brennend, und zersetzt sich unter dem Einfluss des Lichtes unter Abscheidung von fein vertheiltem metallischem Osmium. Die Dämpfe der Osmiumsäure wirken auf die Schleimhäute stark reizend und

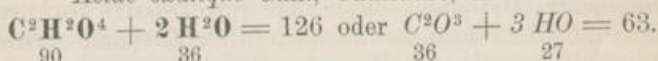
erzeugen auf der äusseren Haut einen schmerzhaften Ausschlag, weshalb bei dem Gebrauche allergrösste Vorsicht geboten ist. Kommt in zugeschmolzenen Röhrchen mit 0,5 oder 1 g nominellem Inhalt in den Handel; diese Röhrchen werden am besten unter einer gewogenen Menge Wasser geöffnet und so eine Lösung von bestimmtem Gehalt dargestellt, wenn das wirkliche Gewicht des Inhaltes dem angeblichen gleich ist, was in jedem Fall zu constatiren bleibt; die Lösungen sind vor Licht und Staub geschützt in mit Glasstöpseln verschliessbaren Flaschen aufzubewahren. Die wässrige Lösung entfärbt Indigolösung beim Erwärmen, bräunt Jodkaliumlösung unter Abscheidung von Jod, wird durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefällt und auf Zusatz von schwefliger Säure erst gelb, dann braun, grün und zuletzt (durch Bildung von Osmiumsulfid, $OsSO^3$) indigoblau gefärbt.

Die Dispensation der Lösungen geschieht nur in gefärbten, mit Glasstopfen versehenen Gefässen.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Licht geschützt, am besten in zugeschmolzenen Glasröhren.

74. Acidum oxalicum.

Acide oxalique Gall., Oxalsäure, Kleesäure.



Die im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Oxalsäure wird fabrikmässig durch Schmelzen von Sägespähnen mit Kalihydrat oder einem Gemenge von Kali- und Natronhydrat dargestellt. Von Alkali befreit man die Säure durch Lösen in 2–3 Th. heisser Salzsäure von 1,06 und Sammeln des, unter häufigem Umrühren der Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallmehles auf einem Trichter, Auswaschen mit kleinen Mengen kalten Wassers, bis das Ablaufende durch Silbernitratlösung nicht mehr verändert wird, und darauf folgendes Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser. Sie ist eine zweibasische organische Säure

und besitzt die Structurformel $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ < \\ \text{COOH} \end{array}$.

Wasserhelle, farb- und geruchlose, nicht hygroskopische, in der Wärme und über Schwefelsäure verwitternde, rhombische Säulen von stark saurer Reaction und saurem Geschmack, welche bei 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen und nach Verlust desselben bei 160° theilweise unzersetzt sublimiren, in höherer Temperatur in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfallen und sich ohne Rückstand verflüchtigen. Löslich in 9 Th. Wasser bei 15° (bei 10° in 15,5 Th. Belg., Gall., Hisp.) und in 2,5 Th. Alkohol, leichter in kochendem Wasser und Spiritus, nur wenig in Aether.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Färbung und ohne Zersetzung gelöst, zerfällt aber beim Erhitzen damit vollständig in Kohlen- säure und Kohlenoxyd. Die wässrige Lösung giebt mit Gypswasser einen weissen krystallinischen Niederschlag, der nicht in Ammoniak oder Essig- säure, leicht in Salz- und Salpetersäure löslich ist; Kaliumpermanganat wird von der wässrigen Lösung langsam in der Kälte, rasch in der Wärme entfärbt.

Prüfung. Die wässrige Lösung (1 + 19) darf durch Schwefel- wasserstoff nicht verändert (Metalle), und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Baryumnitrat, noch durch Silbernitrat getrübt werden (Schwefelsäure, Salzsäure). Salpetersäure, welche in

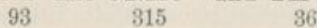
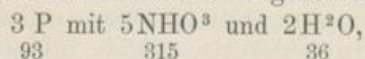
dem die Oxydation, ziemlich unabhängig von der in Arbeit genommenen Menge, eine ziemlich lange Zeit, meist 2—3 volle Arbeitstage, in Anspruch nimmt. Wesentlich länger noch dauert es, wenn man das Sandbad nach der Bor. VII. durch ein Dampfbad oder besser durch ein Wasserbad ersetzt. — Die erwähnten Dämpfe condensiren sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit von durchschnittlich 1,11—1,13 spec. Gew., welche phosphorige, salpetrige und Salpetersäure, wie auch nicht selten kleine Phosphorkügelchen in Substanz (bis zu 1% des verwendeten Phosphors betragend) enthält.

Man giesst diese, im Lauf eines Arbeitstages erhaltene Flüssigkeit am nächsten Morgen vor Beginn der Feuerung zu dem noch ungelösten Phosphor zurück und ist es für diesen Zweck nicht gerade nothwendig, aber angenehm, sich einer tubulirten Retorte oder eines mit tubulirtem Helm versehenen Kolbens bedienen zu können; die Tubulaturen sind in diesem Fall mit Glasstöpseln zu schliessen. Auffallend ist die geringe Reaction, welche diese zurückgegossene Flüssigkeit, auch wenn sie für sich allein angewendet wird, auf den noch ungelösten Phosphor äussert, so lange man ihr nicht etwas frische Salpetersäure zusetzt. Auch widerstehen die letzten Antheile des Phosphors der Einwirkung der, durch die entstandene Phosphorsäure verdünnten Salpetersäure, wengleich letztere an sich in reichlichem Ueberschuss zugegen ist, oft sehr lange, so dass es keinesweges lohnt, die Arbeit bis zur Lösung des letzten Phosphorrestes fortzusetzen. Um auf einen solchen an sich unerheblichen Erfolg nicht einen neuen Arbeitstag zu verwenden, giesst man lieber die über Nacht erkaltete Flüssigkeit von dem ungelösten Rest ab, lässt denselben in Wasser fallen, worin er häufig erst, sehr verspätet, zum Erstarren kommt, und wiegt ihn nach dem Abtrocknen schnell zurück, da es aus praktischen und theoretischen Gründen wünschenswerth ist, das Gewicht des wirklich in Lösung gegangenen Phosphors zu kennen.

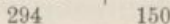
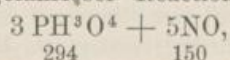
Die gewonnene Flüssigkeit, welche öfter noch, als unvollständiges Oxydationsproduct, etwas phosphorige Säure nebst fast immer reichlich vorhandener freier Salpetersäure enthält, bringt man in eine ächte Porzellanschale mit guter, unverletzter, nicht stellenweise schon matt gewordener Feldspathglasur, und verdampft sie im Freien oder unter einem wirksamen Dunstabzuge, bis sich durch den Geruch und durch Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Stäbchens keine Spur von Salpetersäure mehr erkennen lässt. Erfahrungsmässig ist dieser Punkt, den man auch durch die Eisenvitriol- oder Indigoprobe ermitteln kann, erreicht, wenn die rückständige Flüssigkeit das 3fache Gewicht des in Lösung gebrachten Phosphors beträgt. Bei dieser Concentration enthält sie auf 100 Th. Phosphorsäureanhydrid, P^2O^5 , rund 32 Th. oder 2,5 Mol. Wasser. — Bei dem Abdampfen treten bisweilen gewisse unerwartete Nebenerscheinungen auf, namentlich die plötzliche Entwicklung erstickender rother Dämpfe von Untersalpetersäure, welche unter Mitwirkung der Luft aus dem Stickstoffoxyd entsteht, das sich bei der fortschreitenden Erhitzung und Concentration durch Reduction von Salpetersäure mittelst vorhandener phosphoriger Säure bildet. Oder die phosphorige Säure, zu deren Oxydation die eben vorhandene Salpetersäure nicht ausreicht, wirkt reducirend auf die Arsensäure, welche sich aus dem den Phosphor fast immer verunreinigenden Arsen gebildet hat, und es scheidet sich metallisches Arsen ab, welches bei seiner feinen Vertheilung eine Schwärzung der Flüssigkeit bewirkt. Oder es treten Blasen von selbstentzündlichem Phosphorwasser-

stoffgas auf, indem die phosphorige Säure für sich durch die hochgesteigerte Temperatur in jenes Gas und in Phosphorsäure zerfällt. Letztere beide Erscheinungen treten nur bei Mangel an Salpetersäure ein; man hat sich also um so mehr vor der völligen Austreibung der Salpetersäure mittelst Eindampfens zu überzeugen, ob die eingeengte Flüssigkeit noch phosphorige Säure enthält, und bejahenden Falles dieselbe durch zeitweisen Zusatz kleiner Mengen starker Salpetersäure zu oxydiren. Die phosphorige Säure verräth sich dadurch, dass einige Tropfen des Abdampfrückstandes nach Verdünnung mit ein wenig Wasser beim Erwärmen mit Silbernitratlösung eine Schwärzung durch zu Metall reducirtes Silber, beim Erwärmen mit Quecksilberchloridlösung eine weisse Trübung durch Quecksilberchlorür veranlassen.

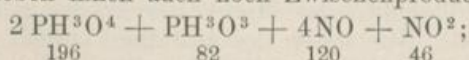
Die Phkk. haben durch ihre Vorschriften dafür gesorgt, dass ein Mangel an Salpetersäure kaum eintreten kann; gegen die theoretisch erforderliche Menge schreiben mit Ausnahme der Hisp., welche dahinter um eine Kleinigkeit von etwa 1,2% zurückbleibt, alle einen Ueberschuss an Salpetersäure vor, der vielfach weit über das praktische Maass hinausgeht. Dieser Ueberschuss wird noch durch den Umstand vergrössert, dass auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs das durch Reduction der Salpetersäure freigewordene Stickstoffoxydgas sich wieder oxydirt und demzufolge von der theoretisch erforderlichen Menge Salpetersäure gegen 30% in den beiläufig gewonnenen (übrigens ausschliesslich zu anderweiter Oxydation von Phosphor verwerthbaren) Destillaten zurückgehalten werden können, während ein anderer erheblicher Antheil erst später an freier Luft ausgetrieben wird. Da diese Regeneration zum Theil innerhalb des Gefässes stattfindet, in welchem die Lösung des Phosphors erfolgt, so kann auch die theoretisch anscheinend unzureichende Menge der Hisp. selbst wenn man das Destillat nicht zurückgiesst, wie die Hisp. es vorschreibt, recht wohl die vollständige Oxydation des Phosphors herbeiführen. Ohne Rücksicht auf diese Regeneration geben



je nachdem die Säure stärker (zu 1,3—1,4 spec. Gew.) oder schwächer (zu 1,15—1,22 spec. Gew.) angewandt wird, im ersteren Fall unter sehr heftiger und keineswegs gefahrloser Reaction sogleich die Endproducte:



im zweiten Fall neben ihnen auch noch Zwischenproducte:



in beiden Fällen verlangt 1 Th. Phosphor 3,387 Th. Salpetersäure (das sog. Monohydrat NHO^3). Die folgende Zusammenstellung ergiebt die von den Phkk. vorgeschriebenen Verhältnisse, die bei den höchst verschiedenen Verdünnungsgraden der Salpetersäure schliesslich des bequemeren Vergleiches wegen auf das der Formel NHO^3 entsprechende Quantum, bezogen auf je 1 Th. Phosphor, umgerechnet sind.

| Auf 1 Th. Phosphor verwenden | Salpetersäure | | Wasser | Spec. Gew. der Mischung | Die Salpeter- säure enthält an NH_3 Th.: |
|---------------------------------|---------------|--------------------|--------|-------------------------------|---|
| | Theile | spec. Gew. | | | |
| Hisp. | 12 | 1,171 | — | — | 3,347 |
| Bor. VII. | 12 | 1,180 | — | — | 3,5 |
| Austr., Hung. | 17,5 | 1,13 | — | — | 3,7485 |
| Bor. VI. | 12 | 1,200 | — | — | 3,92 |
| Dan., Succ. | 14 | 1,180 | — | — | 4,08 |
| Gall. | 6,6 | 1,390 | 4,4 | 1,240 (Gall.) | 4,1976 |
| Russ. | 13 | 1,200 | — | — | 4,247 |
| Neerl. | 8 | 1,334—1,340 | 6 | 1,19 | 4,28 |
| U. S. | 6,25 | 1,420 | 6,25 | 1,215 | 4,3375 |
| Græc. | 12 | 1,230 | — | — | 4,416 |
| Belg. | 10 | 1,33 ¹⁾ | 6 | 1,2 | 5,139 |
| Brit. | 9 | 1,42 | 8,47 | 1,228 | 6,3 |

Zu stark verdünnt ist die Salpetersäure der Austr. und Hung., während die Verdünnungsgrade der U. S. und der Brit. schon grössere Vorsicht erfordern; die Gall. verwendet, wie erwähnt, amorphen Phosphor.

Hinsichtlich der von den Phkk. angeordneten Darstellungsmethoden sei noch Folgendes erwähnt: Die **Hisp.** nimmt die Operation in einer Tubulatretorte mit Vorlage vor und giesst das Destillat von Zeit zu Zeit in die Retorte zurück. Die **Brit.** erhitzt in einem mit vertikalem Rückflusskühler verbundenen Glasgefäss; dass man sich hüten muss, die Erhitzung bis zum Kochen, wie es die Brit. vorschreibt, zu steigern, geht aus dem früher Gesagten hervor, um so mehr, als die Brit. die Salpetersäure in ziemlich starker Concentration und in sehr grossem Ueberschuss anwendet. Die **Belg.** bringt Phosphor, Salpetersäure und Wasser in eine Porzellanschale, welche davon nicht über die Hälfte gefüllt werden darf, und stülpt einen Trichter so darüber, dass er sich an die Innenwand der Schale anlegt und die Flüssigkeit vollständig bedeckt, ohne in sie einzutauchen, worauf nur der Boden der Schale, nicht ihre Seitenwandung, im Dampf bade erwärmt wird. Die **Rom.** überlässt den Phosphor der freiwilligen Oxydation an feuchter Luft, und führt die dadurch gewonnene, flüssige phosphorige Säure durch Erhitzen mit Salpetersäure in Phosphorsäure über; eine Methode, deren auch die Brit. erwähnt. Die **Gall.** zerlegt ein Stück rothen, amorphen Phosphor von 10 g in 6—8 kleinere Theile, trägt sie in eine tubulirte Retorte ein, welche eine Mischung aus 66 g Salpetersäure von 1,390 und 44 g Wasser enthält und mit einer Vorlage verbunden ist, erwärmt gelind bis die Einwirkung im Gange ist, mässigt aber das Feuer, sobald sie zu lebhaft wird; um den letzten Rest von Phosphor zu lösen und die vollständige Oxydation des Productes zu erreichen, wird schliesslich das Destillat in die Retorte zurückgegossen und weiter erhitzt. Nach der **Succ.** kann man auch trockne Phosphorsäure (Nr. 76) von genügender Reinheit in Wasser lösen und erwärmen, bis Eiweisslösung nicht mehr davon gefällt wird, die etwa vorhandene Metaphosphorsäure also in Orthophosphorsäure übergegangen ist.

Wesentlich rascher kann der Phosphor unter Mitwirkung kleiner

¹⁾ Die Belg. schreibt ausdrücklich Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. vor, wie für ihre officinelle Salpetersäure; dass dieses spec. Gew. aber hinter dem vorgeschriebenen Gehalt erheblich zurückbleibt, ist S. 271 nachgewiesen. Hier ist der Berechnung eine Säure von wirklich 1,33 spec. Gew. oder 51,4% Gehalt zu Grunde gelegt.

Mengen von Jod oder Brom gelöst werden: es bildet sich dabei zunächst Jod- oder Bromphosphor, PJ^3 oder PBr^3 , daraus unter Mitwirkung von Wasser phosphorige Säure, PH^3O^3 , und Jod- oder Bromwasserstoff, JH oder BrH , aus denen die Salpetersäure wieder Jod und Brom frei macht, während sie die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt. Nach MARKOE übergiesst man in einem geräumigen, höchstens bis zur Hälfte zu füllenden Kolben 60 g Phosphor mit 215 g Wasser, fügt 0,5 g Jod und darauf in kleinen Mengen eine Lösung von 3 g Brom in 120 g Wasser zu. Nach beendeter Einwirkung werden dem erkalteten Kolbeninhalt nach und nach 385 g Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. zugesetzt, der Kolben in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt, mit einem aufgesteckten Trichter leicht verschlossen, und an einem nicht feuergefährlichen Platz 24 Stunden sich selbst überlassen. Falls dann noch nicht aller Phosphor gelöst ist, wird der Kolben im Wasserbade gelinde erwärmt. Schliesslich wird die Lösung in einer Porzellanschale durch Verdampfen von Jod, Brom und Salpetersäure befreit; ob sie hierbei zugleich arsenfrei wird, dürfte von den relativen Mengen der Agentien abhängig und in jedem Einzelfall besonders zu constatiren sein. Die Darstellung in wesentlich grösseren als den hier angegebenen Mengen scheint keineswegs gefahrlos zu sein.

Nur in sehr seltenen Fällen wird sich die, nach einer der vorstehenden Methoden gewonnene Phosphorsäure von Arsensäure (und Schwefelsäure, aus dem den Phosphor in der Regel begleitenden Arsen und Schwefel herrührend) frei erweisen. Zu ihrer Beseitigung verdünnt man die von phosphoriger und von Salpetersäure wie oben (S. 279) vollständig befreite, syrupdicke Flüssigkeit mit der 4–5fachen Menge Wasser, leitet (nach der U. S. bei 70° C., wodurch die Abscheidung des Schwefelarsens sehr beschleunigt wird) einen Strom gewaschenes Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein und lässt unter leichtem Verschluss 2–3 Tage lang bei einer Temperatur von 30–40° stehen. Dann filtrirt man von dem gelben Schwefelarsen ab, überzeugt sich, falls die Flüssigkeit nicht noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechen sollte, von der völligen Abscheidung des Arsens, die sonst durch Wiederholung des Verfahrens zu bewirken sein würde, verdampft an freier Luft bis zu völliger Geruchlosigkeit, verdünnt den Rückstand nach Bedarf mit Wasser, filtrirt nach dem Erkalten in eine tarierte Flasche und bringt endlich das Filtrat auf den verlangten Procentgehalt. — 1 Th. Phosphor liefert der Rechnung nach 3,16129 Th. Phosphorsäure von der Formel PH^3O^4 oder 15,80 Th. der 20%igen Säure der Germ., welche Menge auch in der Praxis nahezu erreicht wird; als Mittel zahlreicher Darstellungen aus Quantitäten von 0,5–1,5 kg abgetrockneten Phosphors ergaben sich als Endproduct 15,66 bis 15,72 Th. 20%iger Phosphorsäure für 1 Th. gelösten Phosphor.

Krystallinisch kann man die Säure erhalten, wenn man sie bis zum spec. Gew. 1,75 eindampft und dann, durch sorgfältige Bedeckung vor Anziehung von Feuchtigkeit geschützt, einige Zeit an einem kühlen Orte stehen lässt. Die dem rhombischen System angehörigen Krystalle von der Formel PH^3O^4 schmelzen schon bei 38,6°, zerfliessen rasch an feuchter Luft, und sind auch in Alkohol leicht löslich. Bei 149° verlieren sie noch kein Wasser, sehr langsam bei 160°; bei stärkerem Erhitzen, auf 213° und darüber, gehen sie unter Wasserverlust erst in Pyrophosphorsäure, $P^2H^4O^7$, dann bei gelindem Glühen in Metaphosphorsäure, PHO^3 , über, welche sich bei starkem Glühen langsam

verflüchtigt; diese hochgradige Erhitzung darf nur in Plattingefässen stattfinden.

Der Gehalt der flüssigen Säure an PH^3O^4 ist nach den Phkk., von denen einige (die Brit., Russ. und U. S.) auch zwei verschiedene Concentrationsgrade führen, sehr mannichfach; nämlich 10% (die verdünnte Säure der U. S., spec. Gew. 1,057), 11% (die verdünnte Säure der Russ., spec. Gew. 1,062), 13,8% (die verdünnte Säure der Brit., sowie die Säure der Dan., Norv. und Suec., spec. Gew. 1,08), 16,66% (Austr., Hung., Rom., spec. Gew. von den ersteren beiden irrthümlich auf 1,117 statt 1,098 gesetzt), 20% (Fenn., Germ., spec. Gew. 1,120), 20,428% (14,8% P^2O^5 , Helv., spec. Gew. 1,117, richtiger 1,122), 22% (die concentrirte Säure der Russ., spec. Gew. 1,130), 50% (Gall. und die concentrirte Säure der U. S., spec. Gew. 1,349 Gall., 1,347 U. S.), 53,5 bis 53,8% (38,8—39% P^2O^5 , Belg., spec. Gew. 1,35, richtiger 1,37), etwa 62,5% (nach dem, auf 1,454 bestimmten spec. Gew., Hisp.), 66,3% (die concentrirte Säure der Brit., spec. Gew. 1,5). — Die Austr. und Hung. schreiben vor, dass 10 g ihrer Säure ausreichen sollen, um mit 34 g ihrer acidimetrischen Lösung (wovon 1000 g = 40 g NaHO) das officinelle Natriumphosphat zu geben, was nur leider bei der alkalischen Reaction dieses Salzes nicht unmittelbar erkennbar ist, wie die Rom. anzunehmen scheint, welche von der in denselben Verhältnissen hergestellten Mischung neutrale Reaction verlangt. Die Belg. und Brit. bringen überschüssiges, trocknes und kohlenstofffreies Bleioxyd mit einer gewogenen Menge der Säure zur Trockne, erhitzen zur dunkeln Rothgluth und bestimmen aus der Gewichtszunahme des Bleioxyds den Gehalt der Säure; so soll 1 g Säure mit 10 g Bleioxyd 10,388 g an erkaltetem Endproduct (Belg.) oder 73,8 Grains der concentrirten, sowie 355 Grains der verdünnten Säure sollen mit 180 Grains Bleioxyd 215,5 Grains Rückstand liefern (Brit.), was beides mit der Rechnung genügend übereinstimmt. Man kann auch die Säure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abscheiden und diese nach dem Auswaschen mit 2%igem Ammoniak durch allmählig gesteigerte Glühhitze in Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7$, überführen; 1 Th. dieses letzteren entspricht 0,8828 Th. PH^3O^4 .

Die Phosphorsäure bildet eine klare, farb- und geruchlose, sehr saure, auf Platinblech (nicht auf Glas oder Porzellan) bei starker Hitze ohne Rückstand zu verflüchtigende Flüssigkeit, welche Eiweisslösung nicht fällt und nach Neutralisation durch Natron mit Silbernitrat einen gelben, in Ammoniak wie in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag giebt. Nach Uebersättigung mit Ammoniak bildet sie auf Zusatz von Magnesiainmixture (S. 239) eine weisse, krystallinische, nicht in Ammoniak, aber sehr leicht in Salz- oder Salpetersäure, wie auch in Essigsäure lösliche Fällung.

Mit Silbernitrat darf sie sich weder in der Kälte (Salzsäure) noch beim Erwärmen (phosphorige Säure) trüben (Germ., noch verändern, d. h. beispielsweise schwach bräunen, D. Ph.C.); Schwefelwasserstoff darf auch nach längerer Zeit keine Veränderung hervorrufen (schweflige Säure, Metalle, besonders aber Arsensäure); die auf einen Gehalt von 6—8% verdünnte Säure darf weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Ammoniumoxalat (Kalk) sogleich getrübt werden. Die mit dem 4fachen Volum Spiritus von 0,83 vermischte Säure muss klar bleiben (Salze, Knochensäure). Werden 2 Vol. der Säure mit 1 Vol. Schwefelsäure gemischt und dann vorsichtig mit 2 Vol. Ferrosulfatlösung (1 + 2) überschichtet, so darf

an der Grenzfläche keine braune Zone entstehen (Salpetersäure). Wird eine Mischung von 5 ccm Phosphorsäure und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure mit Jodlösung (Germ., ohne Zusatz von Jodlösung D. Ph.C.) und Zink versetzt, und ein auf weisses Filtrirpapier gebrachter Tropfen Silbernitratlösung (1 + 1), wie bei der Salzsäure S. 261, der Wirkung des aufsteigenden Gases ausgesetzt, so darf weder sogleich noch binnen $\frac{1}{2}$ Stunde (Germ., $\frac{1}{4}$ Stunde D. Ph.C.) eine gelbe, beim Anfeuchten mit Wasser sich sofort schwärzende (D. Ph.C., vgl. S. 261), noch eine von der Peripherie aus in Braun bis Schwarz übergehende Färbung erfolgen.

Maximalgabe der 13,8%igen Säure 20 Tropfen (Norv.).

76. Acidum phosphoricum siccum seu glaciale.

Acidu phosphoricu solidu Rom. Trockne oder glasige Phosphorsäure.

Das Präparat kann verschiedene Zusammensetzung und Eigenschaften besitzen, je nachdem es mehr oder weniger chemisch gebundenes Wasser enthält.

Die Germ. I. stellte es bei Bedarf, z. B. als Zusatz zu Pillenmassen, *ex tempore* her durch Verdampfung der officinellen 20%igen Phosphorsäure auf $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes; der sogleich zu verarbeitende, daher gar nicht erst zur Erstarrung gelangende Rückstand war also die, der Formel PH^3O^4 oder $\text{PO}^5, 3 \text{HO} = 98$ entsprechende Orthophosphorsäure, welche Eiweiss nicht fällt und mit Silbernitrat in neutraler Lösung einen gelben Niederschlag giebt.

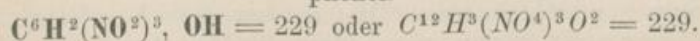
Die Helv. schreibt ausdrücklich Metaphosphorsäure, PHO^3 oder $\text{PO}^5, \text{HO} = 80$, vor, deren Lösung Eiweiss coagulirt und mit Silbernitrat in neutraler Lösung einen weissen Niederschlag erzeugt. Sie soll farblose, glasartige und völlig durchsichtige, an der Luft zerfliessende, in der Hitze zu einer farblosen, klaren und zähen Flüssigkeit schmelzende, in Wasser und in starkem Spiritus langsam aber vollständig lösliche Stücke von sehr saurer Reaction bilden. Eine nicht näher begrenzte Verunreinigung durch Natriumphosphat und eine höchstens 2% betragende Verunreinigung durch Calciumphosphat, aus der 10%igen Lösung durch Ammoniak auszuscheiden, wird nebst einem sehr geringen Gehalt an Schwefelsäure gestattet, Arsen dagegen völlig ausgeschlossen.

Nach der Rom. soll die trockne Phosphorsäure durchsichtig, in Wasser vollständig löslich, sowie von Arsen, Kalk und Magnesia frei sein; jede weitere Andeutung über ihre Beschaffenheit fehlt, so dass dafür ebensowohl Ortho- und Metaphosphorsäure, wie deren Gemenge mit Pyrophosphorsäure, $\text{P}^2\text{H}^4\text{O}^7 = 178$ oder $\text{PO}^5, 2 \text{HO} = 89$, dispensirt werden können.

Aufbewahrung: in mit Glasstöpseln luftdicht verschlossenen, nicht sehr grossen Gläsern.

77. Acidum picrinicum.

Acide picrique Gall., Acidum picronitricum, Pikrinsäure, Trinitrophenol.



Die P. wird durch langsames Eintragen von Phenol in starke Salpetersäure dargestellt. Sobald die Reaction vorüber ist, wird noch mehr

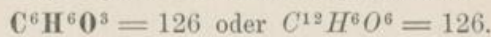
Salpetersäure hinzugefügt, längere Zeit zum Sieden erhitzt und dann eingedampft. Die beim Erkalten ausgeschiedene, mit Harz verunreinigte Säure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Gelbe, glänzende, geruchlose Blättchen oder Nadeln von stark bitterem Geschmacke und saurer Reaction, löslich in etwa 86 Th. kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Weingeist mit intensiv gelber Farbe, mit geringerer Färbung leicht in Aether und Benzin. Beim Erhitzen schmelzen sie und detoniren in höherer Temperatur unter Entzündung. Die weingeistige Lösung färbt weisse Wolle intensiv gelb; die warme wässrige Lösung (1 + 19) giebt nach Neutralisation mit Natriumcarbonat auf Zusatz von Chlorammonium- oder Chlorkaliumlösung einen gelben krystallinischen Niederschlag. Als Verunreinigungen und Verfälschungen werden Natriumpikrinat, Kali- und Natronsalpeter, Seesalz, Alaun, Borax und gelbgefärbte Borsäure angegeben, welche sich sämmtlich durch ihre Unlöslichkeit in Benzin zu erkennen geben. Die Gall. gestattet einen Geruch nach Mirbanöl, welcher auch auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, da die reine Säure geruchlos ist.

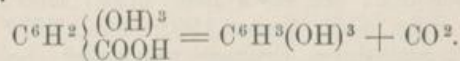
Aufbewahrung: vorsichtig.

78. Acidum pyrogallicum.

Pyrogallol Gall., Pyrogallussäure.



Die P., ein dreiwertiges Phenol, $C^6H^3(OH)^3$, entsteht durch trockne Destillation der Gallussäure, welche dabei in Pyrogallussäure und Kohlensäure zerlegt wird:



Die Darstellung erfolgt fabrikmässig durch Sublimation roher Gerbsäure, wie man sie durch Eintrocknen eines wässrigen Galläpfelauszuges gewinnt, bei einer möglichst genau zwischen 200 und 210° zu haltenden Temperatur in einem Apparate, welcher dem zur Sublimation der Benzoesäure dienenden gleicht. Im Mittel einer langen Reihe von Arbeiten erhielt HIRSCH aus je 100 kg chinesischer Galläpfel 68,75 kg trocknes wässriges Extract und daraus durch sehr sorgsame Sublimation 3,8 kg weisse Pyrogallussäure.

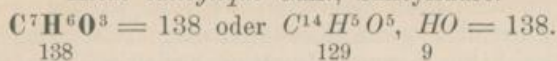
Sehr leichte, weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmacke, welche bei 131° (Germ.), 115° (Gall., Helv.) schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand sublimiren, mit 2,3 (2,5 Gall.) Th. Wasser eine klare, farblose, neutrale Flüssigkeit geben, auch in Spiritus und Aether löslich sind, und am Lichte sich allmählig dunkel färben.

Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge an der Luft schnell braun unter Aufnahme von Sauerstoff, scheidet aus Silbernitratlösung sofort Silber ab, färbt sich mit Ferrosulfatlösung tief indigblau, mit Eisenchlorid rothbraun.

Die P. muss mit 3 Th. Wasser eine klare Lösung geben (Rückstand kann aus Gallussäure bestehen) und darf beim Erhitzen auf dem Platinblech keinen kohligen Rückstand hinterlassen.

Aufbewahrung (abweichend von den Angaben der Phkk.): vorsichtig, vor Licht- und Luftzutritt geschützt.

79. Acidum salicylicum.

Acide salicylique Gall., Salicylsäure.

Die S. findet sich im freien Zustande in den Blüten von *Spiraea ulmaria* und als Methyläther im *Gaultheriaöl*. Ihre Darstellung erfolgt fabrikmässig, früher durch Einwirkung von trockner Kohlensäure auf gepulvertes Phenolnatrium ($\text{C}^6\text{H}^5\text{ONa}$) bei 160° , wobei das Phenol zur Hälfte abdestillirt, zur Hälfte in Salicylsäure als basisches Natrium-salz übergeht: $2 \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{ONa} + \text{CO}^2 = \text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{COONa} \end{array} \right. + \text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$, jetzt durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich zunächst Phenylnatriumcarbonat nach der Gleichung: $\text{C}^6\text{H}^5\text{ONa} + \text{CO}^2 = \text{C}^6\text{H}^5\text{O} \cdot \text{COONa}$ bildet, und Erhitzung dieses Salzes in luftdicht verschlossenen Hochdruckkesseln während mehrerer Stunden, wobei dasselbe ohne Abspaltung von Phenol eine moleculare Umlagerung in einfach salicylsaures Salz erfährt: $\text{C}^6\text{H}^5\text{O} \cdot \text{COONa} = \text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COONa} \end{array} \right.$; schliesslich Zerlegung des Salzes durch Salzsäure und Reinigung der abgeschiedenen Salicylsäure.

Die S. ist Orthooxybenzoësäure und besitzt die Structurformel $\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$.

Leichte, lockere, nadelförmige Krystalle oder lockeres, weisses, krystallinisches Pulver, geruchlos, von süsslich saurem, kratzendem Geschmacke und von saurer Reaction, bei etwa 160° (145° Helv., 155° Brit., 156° Hisp., Norv., 158° Belg., Gall., gegen 160° Fenn., 175° U. S.) schmelzend und bei weiterem vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, bei raschem Erhitzen unter Geruch nach Carbolsäure vollständig flüchtig. Die S. löst sich nach der Fenn. und Germ. in 538 (in 300 Dan., 320 Belg., 413 Gall., 450 U. S., 500 Norv., 500—700 Brit., 600 Hisp., 700 Russ.) Th. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und heissem Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid, wie auch die weingeistige Lösung dauernd blauviolett, in starker Verdünnung violettroth gefärbt. Neigt zur Bildung übersättigter Lösungen (S. 33).

Alkalien und einige andere Salze, wie essig-, phosphor-, borsaures Natrium erhöhen die Löslichkeit in Wasser bedeutend; die mit Hülfe von Borax hergestellte Lösung besitzt bei einem Ueberschuss an Säure und deutlich saurer Reaction einen intensiven und nachhaltig bitteren, bei Ueberschuss von Borax hingegen und kaum noch merklich saurer Reaction einen stark und anhaltend süssen Geschmack.

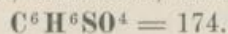
Je nachdem die Reinigung der Salicylsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, durch Sublimation mittelst gespannter Wasserdämpfe, oder durch Dialyse ihrer Lösung in verdünntem Alkohol geschieht, unterscheidet man im Handel **A. s. crystallisatum**, **A. s. sublimatum**, **A. s. dialysatum**; von diesen eignet sich für den pharmaceutischen Gebrauch nur **A. s. crystallisatum** und **A. s. dialysatum**, während die oft durch Carbolsäure verunreinigte sublimirte S. und eine vierte, meist röthlich gefärbte Handelswaare, **A. s. praecipitatum**, von ungenügender Reinheit sind.

Prüfung: Die Lösung in dem 6- (nach der U. S. 15-) fachen Ge-

wicht kalter Schwefelsäure muss farblos, höchstens schwach gelblich sein (bräunliche Färbung verräth fremde organische Stoffe); die mit überschüssigem kohlen-saurem Natrium bereitete wässrige Lösung darf an Aether, bis auf sehr geringe in wasserhaltigem Aether lösliche Mengen Natriumsalicylat, nichts abgeben (phenolartige Stoffe). Die concentrirte spirituöse Lösung muss bei freiwilligem Verdunsten einen (auch an den äusseren Begrenzungen Belg., Fenn., U. S.) völlig weissen, krystallinischen Rückstand hinterlassen (Carbolsäure, Farbstoff, Eisen). Auf Chlorwasserstoff prüft man die mit wenig Salpetersäure versetzte Lösung in 10 Th. Spiritus mit Silbernitrat.

80. Acidum sozolicum.

Aseptol, Sozolsäure, Sulfocarb. ol.



Mit dem Namen Aseptol oder Sozolsäure wird eine 33 $\frac{1}{3}$ %ige Lösung der Orthophenolsulfonsäure $C^6H^4 \begin{matrix} < \\ OH \\ SO^3H \end{matrix}$ bezeichnet. Gleiche Theile Phenol und conc. Schwefelsäure werden bei niedriger Temperatur (in der Wärme geht die Orthosäure in die Paraverbindung über) gemischt, einige Tage stehen gelassen und darauf nach Verdünnung mit Wasser durch Baryumcarbonat neutralisirt; in dem Filtrat wird das orthophenolsulfonsaure Baryum mit Schwefelsäure zerlegt, wobei sich Baryumsulfat und freie Orthophenolsulfonsäure bilden, welche in Lösung bleibt.

Schwach röthlich gefärbte, am Lichte sich dunkler färbende Flüssigkeit von saurer Reaction, saurem Geschmacke und schwach phenolartigem Geruche. Spec. Gew. 1,155. Ist mit Wasser, Alkohol und Glycerin in jedem Verhältniss mischbar. Bei längerer Aufbewahrung geht das A. allmählig in die Paraphenolsulfonsäure über; Handelspräparate werden deshalb stets Gemenge der Ortho- und Paraverbindung sein.

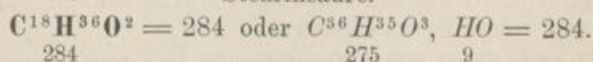
Das an Stelle von Carbolsäure und Salicylsäure als Antisepticum benutzte Aseptol besitzt vor der Carbolsäure den Vorzug, dass ihm die toxischen Eigenschaften fehlen, vor der Salicylsäure denjenigen der leichten Mischbarkeit mit Wasser, Spiritus und Glycerin.

Ist zu prüfen auf freie Schwefelsäure mit Chlorbaryum in 10%iger Lösung, auf feuerbeständige Stoffe, namentlich Baryumverbindungen, durch Glühen auf dem Platinblech.

Aufbewahrung: vor Licht geschützt.

81. Acidum stearanicum.

Stearinsäure.



Eine einbasische Fettsäure von der Structurformel $C^{17}H^{35}.COOH$, welche besonders reichlich als Glycerid im Hammeltalg enthalten ist.

Geschmack- und geruchlose, schneeweisse, glänzende, schuppig-krystallinische, bei 69,2° schmelzende Massen, welche in Wasser unlöslich, aber in 40—50 Th. kaltem, leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat muss sich die S. leicht und ohne Abscheidung von Fettsubstanzen lösen. Die von der Neerl. aufgenommene käufliche Waare ist stark durch

behandeln drei diese Arbeit als eine besonders gefährliche, zu welcher man nicht mehr als $\frac{3}{4}$ —1 kg (Graec., Gall.) oder 1—2 kg (Hisp.) roher Säure auf einmal verwenden dürfe. In Wirklichkeit kommt es hauptsächlich darauf an, eine tiefe und standhafte, mit sehr wirksamer Feuerung versehene Kapelle und eine recht gut dazu passende, nur wenig kleinere Retorte zu haben, deren Seitenwandungen von denen der Kapelle nicht weiter als 0,5—1 cm abstehen. Diese, sehr sorgfältig gereinigte und ausgetrocknete Retorte füllt man zur Hälfte mit roher, von Arsen und Stickstoffverbindungen freier Schwefelsäure, stellt sie auf eine, den Boden der Kapelle 4—5 cm hoch bedeckende Schicht trockenen gesiebten Sandes, umwickelt den Retortenhals, um ihn vor Verstäubung zu schützen, mit Papier, schüttet unter sorgfältiger Vermeidung aller Hohlräume trockenen gesiebten Sand nach, bis auch die obere Wölbung der Retorte theilweise davon bedeckt ist, legt, nach Entfernung des Papiers, einen gut passenden Kolben vor, bis zu dessen Mitte der Retortenhals reicht und dessen Hals den der Retorte bis auf einen sehr geringen Abstand gleichmässig umschliesst, trennt Glas von Glas durch einige dicke Asbestfäden oder Platindrähte, legt noch einen Streifen festes weisses Papier um die Verbindungsstelle und einen gewölbten Schutzdeckel über die Retorte, und beginnt zu feuern. Die Kühlung des Destillates erfolgt durch den natürlichen Luftwechsel, ohne Mithilfe von Wasser.

Nach längerer, meist erst mehrstündiger Feuerung beginnt die Destillation, welche bei gleichmässig fortgesetzter Hitze eine geraume Zeit anhält, dann aber einen längeren Stillstand erleidet. Es geht nämlich zuerst eine wasserhaltige Säure über, deren Menge beispielsweise bei 10 kg Schwefelsäure von 1,839 sich auf 1,72 kg von 1,626 stellte; die rückständige höchst concentrirte Säure bedarf zu ihrer Verflüchtigung eine höhere als die bisherige Temperatur; der Zeitraum aber, welcher nöthig ist, um dieselbe zu erreichen, wird durch den Stillstand der Destillation bezeichnet. Man benutzt ihn, um die Vorlage durch eine andere, sorgfältig gereinigte, trockne und staubfreie unter den obigen Vorsichtsmassregeln zu ersetzen, und ist von nun an besorgt, die Feuerung so zu leiten, dass der Retortinhalt nicht in eigentliches Kochen geräth, sondern nur eine Verdunstung bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur stattfindet. Es wird dadurch das immer nicht unbedenkliche stossweise Aufkochen, wozu auch die Schwefelsäure sehr neigt, vermieden, ohne dass die Destillation gar zu sehr verzögert wird; man kann nämlich bei den angegebenen Verhältnissen recht gut 400—500 g pro Stunde übertreiben. Man pflegt das Verfahren zu unterbrechen oder richtiger die Feuerung einzustellen, wenn von 10 Th. roher Säure im Ganzen etwa 8—9 Th. übergegangen sind; da man aber den Inhalt der tief in den Sand eingebetteten Retorte nur schwierig beobachten kann, muss man im Voraus an letzterer das ungefähr überzudestillirende Volum concentrirtester Säure bezeichnen. Erst nach hinreichendem Erkalten kann man die Vorlage von der Retorte trennen, um erstere sogleich in die reinen und trocknen Standgefässe zu entleeren. Die Retorte, welche nebst der Kapelle eine weit längere Zeit zur Abkühlung bedarf, kann man erst später vorsichtig herausnehmen und ausgiessen, aber erst dann reinigen, wenn sie einige Stunden an der Luft gelegen und der darin befindliche Säurerest Feuchtigkeit angezogen hat; man hebt die einmal zur

Schwefelsäuredestillation ohne Unfall gebrauchte Retorte gern zu späteren gleichen Destillationen auf. Als einmal die Destillation bis nahe zur Trockne fortgesetzt worden war, zeigte sich ein ansehnlicher Theil der unteren Innenhälfte der Retorte mit baumartig verzweigtem Bleisulfat überzogen.

Der zweite und Haupttheil des Destillates zeigt bei richtigem Verfahren ein zwischen 1,840—1,845 schwankendes spec. Gew. Nur wenn man, etwa im Vertrauen auf die Zuverlässigkeit der von einigen Phkk. gegebenen Vorschriften, die Vorlage zu unpassender Zeit, namentlich zu früh gewechselt hat, z. B. sobald $\frac{1}{20}$ (Dan.), $\frac{1}{16}$ (Belg.I., Graec.), $\frac{1}{10}$ (Gall.), $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ (Hisp.), $\frac{1}{8}$ (Fenn. III.) von dem Gewicht der eingelegten Säure übergegangen ist, oder wenn man die Arbeit bei feuchtem Wetter, niedrigem Barometerstand oder in einem Raume vorgenommen hat, in welchem sich gleichzeitig Wasserdämpfe entwickeln, kann das spec. Gew. erheblich hinter dem obigen zurückbleiben, und ist dann das Destillat nur für solche Zwecke unmittelbar brauchbar, bei denen die Verdünnung nicht schadet.

Die Beseitigung des Arsens aus der zu destillirenden rohen Säure kann in verschiedener Weise erfolgen, z. B. durch Ausfällung der mit dem doppelten Volum Wasser verdünnten Säure mittelst Schwefelwasserstoff, statt dessen man auch auf 100 Th. Säure etwa 0,5 Th. Natriumthiosulfat oder Schwefelbaryum benutzen kann; oder man sucht das Arsen, wenn es als arsenige Säure zugegen ist, dadurch zu entfernen, dass man es durch Erhitzen der Säure mit Kochsalz, Chlorbaryum oder mit hindurchgeleitetem Chlorwasserstoffgas in das leicht flüchtige Arsenchlorür überführt und als solches durch Hitze austreibt; ist aber das Arsen als Arsensäure vorhanden, so muss diese zuvor, am einfachsten durch schweflige Säure, zu arseniger Säure reducirt werden. Die Dan. führt das Arsen durch bis nahe zum Kochen gesteigertes Erhitzen mit $\frac{1}{8}\%$ Mangansuperoxyd in Manganarseniat über, von welchem dann die Säure klar abgezogen wird; da aber das Manganarseniat in der Säure nicht ganz unlöslich ist und bei ihrer Destillation wieder eine Zersetzung erleidet, gewährt die Methode keine Sicherheit und ist gleich den übrigen für pharmaceutische Laboratorien wenig geeignet. Leichter gelingt die Entfernung der Stickstoffoxydverbindungen, die grösstentheils schon ohne Weiteres in die ersten Antheile des Destillates übergehen, oder nach der Gall., Dan. und Fenn. III. durch Zusatz von $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{4}\%$ Ammoniumsulfat, womit sie in Stickstoff und Wasser zerfallen, beseitigt werden.

Die Schwefelsäure bildet eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von ölarthiger Consistenz; sie verflüchtigt sich in der Hitze vollständig unter Bildung schwerer, ätzend-saurer Dämpfe; mit Barytsalzen giebt sie auch nach starker Verdünnung mit Wasser einen weissen, in Säuren und Alkalien unlöslichen Niederschlag; auf viele organische Stoffe wirkt sie schon in der Kälte zerstörend und verkohlend.

Ihr Gehalt an SH^2O^4 soll nach den Phkk. betragen 94—97% (Fenn., Germ.), 94,325% (77% SO^3 , Helv.), mindestens 96% (U. S.), 98% (80% SO^3 Dan., Norv., Suec.), etwa 98% (Brit.), mindestens 98% (Belg.), 99% (Russ.), 99,9—99,94% (nach der anfangs falschen, dann verbesserten Neutralisationsprobe, Gall.), 99,98% (81,54% SO^3 , Hisp.). — 1 ccm Normalkalilösung neutralisirt 0,049 g SH^2O^4 .

Die von den Phkk. geforderten spec. Gew. zeigen, weil theilweise von verschiedenen Normalpunkten ausgehend, nicht immer eine dem Gehalt entsprechend fortlaufende Ziffer; einige Phkk. begnügen sich auch,

nur das spec. Gew., nicht aber den Gehalt bestimmt zu begrenzen. Die Forderungen lauten auf 1,836—1,840 (Fenn., Germ.), 1,84 (Belg., Dan., Norv., Suec.), 1,840 (Graec., Russ.), nicht unter 1,840 (U. S.), 1,840—1,845 (Neerl.), 1,843 (Brit., Gall.), 1,845 (Austr., Helv., Hung., Rom.), 1,847 (Hisp.).

Diejenigen Phkk., welche einen 98% übersteigenden Gehalt an SH^2O^4 fordern, scheinen übersehen zu haben, dass durch Destillation (selbst von rauchender oder von, der Formel SH^2O^4 entsprechender Säure) immer nur eine Säure von etwa 98,5 oder äusserstens 98,99% gewonnen werden kann; eine Säure von 100% ist nur durch wiederholtes Umkrystallisiren etwas unter 0°, oder durch Zusatz von wasserfreier Säure oder durch Austreibung des Anhydrids aus rauchender Säure durch trockne Luft herzustellen. Solche, in der Kälte erstarrte Säure schmilzt bei +10,5°, zeigt bei 15° ein spec. Gew. von 1,8384 (gegen Wasser von +4° = 1; es findet also bei Aufnahme von wenig Wasser Verdichtung statt), fängt bei 30—40° zu rauchen an und giebt bei der Destillation zuerst gegen 3% Anhydrid ab, woraus sich der grössere Wassergehalt des Rückstandes und fernerer Destillates erklärt. — Bei ihrer sehr grossen Verwandtschaft zum Wasser sind Verdünnungen der Säure mit wässrigen oder spirituösen Flüssigkeiten immer mit Vorsicht und zwar stets, selbst bei kleinen Mengen, so zu bewirken, dass die Säure langsam in die, nach Umständen während dessen umzurührende andere Flüssigkeit eingetragen wird, niemals umgekehrt.

Behufs der Prüfung verdünnt man nach der Germ. die Säure vorsichtig mit dem 5fachen Vol. Spiritus, wodurch auch nach längerer Zeit keine (von Salzen, namentlich von Bleisulfat herrührende) Trübung stattfinden darf. Eine andere Probe verdünnt man mit dem 5fachen Vol. Wasser und setzt zu 10 ccm der erkalteten Mischung 3—4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 + 1000), die davon nicht sogleich entfärbt werden dürfen (schweflige oder salpetrige Säure). Die mit dem 20fachen Vol. Wasser verdünnte Säure darf durch Silbernitrat (Salzsäure), Schwefelwasserstoffwasser (schweflige und salpetrige Säure, Metalle), und durch Schwefelammonium nach vorheriger Uebersättigung mit Ammoniak (Metalle) keine Veränderung erleiden. Wird die unverdünnte Säure vorsichtig mit ihrem gleichen Vol. Ferrosulfatlösung (1 + 2) überschichtet, so darf an der Grenzfläche keine braune Zone (Salpetersäure) entstehen. Zur speciellen Nachweisung von Arsen sollen 2 ccm der Säure mit 10 ccm Wasser verdünnt, mit Jodlösung bis zur Gelbfärbung (vgl. S. 261) und mit Zink versetzt und dem aufsteigenden Gas ein Tropfen Silbernitratlösung (1 + 1), wie S. 261 angegeben, ausgesetzt werden, wodurch binnen 1/2 Stunde keine Veränderung erfolgen darf.

Aufbewahrung: vorsichtig, in mit Glasstöpseln luftdicht verschlossenen Flaschen.

84. Acidum sulfuricum crudum.

Acete de vitriolo Hisp., *Acide sulfurique du commerce* Gall., *Acidu sulfuricu englesu* Rom., *Acidum sulphuricum Anglicanum, crudum seu venale*; rohe, englische Schwefelsäure, Vitriolöl.

Wesentlich $\text{SH}^2\text{O}^4 = 98$ oder $\text{SO}^3, \text{HO} = 49$ mit etwas Wasser.

98 40 9

Ein Product der fabrikmässigen Oxydation des Schwefligsäureanhydrids durch Salpetersäure in Gegenwart von Wasserdampf und

atmosphärischer Luft, wobei die Salpetersäure zu Stickstoffoxyd reducirt und dieses wieder durch den Sauerstoff der Luft in höhere Oxydationsstufen verwandelt wird. Der Process wird in grossen Bleikammern ausgeführt, in welchen die Säure einen Gehalt von 60—64% an SH^2O^4 erreichen kann; dann wird diese sog. Kammersäure in Bleipfannen verdampft, bis sie 75—77% SH^2O^4 zeigt; die weitere Concentration findet in Glasretorten oder in, den gewöhnlichen Destillirblasen ähnlich geformten Gefässen aus Glas oder Platin statt. Das Product zeigt die, den verwendeten Materialien und Geräthen entsprechenden Verunreinigungen, namentlich Bleisulfat, Arsen, Stickstoffoxydverbindungen, bisweilen Selen, nach der Gall. auch Chlor- und Fluorwasserstoff, Jod, Calciumsulfat, Zinn, Platin und als Verfälschung Natriumsulfat.

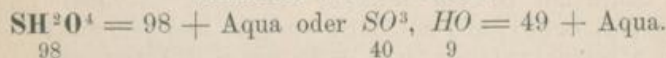
Die officinelle Säure soll klar und farblos bis bräunlich, von öltartiger Consistenz und frei von absichtlichen Verfälschungen sein, die als feuerbeständig zurückbleiben würden, wenn man die mit etwa 5 Th. Wasser verdünnte Säure nach Trennung von dem dabei sich abscheidenden Bleisulfat auf Porzellan zur Trockne verdampft. Arsenfreie Säure fordern die Austr., Belg., Helv., Hung., Rom. und Suec.; allerdings ist das nicht im strengsten Sinne zu verstehen und genügt sicherlich eine Säure, welche nach Verdünnung mit 100 Th. Wasser filtrirt, mit überschüssigem Schwefelwasserstoff keinen gelben, in Ammoniak löslichen Niederschlag giebt (Belg.).

Der Gehalt an SH^2O^4 soll betragen mindestens 91% (Fenn., Germ.), 91,9—93,1% (75—76% SO^3 , Dan., Suec.), 93—99% (Russ.), 95,23% (nach der Neutralisationsprobe, Gall.); das spec. Gew. 1,83 (Austr., Fenn., Hung., Rom.), nicht unter 1,830 (Germ.), 1,830—1,833 (Dan., Neerl., Suec.), 1,830—1,840 (Russ.), 1,835 (Helv.), 1,84 (Belg., Gall.), 1,847 (Hisp.). — 1 ccm Normalkalilösung neutralisirt 0,049 g SH^2O^4 .

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Frost geschützt, da sich, besonders aus den minder concentrirten Sorten, bei 0° krystallinisches Dihydrat, $\text{SH}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$ oder $\text{SO}(\text{OH})^4$, ausscheiden kann, das erst bei + 8,5° wieder schmilzt.

85. Acidum sulfuricum dilutum.

Acide sulfurique diluë Gall., Acidum sulphuricum purum dilutum; verdünnte Schwefelsäure.



1 Th. Acidum sulfuricum (Nr. 83) wird unter beständigem Umrühren in reines destillirtes Wasser eingetragen, von welchem zu verwenden sind 5 Th. (Austr., Belg., Germ., Graec., Helv., Hung., Neerl., Rom., Russ.), 6,1 Th. (Brit.), 7 Th. (Dan., Norv., Suec.), 8 Th. (Fenn., Hisp.), 9 Th. (Gall., U. S.). — Die Mischung muss klar und farblos, von dem chemischen Verhalten der reinen Schwefelsäure (Nr. 83) sein und ist, unter Berücksichtigung des vorschriftsmässigen Gehaltes und specifischen Gewichtes, wie diese zu prüfen.

Gehalt an SH^2O^4 9,6—10% (U. S.), nahezu 10% (Fenn., Gall.), 12,25% (10% SO^3 , Dan., Norv., Suec.), 13,65% (Brit.), 16,49% (13,46% SO^3 , Russ.). Nach der Helv. soll der Gehalt 16,41% (13,4% SO^3), nach der Austr., Hung. und Rom. 16,6% betragen; der übereinstimmenden Prüfungsmethode zufolge ist er jedoch bei allen vier auf 16,66% zu setzen.

Die Mischung der Hisp. enthält nahezu 11%, die der Belg., Germ., Graec. und Neerl. nahezu 16% SH^2O^4 . — 1 ccm Normalkalilösung neutralisirt 0,049 g SH^2O^4 .

Das spec. Gew. zeigt wie bei der concentrirten Säure einzelne kleine Abweichungen, weil es von theilweise verschiedenen Fundamentalpunkten ausgeht. Es soll betragen nahezu 1,067 (U. S.), 1,070—1,072 (Fenn.), 1,081—1,085 (Dan., Norv., Suec.), 1,094 (Brit.), 1,110—1,114 (Germ.), 1,11—1,12 (Belg.), 1,113 (Russ.), 1,113—1,117 (Neerl.), 1,117 (Austr., Helv., Hung. und Rom., welche letztere irrthümlich 1,017 angiebt), 1,125 (um etwa 0,010 zu hoch, Graec.).

Maximale Einzelgabe: 20 Tropfen (Norv.), 30 Tropfen (Dan.), 2,0 (Helv.); maximale Tagesgabe 8,0 (Helv.).

86. Acidum sulfuricum fumans.

Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl.

Wesentlich

$\text{SO}^3 + \text{SH}^2\text{O}^4$ oder $\text{SO}^3 + \text{SO}^3, \text{HO}$ in wechselnden Verhältnissen.

80 98 40 40 9

Wurde früher ausschliesslich durch trockne Destillation von entwässertem Eisenvitriol gewonnen, welcher zweckmässig durch Rösten an der Luft höher oxydirt und möglichst vollständig in basisches Ferrisulfat übergeführt ist, das in der Hitze nach der Formel $\text{Fe}^2\text{S}^2\text{O}^9 = \text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{SO}^3$ zu Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid zerfällt; das Anhydrid wird in etwas gewöhnlicher Schwefelsäure aufgefangen. — Neuerdings leitet man auch nach WINKLER englische Schwefelsäure in Dampfform über rothglühende poröse Steine, wodurch eine Zerlegung in gasförmige schweflige Säure, Sauerstoff und Wasserdampf erfolgt, absorbirt letzteren durch Schwefelsäure, lässt das übrige Gasgemenge eine Schicht rothglühenden, platinirten Asbests oder Bimsteins passiren, und das dadurch gebildete Anhydrid, SO^3 , durch concentrirte Schwefelsäure, SH^2O^4 , absorbiren. Das Product ist fast reine Di- oder Pyroschwefelsäure, $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7 = \text{SO}^3 + \text{SH}^2\text{O}^4$, welche leicht in festem Zustande gewonnen werden kann, da sie erst bei mittlerer Temperatur, nach mehrmaligem Umkrystallisiren erst bei 35° schmilzt.

Die noch in die Dan., Germ. I. und Graec. als officinell aufgenommene rauchende Schwefelsäure ist eine klare, bräunliche Flüssigkeit von öltartiger Consistenz; sie stösst an der Luft weissliche erstickende Dämpfe aus, wirkt höchst ätzend und giebt, in Wasser gegossen, unter Zischen und heftiger Erhitzung ein Gemisch von den Eigenschaften der verdünnten Schwefelsäure. Ihr spec. Gew. ist von dem Gehalt an Anhydrid abhängig, mit welchem es steigt und fällt; es soll nach der Dan. 1,860—1,880, nach der Germ. I. 1,860—1,900, nach der Graec. 1,900 betragen; meist liegt es bei gutem, nach alter Weise bereitetem Nordhäuser Vitriolöl zwischen 1,86—1,87. Nach einer von WINKLER gegebenen Tabelle geht das spec. Gew. bei 20° von 1,835 mit 75,31% SO^3 bis 1,965 mit 88,92% SO^3 ; Säure von 1,860 enthält 81,84%, von 1,870, 1,880, 1,890, 1,900 enthält bezw. 82,41, 82,81, 83,13, 83,48% SO^3 u. s. w. — 1 ccm Normalkalilösung neutralisirt 0,040 g SO^3 .

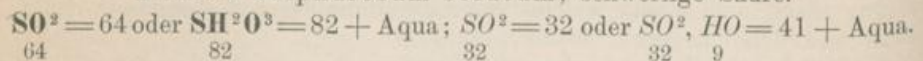
Die Verunreinigungen der rohen, sog. englischen Schwefelsäure (Nr. 84) finden sich häufig auch in der rauchenden Säure, zu deren Darstellung jene mit verwendet zu werden pflegt. Etwaige Verfälschungen

durch Sulfate würden sich durch einen feuerbeständigen, 0,5–1% übersteigenden Rückstand beim Verdampfen ergeben.

Aufbewahrung: vorsichtig, unter luftdichtem Verschluss mit Glas-, Porzellan- oder Thonstöpfeln, vor Frost geschützt, um ein krystallinisches Erstarren zu vermeiden, das schon bei etwas über 0° eintreten kann.

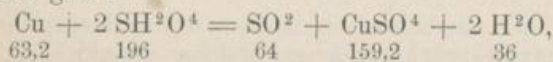
87. Acidum sulfurosum.

Acidum sulphurosum solutum; schweflige Säure.



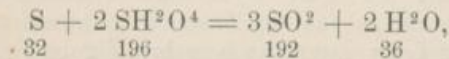
Gasförmig entwickelte schweflige Säure (Anhydrid) wird in Wasser, oder nach der Helv. auch, soweit dessen Gegenwart zulässig ist, in Glycerin von 1,22 aufgefangen, welches letztere $\frac{1}{6}$ – $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes SO^2 aufzunehmen vermag und damit eine ziemlich haltbare Lösung bildet, die bei Bedarf mit Wasser angemessen zu verdünnen ist. — Man pflegt das Gas aus englischer Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kupferspänen, Schwefel oder Holzkohle zu entwickeln.

Theoretisch geben



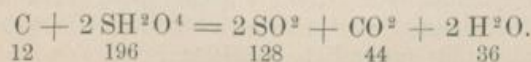
man müsste also auf **1 Th.** metallisches Kupfer **3,1 Th.** Schwefelsäure von der Formel SH^2O^4 verwenden. In der Praxis geht die im Sandbade aus Kolben oder Retorte vorzunehmende Entwicklung bei mässigem Feuer gut und regelmässig von statten, verlangsamt sich später jedoch in auffälliger Weise, ohne dass es gelingt, den Process völlig zu Ende zu führen, was auch durch anfänglichen geringen Wasserzusatz nicht erreicht wird. Vermehrung und Verkleinerung der Kupferspäne erleichtert die Entwicklung durch Vermehrung der Berührungspunkte beider Agentien, und wirkt der Verflüchtigung unzersetzter Schwefelsäure entgegen.

Schwefel und Schwefelsäure wirken auf einander in der Hitze nach der Formel



so dass **1 Th.** Schwefel **6,125 Th.** Schwefelsäure zerlegt. Die Operation wird besser in einer weithalsigen Retorte mit vorgelegtem tubulirtem Kolben, als in einem Kolben mit Helm oder Röhrenleitung vorgenommen, um einer etwaigen Verstopfung der näher gelegenen Leitungsröhren durch aufsublimirenden Schwefel vorzubeugen. Zur Ausführung ist eine verhältnissmässig starke und nachhaltige Feuerung, für 3 kg Schwefelsäure nahezu 24 Stunden, erforderlich.

Kohle ist in Form grob gepulverter Holzkohle zu verwenden, wovon man **1 Th.** mit **4–6 Th.** (**7 Th.** U. S., **7,372 Th.** Brit.) Schwefelsäure übergiesst, die Erhitzung aber nicht eher beginnt, als bis eine vollständige und gleichmässige Durchdringung stattgefunden hat. Reiner Kohlenstoff könnte der Theorie nach sein $16\frac{1}{3}$ faches Gewicht SH^2O^4 zerlegen, denn



Diese Methode erfordert weit weniger Feuerung als die andern beiden; die Zersetzung ist aber auch keine vollständige und der Gehalt des Productes an Kohlensäure erschwert die Absorption, falls sie nicht unter

Druck vorgenommen wird. Von 4 kg Schwefelsäure waren nach 20stündiger Erhitzung mit überschüssiger Kohle noch 2 kg unzersetzt, die Gasentwicklung aber bei gleichmässiger Feuerung fast völlig beendet.

In allen Fällen ist das entwickelte Gas durch eine Waschflasche mit etwas Wasser und erst von da in die Absorptionsgefässe zu leiten, deren nach Fig. 19, S. 35 mehrere mit einander verbunden sind. Unter dem in dieser Weise ausgeübten geringen Drucke erfolgt die Absorption schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne besondere Kühlung so vollständig, dass in dem Raume selbst dann durch den Geruch keine schweflige Säure wahrnehmbar wird, wenn dieselbe von nicht oder wenig absorbirbarer Luft und Kohlensäure begleitet ist.

Bei 15° nimmt unter gewöhnlichem Druck **1 Vol. Wasser 43,5 Vol. 1 Vol. Alkohol 115,8 Vol. SO²** auf. Die erstgedachte wässrige Lösung enthält 9,54% SO² und ist von 1,046 spec. Gewicht. — Die wässrige Lösung ist klar, farblos, von dem Geruch des brennenden Schwefels und von saurem Geschmack; sie röthet Lackmuspapier im ersten Augenblick, entfärbt es aber gleich darauf, ist in der Wärme ohne Rückstand flüchtig, giebt mit Barytlösungen erst nach Zusatz von Chlorwasser einen Niederschlag von Baryumsulfat und entwickelt mit Zink und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure vermöge des freiwerdenden Wasserstoffs, Schwefelwasserstoffgas: $\text{SO}^2 + 6 \text{H} = \text{H}^2\text{S} + 2 \text{H}^2\text{O}$. Sie muss vollständig flüchtig sein und darf nur Spuren von Schwefelsäure enthalten.

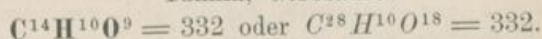
Der Gehalt an SO² soll nach der preussischen Arzneitaxe 10%, nach der Helv. etwa 9%, nach der Brit. 5%, nach der U. S. etwa 3,5% betragen; das spec. Gew. giebt die Helv. auf 1,04, die Brit. auf 1,025, die U. S. auf 1,022—1,023 an, welche letzteren Angaben auf 1,021 und 1,015 zu reduciren sein dürften.

Zur Bestimmung des Gehaltes verdünnt man eine genau gewogene Menge von einigen Grammen mit frisch ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser bis auf einen muthmasslichen Gehalt von etwa 0,15%, setzt ein wenig Stärkelösung zu und titirt mit $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, bis ein Tropfen derselben eine dauernd blaue Färbung erzeugt. **1 ccm** der genannten Lösung ist mit **0,0032 g SO²** oder **0,0041 g SH²O³** gleichwerthig, also bedürfen **1,6 g** der 10%igen, **1,777 g** der 9%igen, **3,2 g** der 5%igen, **4,57 g** der 3,5%igen Säure SO² je **50 ccm** $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung, bevor ein weiterer Tropfen derselben dauernde Bläuung bewirkt.

Aufbewahrung: in fest und luftdicht verschlossenen, womöglich liegenden oder umgestürzten Gefässen, im Dunkeln und Kühlen.

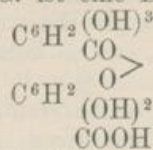
88. Acidum tannicum.

Acido tánico Hisp., *Acidum gallotannicum* Dan., *Tannin officinal* Gall., Tannin, Gerbsäure.



Die G. findet sich in grosser Menge in den Galläpfeln. Zu ihrer Darstellung werden gepulverte türkische oder chinesische Galläpfel durch Maceration oder Verdrängung mit geeigneten Lösungsmitteln ausgezogen. Als solche benutzt man schwächeren Aether, der noch einen 8—10% betragenden Rückhalt an Spiritus und Wasser (Brit., Graec., Hisp.) besitzt, oder stärkeren Aether unter Zusatz von Spiritus (Austr., Bor. VII., Dan., Hung.), oder von Spiritus und Wasser (Gall.). Die Austr., Bor. VII., Dan. und Hung. benutzen eine Mischung von 4 Aether

und 1 Spiritus, die Gall. eine Mischung von 60 Aether, 3 Spiritus und 1 Wasser. Die Austr., Bor. VII., Brit., Dan., Hung. lassen die G. durch Maceration, die Gall. und Hisp. durch Verdrängung ausziehen. Die durch Deplacirung mit Aether, dem $\frac{1}{4}$ Spiritus zugesetzt ist, oder durch zweimalige Maceration von 2 Th. Galläpfelpulver mit je 3 Th. Aether und $\frac{3}{4}$ Th. Weingeist und schliessliches Auspressen erhaltenen Auszüge werden filtrirt und mit dem dritten Theil ihres Volumens Wasser geschüttelt. Die über der wässrigen Tanninlösung befindliche ätherische Schicht, welche kleine Mengen von Gerb-, Gallus- und Ellagsäure, Fett, Harz und Gerbstoff enthält, wird entfernt, und nochmals mit Wasser geschüttelt; die vereinigten wässrigen Flüssigkeiten werden zunächst durch Erwärmen von den kleinen Mengen des darin enthaltenen Aethers und Spiritus, welche noch fremde, in Wasser nicht klar lösliche Stoffe in Lösung enthalten, befreit, darauf filtrirt und zur Trockne verdampft. Bei sehr concentrirten Tanninlösungen kommt es bisweilen vor, dass sich nicht zwei, sondern drei scharf geschiedene Schichten bilden; man muss in diesem Falle noch etwas weingeisthaltigen Aether zusetzen, um die Trennung in nur zwei Schichten zu bewirken. Das Eintrocknen der wässrigen Lösung geschieht im warmen Ofen oder unter Umrühren im Wasserbade, am besten im Vacuum, da das Eindampfen der Gerbsäurelösung an der Luft stets eine gelbe bis bräunlichgelbe Säure hinterlässt. Man kann die syrupdicke Gerbsäurelösung auch auf Glasplatten ausstreichen, und so durch Eintrocknen das Tannin in glänzenden, scheinbar krystallinischen Schüppchen erhalten. — Die G. ist eine Digallussäure



sie geht beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien in Gallussäure über, ohne dass Zucker auftritt: $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^5$, wie sie aus der Gallussäure beim Erhitzen mit Phosphorchlorid oder verdünnter Arsensäure entsteht.

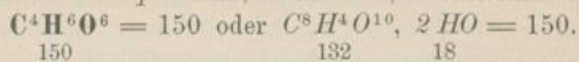
Weisses oder gelblich weisses, amorphes Pulver, oder lockere, schwammige, gelbliche, glänzende Massen. Das Tannin ist in Wasser klar löslich und giebt mit 1 Th. Wasser und 2 Th. Spiritus eine klare Lösung, welche eigenartig, aber nicht nach Aether riecht, zusammenziehenden Geschmack und saure Reaction besitzt; ist auch löslich in wasser- oder weingeisthaltigem Aether, auch in 8 Th. Glycerin, nicht in Chloroform und absolutem Aether. Schwefelsäure und Kochsalz scheiden die G. aus der wässrigen Lösung (1 + 4) ab, Eisenchlorid bildet einen blauschwarzen, auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindenden Niederschlag, Eiweiss-, Alkaloïdsalz- und Leimlösungen werden durch G. gefällt.

Die Reinheit der Gerbsäure ergibt sich aus der weissen oder gelblichweissen Farbe; ein Stich ins Graue, von Eisen oder sonstigen Ungehörigkeiten herrührend, veranlasst abnorm gefärbte Lösungen; aus der klaren Löslichkeit in Wasser (1 + 5) und daraus, dass sich die wässrige Lösung mit dem gleichen Volumen Spiritus ohne Trübung oder Fällung mischt und diese spirituöse Lösung auch beim Vermischen mit dem halben Volumen Aether klar bleibt, was bei Gegenwart von Salzen, Dextrin, Zucker u. dgl. nicht der Fall ist. Beim Verbrennen auf dem Platinblech bleibt stets ein geringer Rückstand, welchen die Dan., Suec. und Norv. zugestehen, die Austr., Brit., Hung., Neerl., Hisp., Rom. und U. S. nicht

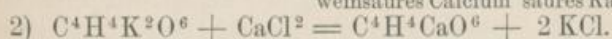
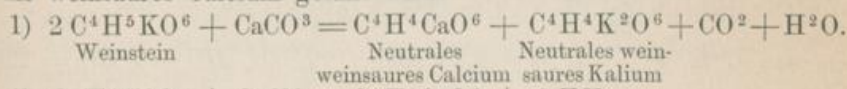
gestatten, und die Germ. dahin begrenzt, dass er, von 1 g Tannin herührend, nicht wägbar (?) sein soll. Die durchschnittliche Aschenmenge beträgt nur 0,1%.

89. Acidum tartaricum.

Acide tartrique Gall., Weinsäure, Weinsteinsäure.



Die W. findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, namentlich im Saft der Weintrauben, gewöhnlich als saures Kaliumsalz oder Kalksalz. Die Darstellung geschieht ausschliesslich in Fabriken und kommt im pharmaceutischen Laboratorium nicht mehr vor; Vorschriften zu derselben geben nur noch die Brit., Graec. und Hisp. Weinstein wird mit Wasser und kohlen-saurem Kalk gekocht, dadurch fällt die Hälfte der Weinsäure als neutrales Kalksalz nieder, während die andere Hälfte als neutrales Kaliumsalz in Lösung geht, woraus sie dann durch Chlorcalcium gleichfalls als weinsaures Calcium gefällt wird:



Der weinsäure Kalk wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die vom Gyps abfiltrirte Lösung bei nicht zu hoher Temperatur zur Krystallisation eingedampft. Durch Entfärben mit Thierkohle werden die Krystalle gereinigt und durch Umkrystallisiren von der anhaftenden Schwefelsäure befreit.

Die W. ist eine zweibasische, vieratomige Säure, eine Dioxybernsteinsäure, welche die Constitutionsformel $C^2H^2(OH)^2 < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array}$ besitzt.

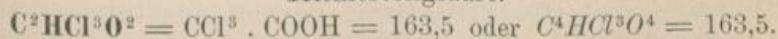
Grosse, farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle, oft zu Krusten zusammengewachsen, geruchlos, von rein und stark saurem Geschmacke, luftbeständig und nur bei Gehalt an Schwefelsäure hygroskopisch, beim Erhitzen unter Verkohlung den Geruch nach brennendem Zucker entwickelnd und endlich nur eine sehr geringe Spur (0,05% U. S.) Asche hinterlassend. Löslich in 0,8 Th. Wasser und in 2,5 Th. Spiritus.

Die wässrige Lösung giebt mit Kaliumacetatlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag von Weinstein; mit überschüssigem Kalkwasser einen flockigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher sich in Chlorammonium und in kalter Natronlauge löst.

Prüfung. Auf Oxalsäure, Schwefelsäure und Kalk in der wässrigen Lösung (1 + 9) durch Zusatz von Calciumsulfatlösung, Baryumnitrat- und Ammonoxalatlösung. Zum Nachweise von Blei lässt die Germ. die gepulverte Säure mit Schwefelwasserstoff übergiessen; empfindlicher ist die Prüfung der mit Ammoniak nahezu neutralisirten Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser.

90. Acidum trichloroaceticum.

Trichloressigsäure.



Die T. wird durch Oxydation des Chlorals oder Choralhydrats mit rauchender Salpetersäure und darauf folgende Destillation dar-

gestellt. Das über 90° Uebergehende ist reine Trichloressigsäure ($\text{Cl}^3\text{CHO} + \text{O} = \text{Cl}^3 \cdot \text{COOH}$).

Farblose, rhomboëdrische, an der Luft zerfliessliche Blättchen oder Tafeln von schwachem stechendem Geruche, stark saurer Reaction und ätzender Wirkung.

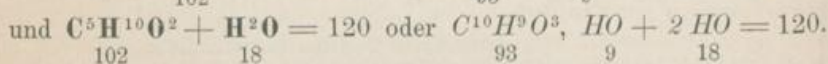
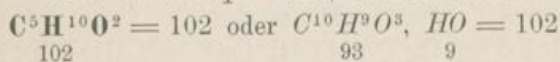
Sie schmelzen bei 52° und sieden bei 195°, verflüchtigen sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, sind in Wasser, Spiritus und Aether leicht löslich. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt die T. in kohlen-saures Salz und in zu Boden sinkendes Chloroform.

Prüfung auf Salzsäure in der mit Salpetersäure angesäuerten wässrigen Lösung; es darf nur eine leichte Trübung entstehen.

Aufbewahrung: vorsichtig, fest verschlossen!

91. Acidum valerianicum.

Acide valérianique Gall., Baldriansäure.



Die Baldriansäure soll nach mehreren Phkk. (Belg., Gall., Hisp., Neerl.) aus der Baldrianwurzel dargestellt werden, während sich andere (Germ. I., Russ.) über ihre Herkunft gar nicht äussern und die Brit. sie zur Herstellung ihres Natriumsalzes auf künstlichem Wege, aus Kartoffel-fuselöl, bereiten lässt.

Die Belg. und Neerl. enthalten keine Vorschrift über die Darstellungsmethode. Die Hisp. macerirt **1 Th.** der getrockneten und zerstoßenen Wurzel 3 Tage lang mit **5 Th.** Wasser, destillirt **3 Th.** ab, übergiesst den Rückstand mit **3 Th.** frischen Wassers, zieht wiederum **3 Th.** Destillat ab und wiederholt dieses Verfahren noch fünfmal. Das Destillat enthält neben freier Baldriansäure ein zusammengesetztes ätherisches Oel, welches man für sich als Baldrianöl verwerthen kann; da aber der sauerstoffhaltige Theil dieses Oeles durch Oxydation neben anderen Producten auch Baldriansäure liefert, sucht, mit keinesweges unbestrittenem Erfolge, die Gall. nach LEFORT diese Oxydation gleich bei der Destillation herbeizuführen. Sie löst zu diesem Zweck **600 g** Kaliumbichromat in **10 l** Wasser, setzt **1 kg** Schwefelsäure von 1,843, darauf noch **40 l** Wasser und **10 kg** zerkleinerte Baldrianwurzel zu, digerirt 24 Stunden, destillirt $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeit ab, giesst das Destillat, welches noch unoxydirtes Oel enthält, in die Blase zurück und destillirt weiter, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigt. — Die nach der einen oder andern Art gewonnenen Destillate werden nun mit Natriumcarbonat neutralisirt oder schwach alkalisch gemacht und nach der Gall. zur Syrupconsistenz, nach der Hisp. zur Trockne verdampft, der Rückstand, nach der Hisp. unter Abkühlung des Gefässes durch kaltes Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 1 Hisp.) in der nöthigen Menge oder in sehr geringem Ueberschuss zersetzt und der Ruhe überlassen. Nachdem sich die Baldriansäure auf der Oberfläche ölig abgeschieden hat, wird sie abgehoben (nach der Hisp. die Natriumsulfatkrystalle noch mit ein wenig Wasser nachgespült) und für sich aus einer Glasretorte rectificirt. Das Product der Hisp. scheidet sich dabei, des Nachspülwassers wegen, in einen öligen

und einen wässrigen Theil, nämlich in Baldriansäure und eine gesättigte wässrige Lösung derselben, die getrennt aufgehoben werden und beide zur Darstellung baldriansaurer Salze dienen können. — Das Präparat der Gall., dem sie die Formel $C^5H^{10}O^2 = 102$ giebt, soll farblos, ölarzig, von eigenthümlichem unangenehmem Geruch, in **30 Th.** Wasser von 20° , in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich sein, ein spec. Gew. von 0,955 bei 0° und einen Siedepunkt von 175° besitzen. Da aber die Vorschrift der Gall. nur die wasserhaltige Säure $C^5H^{10}O^2 + H^2O = 120$ zu liefern vermag, so sind ihre auf wasserfreie Säure passenden Forderungen unberechtigt. — Die *Hisp.* giebt die Eigenschaften ihres Präparates nicht an.

Die *Brit.* verdünnt **12 Unzen** Schwefelsäure von 1,843 mit **10 Unzen** Wasser, lässt erkalten, löst **9 Unzen** Kaliumbichromat in **70 Unzen** heissen Wassers, mischt nach dem Erkalten beide Flüssigkeiten, und setzt ihnen in einer Retorte **4 Fluidunzen** (= 3,272 Unzen) Amylalkohol von 0,818 spec. Gew. und etwa 125° Siedepunkt unter bisweiligem lebhaftem Schütteln zu, bis die Temperatur des Gemenges auf ungefähr 90° F. ($32,2^\circ$ C.) gefallen ist. Dann wird eine Vorlage angefügt und destillirt, bis etwa **80 Fluidunzen** übergegangen sind. Das Destillat wird mit Natronlauge genau neutralisirt, die dabei etwa an der Oberfläche sich abscheidende ölige Flüssigkeit (Isovaleriansäure — Isoamyläther) entfernt, das Uebrige zur Trockne verdampft, der Rückstand unter vorsichtiger Steigerung der Hitze zum Schmelzen gebracht, und nach dem Erkalten als Natriumvalerianat, $NaC^5H^9O^2$, in fest verschlossenen Gefässen aufbewahrt. — Die Eigenschaften der freien Säure sind nicht angegeben. — Ueber die Reinigung des Fuselöls zu diesem Zweck vgl. Alcohol amylicus (Nr. 113). — Den sauren Rückstand kann man, falls er noch Chromat enthält, durch schweflige Säure reduciren, sonst unmittelbar in verdünnter kochender Lösung mit Kaliumcarbonat in geringem Ueberschuss behandeln, um in dieser Weise Chromoxyd und Kaliumsulfat als Nebenproducte zu gewinnen.

Ein anderes, von uns vielfach in grösserem Massstabe erprobtes Verhältniss ist: langsam, unter äusserer Abkühlung vorzunehmende Mischung von **1 Th.** reinem Fuselöl mit **4 Th.** Schwefelsäure, SH^2O^4 , Eintragen des erkalteten Gemisches in sehr kleinen Portionen in eine Retorte, welche **5 Th.** Kaliumbichromat in ganzen Stücken und **4 Th.** Wasser enthält, Abdestilliren von **4 Th.** Flüssigkeit bei gelindem Feuer, Zusatz einer noch warmen Mischung aus **4 Th.** Schwefelsäure und **6 Th.** Wasser zum Rückstande und Abdestilliren von noch **6 Th.**, wonach die Destillate wie vorstehend behandelt werden.

Die wässrigen Flüssigkeiten, aus denen sich die ölige Baldriansäure abgeschieden hat, enthalten neben einigen Procenten Baldriansäure noch kleine Mengen verschiedener Nebenproducte, namentlich Essigsäure. Falls das vorhandene Quantum es lohnt, kann man solche wässrige Lösung wieder wie zuvor mit Natron neutralisiren, eindampfen und den Rückstand durch Schwefelsäure zerlegen, um Baldriansäure in Substanz zu gewinnen. Andernfalls kann man sie mit Natriumcarbonat genau neutralisiren, die filtrirte Lösung durch Zinkvitriol fällen, den breiartigen Niederschlag von Zinkvalerianat auspressen, was nach Anrühren des Rückstandes mit wenig Wasser zu wiederholen ist, und schliesslich aus Spiritus von etwa 0,9 spec. Gew. umkrystallisiren. Da Natriumcarbonat und Zinkvitriol im krystallisirten Zustande ein fast genau gleiches Mole-

kulargewicht besitzen, verwendet man zur Fällung genau ebenso viel von dem Zinksalz, als von dem Natriumcarbonat zur Neutralisation erforderlich war; die Essigsäure geht in den Niederschlag nicht über.

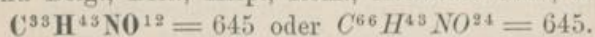
Zur Darstellung der wasserfreien Baldriansäure, $C^5H^{10}O^2$, muss deren Hydrat durch Chlorcalcium entwässert und hiernach nochmals für sich destillirt werden, wobei als völlig rein im strengeren Sinne nur die zwischen $174-176^\circ$ übergehenden Antheile zu betrachten sind.

Die vollständige Identität der aus Baldrianwurzel mit der aus Amylalkohol gewonnenen Baldriansäure ist noch nicht zweifellos sicher gestellt; man hat sich daher im speciellen Fall darin wie in der Wahl zwischen der wasserfreien und der hydratischen Säure nach den Anforderungen der Landespharmakopöe zu richten, im Zweifelsfall aber sich um so mehr für die natürliche Säure aus Baldrianwurzel zu entscheiden, als zur Darstellung der künstlichen ausser Fuselöl eine grosse Anzahl anderer organischer Stoffe dienen können, deren Endproducte nur theilweise hinlänglich bekannt sind.

Abgesehen von der schon oben erwähnten Herkunft beschränken sich die Forderungen der Phkk. im Wesentlichen auf Feststellung der Löslichkeit in Wasser, das spec. Gew. und die Abwesenheit fremder Säuren, namentlich Salz-, Schwefel- und Essigsäure (auch Buttersäure und Spiritus, Russ.). Die Gall. verlangt, im Widerspruch zu ihrer Darstellungsmethode, die wasserfreie Säure, die Germ. I. ausdrücklich das Hydrat $C^5H^{10}O^2 + H^2O$. 1 Th. der officinellen Säure soll sich lösen: knapp in 25 Th. Wasser (Germ. I.), knapp in 26 Th. (Neerl.), in 27 Th. (Russ.), in 30 Th. (Belg.), in 30 Th. von 20° (Gall.). Das spec. Gew. soll betragen 0,937 (Neerl.), 0,940—0,950 (Germ. I.), 0,950 (Belg.), 0,950—0,960 (Russ.), 0,955 bei 0° (Gall.). Die Löslichkeit in Wasser ist insofern von Bedeutung, als sie durch die häufigen Begleiter der Baldriansäure, nämlich durch Wasser, Ameisen-, Butter- und Essigsäure erhöht wird; Capronsäure vermindert sie. — Im Uebrigen muss die Säure klar und farblos, in der Wärme vollständig flüchtig, von durchdringend baldrianartigem Geruch, saurer Reaction, mit Spiritus und Aether mischbar und in Ammoniak sehr leicht löslich sein. Mit Ammoniak genau neutralisirt und dann mit verdünntem Eisenchlorid ausgefällt, darf die über dem rothbraunen, harzartigen Niederschlage sich sammelnde oder davon abfiltrirte Flüssigkeit keine rothe Färbung zeigen (Ameisen- oder Essigsäure). Die wässrige Lösung der Säure darf weder durch Silber- noch Baryumnitrat getrübt werden (Salz- und Schwefelsäure).

92. Aconitinum.

Aconitina Belg., Brit., Hisp., Rom., *Aconitine* Gall., Aconitin.



Eine in dem Genus *Aconitum* vorkommende, äusserst giftige Pflanzenbasis, welche jetzt hauptsächlich, nach der Belg., Brit., Gall., Hisp. und Russ. ausschliesslich aus den Knollen von *Aconitum Napellus* L. hergestellt wird. Die leichte Veränderlichkeit des Aconitins unter Einfluss der Wärme und stärkerer, früher vielfach angewandter Agentien, wie Schwefelsäure, Kali und Ammoniak, sowie die Schwierigkeit der Entfernung aller das Aconitin in der Pflanze begleitenden und verunreinigenden Stoffe ist der hauptsächlichste Grund der ungemein verschieden starken Wirkung, welche die unter dem gleichen Namen verwendeten Präparate

wiederholt unter den bedauerlichsten Folgen geäußert haben. Während von den reinsten und zugleich giftigsten Aconitinsorten schon $\frac{1}{4}$ mg heftig einwirken, $\frac{1}{2}$ mg Vergiftungserscheinungen, eine Gabe von 3 mg sogar den Tod eines Erwachsenen binnen wenig Stunden herbeiführen kann, giebt es andere Sorten von 2, 8, 20, 70, selbst 240fach geringerer Wirkung. Da es aber bis jetzt an chemischen Mitteln fehlt, die Wirksamkeit eines Aconitins mit Sicherheit festzustellen, dieselbe vielmehr nur auf physiologischem Wege annähernd und nicht ohne grosse Sachkenntniß und Schwierigkeiten zu ermitteln ist, haben einige neuere Phkk. (Germ. II., U. S.) das bisher auch nach ihnen officinelle, gefährliche Mittel nicht wieder aufgenommen, um es wo möglich mit der Zeit ganz aus dem Arzneischatz zu verbannen.

Nach den von den Phkk. aufgenommenen Darstellungsmethoden, Eigenschaften und Maximaldosen kann man 3 Sorten von Aconitin unterscheiden, nämlich

das von der Austr. und Hung. als **Aconitinum germanicum** bezeichnete, von MERCK nach GEIGER und HESSE, d. h. aus getrockneten Blättern hergestellte, welches offenbar auch die Rom. verlangt, und für welches die maximale Einzelgabe nach der Austr. und Hung. 0,007, nach der Rom. 0,005, die maximale Tagesgabe nach der Austr. und Hung. 0,04, nach der Rom. 0,03 beträgt;

das nach der Belg. und Brit. aus den Knollen unter Mitwirkung von Hitze, Schwefelsäure und Ammoniak bereitete, daher mehr oder minder zersetzte Präparat, mit welchem auch das „deutsche Aconitin“ der Russ., sowie die von der Germ. I., Helv. und Neerl. geforderten käuflichen Präparate die meiste Uebereinstimmung zeigen; die maximale Einzelgabe dafür beträgt nach dem Supplement der Helv. 0,001, nach der Belg., Germ. I., Neerl. und Russ. 0,004, die maximale Tagesgabe nach dem Supplement der Helv. 0,005, nach der Belg., Germ. I. und Russ. 0,030, nach der Neerl. 0,032 (ursprünglich setzte die Helv. II. die Maximaldosen auf 0,007 und 0,030, hatte dabei aber wohl das Präparat nach GEIGER und HESSE im Sinn);

das nach der Gall. und Hisp. aus den Knollen nach der Methode von DUQUESNEL mit Hilfe von Weinsteinssäure (von welcher beiläufig die Hisp. irrtümlich 300 Th. an Stelle von 10 Th. vorschreibt) und Natriumbicarbonat dargestellte krystallisirte Aconitin, dessen von beiden Phkk. nicht vorgeschriebene Maximalgaben auf $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{4}$ mg zu beschränken sein dürften.

Was die Handelssorten betrifft, auf welche der Apotheker doch vorzugsweise angewiesen ist, so kann das aus Knollen hergestellte „deutsche Aconitin“ als verhältnissmässig ungefährlich nicht mehr gelten, seit die GEHE'sche Fabrik in Dresden ein wengleich amorphes Aconitin herstellt, welches das krystallisirte von DUQUESNEL an Giftigkeit noch weit übertrifft. Auch das MERCK'sche Aconitin ist zur Zeit viel stärker als noch i. J. 1881, und das englische von MORSON bedeutend wirksamer als vor 10–20 Jahren. An Reinheit und Stärke scheinen die krystallisirten Aconitine von DUQUESNEL und von GEHE jetzt obenan zu stehen, und die Präparate von PETIT und MERCK sich anzuschliessen; schwächer ist das Aconitin von HOTTOT, nach dessen Verfahren die Belg.

arbeitet, am schwächsten jedenfalls das nach GEIGER und HESSE aus den Blättern gewonnene, obgleich auch diese bei Beobachtung aller Cautelen ein äusserst giftiges Alkaloid zu liefern vermögen.

Keineswegs können diese verschiedenen Sorten als chemisch identisch gelten; auch geben sie unter dem Einflusse starker Säuren und Alkalien verschiedene Spaltungsproducte, indem nach WRIGHT und LUFF das Aconitin in Benzoësäure und Aconin, das Pseudoaconitin (aus *Aconitum ferox*, dessen Benutzung übrigens die Fabrik von MORSON in Abrede stellt) in Veratrumsäure und Pseudoaconitin zerfällt, wonach auch MANDELIN eine Unterscheidung in Benzoylaconin und Veratroylaconin vorschlägt. — Physiologisch unterscheiden sie sich nicht nur durch die Wirkung, sondern auch durch den, allerdings nur mit äusserster Vorsicht zu prüfenden Geschmack. Während bei den einen der letztere vorherrschend und intensiv bitter ist, zeichnet die giftigeren Sorten eine eigenthümliche Schärfe aus, welche an die der *Radix Pyrethri* erinnert, so dass schon $\frac{1}{50}$ mg für die Dauer mehrerer Stunden Stechen und Kriebeln auf der Zunge hervorbringt. TH. HUSEMANN schlägt deshalb vor, die einen in Bezug auf ihre Bitterkeit Aconipikrin, die anderen ihrer hervorragenden Giftigkeit wegen Aconitoxin zu nennen. Für jetzt und so lange nicht die durchweg krystallinische Herstellung gelingt, wird man die meisten Sorten als Gemenge zu betrachten haben, in denen je nach der grösseren oder geringeren Vollkommenheit des Verfahrens, vielleicht auch nach Abstammung und Vaterland der Pflanze, bald der eine, bald der andere Hauptstoff vorherrscht und von mehr oder weniger fremden Körpern begleitet ist. Dass durch Beseitigung dieser letzteren die Wirkung eines gegebenen Aconitins sehr erheblich gesteigert werden kann, hat MADSEN nachgewiesen.

Zur Darstellung des krystallisirten Aconitins giebt die folgende Vorschrift: **1000 g Tubera Aconiti Napelli siccata, gr. m. pulv.** werden mit **3000 g Spiritus** von 0,8339, worin **10 g Acidum tartaricum** (300 g! *Hisp.*) gelöst sind, erschöpft, der Rückstand ausgepresst und von den filtrirten Flüssigkeiten der Spiritus bei gelinder Wärme und unter Abschluss der Luft abdestillirt. Der von allem Spiritus befreite Rückstand wird in Wasser aufgenommen, welches die fetten und harzigen Stoffe ungelöst lässt, die filtrirte Lösung aber mit Aether geschüttelt, welcher gewisse Farbstoffe aufnimmt. Die ätherische Lösung wird durch Dekantation entfernt, die wässrige mit Natriumbicarbonat versetzt, so lange dasselbe Aufbrausen verursacht, und nun zur Lösung des dadurch in Freiheit gesetzten Aconitins mit einer neuen Menge Aether durchgeschüttelt. Die hierdurch gewonnene ätherische Alkaloidlösung lässt man an der Luft verdunsten, und reinigt das abgeschiedene Product, indem man es in mit Weinsteinensäure angesäuertem Wasser aufnimmt, die saure Lösung durch Ausschütteln mit Aether vom Farbstoff befreit, dann wiederum mit Natriumbicarbonat fällt und dem Gemenge abermals durch Ausschütteln mit Aether das freie Aconitin entzieht. Diese letzte ätherische Lösung endlich versetzt man mit ihrem gleichen Volum Petroleumbenzin und gewinnt durch langsame Verdunstung das krystallisirte Aconitin. — Ganz ähnlich lautet die Vorschrift der *Hisp.*, in welche sich jedoch einige Ungenauigkeiten eingeschlichen haben. — Das Product bildet farblose und wasserfreie rhomboïdale Tafeln, die bei 183° schmelzen, sich sehr wenig in kaltem Wasser, Glycerin und Petroleumbenzin, dagegen in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und be-

sonders in Chloroform lösen; es schmeckt bitter und erzeugt auf der Zunge eine eigenthümliche, entschieden prickelnde oder stechende Empfindung (*picotement*).

Die Angaben der übrigen Phkk. bezüglich der Eigenschaften des Aconitins stimmen vielfach überein, zeigen aber auch manche auffällige Widersprüche. Es ist danach ein weisses, nach der Belg. und Russ. ausdrücklich amorphes, nach der Brit. gewöhnlich amorphes Pulver von alkalischer Reaction, bei 80° (Austr., Hung., Rom.), bei 120° (Helv., Russ.) ohne Gewichtsverlust schmelzend. Geschmack bitter (Helv.), sehr bitter (Neerl.), bitter und scharf (Belg., Russ.) und dann im Schlunde kratzend (Germ. I.), sehr bitter, dann scharf und brennend (Austr., Hung., Rom.). Beim Einreiben erzeugt es auf der Haut eine prickelnde Empfindung, welcher eine nachhaltige Empfindungslosigkeit (*numbness*) folgt (Brit.). Es löst sich sehr wenig, nach der Brit. in 150 Th. kaltem Wasser, dagegen in 50 Th. (Austr., Brit., Germ. I., Hung., Rom.), in 60–80 Th. (Russ.) heissem Wasser, in welchem es zu harzartigen Klümpchen zusammenballt (Austr., Germ. I., Helv., Hung., Rom., Russ.). In Spiritus, Aether und Chloroform ist es leicht löslich; durch Verdunsten dieser Lösungen ist es nach der Helv. nicht krystallinisch zu erhalten. Aus seinen Lösungen in verdünnten Säuren wird es durch kaustische Alkalien, nicht aber durch Ammoniumcarbonat oder Kalium- und Natriumbicarbonat (Brit.), weder durch Kaliumbicarbonat noch Platinchlorid, jedoch mit weisser Farbe durch Ammoniak, dunkelbraun durch Jodtinctur (Neerl.) gefällt. Auf die Reactionen, welche es nach vielen Phkk. mit Schwefelsäure und beim Eindampfen mit Phosphorsäure geben soll, ist wie auf die selbstverständliche totale Verbrennlichkeit kein Gewicht zu legen. — Die Hung. giebt ihrem Aconitin die (VON PLANTA'sche) Formel $C^{30}H^{47}O^7N$ und das Mol.-Gew. 533, welches letztere auch die Austr. (ohne Formel) anführt.

DUQUESNEL giebt für das krystallisirte Aconitin u. a. folgende Reactionen an: ätzende Alkalien fällen es unter theilweiser Zersetzung in der Kälte, unter vollständiger Zersetzung und Bildung von Benzoësäure in der Hitze; Ammoniak fällt in der Kälte unvollständig; Kohlensäure und Alkalibicarbonat erzeugen Niederschläge, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht lösen. Pikrinsäure, Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid geben Niederschläge; ein sehr empfindliches Reagens ist Kaliumquecksilberjodid, welches einen weissen Niederschlag erzeugt, der noch bei mehr als 20000facher Verdünnung wahrnehmbar ist. Jodwasser und Jodkalium geben eine kermesfarbene Fällung, Natriumphosphat, Bleiacetat, Bleisubacetat, Gallussäure und Pyrogallussäure keinen Niederschlag, Phosphorsäure keine Farbenreaction.

Die Maximalgaben sind schon oben (S. 301) erwähnt. Man darf ihnen jedoch eine nur sehr bedingte Geltung zugestehen, so lange man nicht über die Wirksamkeit der zu dispensirenden Aconitinsorte, eventuell über ihren Ursprung und ihre Herstellungsmethode ausser Zweifel ist; wiederholt sind Todesfälle durch Gaben herbeigeführt worden, welche weit unter der von der Landespharmakopöe gestatteten Maximalgabe lagen.

Anwendung und Aufbewahrung: höchst vorsichtig!

93. Aconitinum nitricum.

Azotate d'aconitine Gall.; salpetersaures Aconitin, Aconitinnitrat.
 $C^{66}H^{43}NO^{12}$, $NHO^3 = 708$ oder $C^{66}H^{43}NO^{24}$, NO^5 , $HO = 708$.
 645 63 645 54 9

1 Th. Aconitinum crystallisatum (gallicum) wird fein zerrieben, in etwa 5 Th. Wasser vertheilt und mit verdünnter Salpetersäure (nahezu 1 Th. von 10% oder 1,059) genau neutralisirt, dann bei gelinder Wärme verdampft und krystallisirt. Die langsam entstehenden Krystalle sind gross, farblos, prismatisch, und in 10 Th. kochenden Wassers, schwieriger in kaltem Wasser löslich (wonach auch zur Herstellung des Salzes eine grössere Menge Wasser als vorgeschrieben, verwendet werden müsste). Aconitin-Gehalt 91,10% (Gall.).

Anwendung und Aufbewahrung: höchst vorsichtig! 3—4 mg Aconitinnitrat von DUQUESNEL tödteten einen erwachsenen Menschen binnen wenig Stunden!

94. Adeps benzoatus.

Axonge benzoinée, Axungia benzoata Belg., Norv., Suec., *Grasa de cerdo balsámica* Hisp., mit Benzoë parfümirtes Fett, sog. Benzoëfett.

1 Th. Benzoë wird gröblich, nach der Belg. und Russ. fein gepulvert und mit Adeps suillus recens, wovon die Belg. 25, die Hisp. 33 $\frac{1}{3}$, die Helv. 40, die Brit., Norv., Russ., Suec. und U. S. 50 Th. verwenden, im Dampfbade unter häufigem Umrühren 2, nach der Hisp. 3 Stunden lang (bei nicht mehr als 60° C., U. S.) digerirt, dann kolirt und bis zum Starrwerden öfter durehgerührt, um ein homogenes Product zu gewinnen. — Die Gall. mischt 5 Th. Tinctura Benzoës (aus 1 Benzoë und 5 Spiritus) mit 1000 Th. geschmolzenem Fett und agitirt bis zum Erkalten.

Das aus guten Materialien hergestellte Product zeigt einen angenehmen Geruch und hält sich weit länger, als das gewöhnliche Fett, ohne ranzig zu werden.

95. Adeps suillus.

Adeps, *Axonge* Gall., Axungia, *Grasa de cerdo* Hisp., *Untura de porcu* Rom., Schweineschmalz.

Sus Scrofa L.

Das den frisch geschlachteten Schweinen entnommene Netz- und Nierenfett wird möglichst bald nach dem Erkalten von den umschliessenden Häuten und anhängenden blutigen Theilen befreit, mit reichlichem kaltem Wasser auf Aussen- und Innenflächen gut abgewaschen, was besonders sorgfältig geschehen muss, wenn etwa das Fett inzwischen der besseren Conservirung wegen gesalzen worden ist, und verkleinert. Letzteres geschieht durch Zerschneiden in sehr kleine Würfel, nach der Gall. durch Zerquetschen im Marmormörser, am besten durch Ueberführung in eine gleichmässig breiartige Masse mittelst Stossen und Reiben (Belg., Brit.) oder mittelst einer Fleischhackmaschine, da das Ausschmelzen um so leichter und vollständiger gelingt, je weniger die Zellenmembran den Austritt der geschmolzenen Fetttheilchen zu hindern vermag. Bei sorgfältiger Verkleinerung reicht die Wärme des Wasserbades vollständig zu raschem Ausschmelzen (das nach der Brit. bei

höchstens 54,4° C. vorgenommen werden soll) aus, während gröbere Stücke eine weit höhere, schon auf Farbe, Geruch und Geschmack einwirkende Erhitzung nöthig machen, um die unverletzten Zellenwände zu sprengen. — Ganz unzweckmässig ist es, das Ab- oder Auswaschen der natürlichen Fettsubstanz erst nach erfolgter Verkleinerung (Hispan., Neerl., Norv.) oder nach dem Ausschmelzen (Dan., Fenn., Germ., Hung.) zu bewirken. Verunreinigungen, welche sich nicht auf die Aussenflächen der Fettmassen beschränken und durch kaltes Wasser zu beseitigen sind, wie das namentlich bei schon beginnender Zersetzung unter Auftreten widerlichen Geruches der Fall ist, machen das Fett für pharmaceutischen Gebrauch überhaupt untauglich. An der Fettmasse in ihrer natürlichen Beschaffenheit bleibt nur sehr wenig von dem Waschwasser hängen, während davon, mechanisch untrennbar, um so mehr zurückbleibt, je weiter die Verkleinerung erfolgt ist. Das Wasser aber wirkt in der Hitze auf das Zellgewebe ein, und die zur baldigen Zersetzung sehr geneigten Lösungsproducte verunreinigen die an und für sich und bei Ausschluss der Feuchtigkeit weit haltbarere Fettsubstanz. Die Beseitigung des Wassers aus dem geschmolzenen Fett gelingt nur durch längere und stärkere Erhitzung unter fortgesetztem Rühren, allenfalls durch auf viele Stunden ausgedehntes Dekantiren in der Wärme, oder durch Unterrühren an sich indifferenten, pulverförmiger, hygroskopischer Salze, wie entwässertes Natriumsulfat, und nachfolgendes Dekantiren; immer also durch Hilfsmittel, welche Arbeit, Kosten und Zeitaufwand verlangen und für das Product selbst in keinem Fall vortheilhaft sind. Mit Recht fordern die meisten Phkk. ein von Wasser freies und in diesem Zustande auch ziemlich lange gut haltbares Fett; sie sollten also den Ausschluss des Wassers nicht durch unzweckmässige Vorschriften erschweren. — Kupferne Geräthschaften soll man mit dem Fett in keinerlei Berührung bringen; auch Zinnkessel vermeidet man gern, nicht nur wegen des leicht möglichen Durchschmelzens über freiem Feuer, sondern hauptsächlich wegen der Porosität des Zinnes, welche eine vollständige Reinigung sehr erschwert, besonders wenn die Kessel durch längeren Gebrauch mehr und mehr porös und rissig geworden sind. Sehr gut eignen sich zum Ausschmelzen Kessel von Weissblech oder von Eisen mit bleifreiem Email-Ueberzuge, für kleinere Mengen auch Schalen von Porzellan oder Sanitätsgut. Gefässe, welche heisses Fett ein- oder durchdringen lassen, wie namentlich solche von geringerer Thonwaare, sind sowohl zum Ausschmelzen wie zur Aufbewahrung von Fettsubstanzen ganz unzulässig. — Das breiartig zerkleinerte Fett wird in der Wärme rasch und seiner ganzen Menge nach gleichmässig flüssig; sind die Fettstücke grösser und geht demzufolge das Ausschmelzen langsamer und unvollständiger vor sich, so empfiehlt es sich, in kleinen Pausen das Flüssiggewordene abzuschöpfen, um es dem Einfluss längerer Erhitzung zu entziehen. Man trennt das Flüssige von dem Festen mittelst eines Durchschlages von Weissblech, erhitzt das Feste für sich weiter, lässt das Flüssige etwa eine Stunde lang bei gelinder Wärme ruhig stehen und kolirt alsdann durch ein dünnes, nicht zu engmaschiges Leinentuch in die sehr sorgfältig gereinigten und trockenen Standgefässe. In diesen muss das Fett mit dem Spatel in Pausen von etwa 10—20 Minuten, je nach Menge und Temperatur, umgerührt werden, bis es so weit abgekühlt ist, dass seine Oberfläche in der Ruhe noch binnen Minutenfrist eine gleichmässige Ebene bildet. Die Untermischung von Luft hat man dabei zu vermeiden, ebenso die Bildung

von Hohlräumen und Rissen, die leicht bei zu lange fortgesetztem Rühren entstehen. Unterlässt man das Rühren ganz, so sondert sich das Fett in einen festeren und einen weicherem Theil und nimmt zugleich eine körnige Beschaffenheit an, die nur durch Umschmelzen zu beseitigen ist.

Das Fett muss nach dem Erstarren rein weiss, von völlig gleichmässiger, bei gewöhnlicher Temperatur weicher, aber durchaus nicht halbflüssiger Consistenz, von mildem, unerheblichem Geruch und Geschmack, keineswegs ranzig und kratzend sein, und bei gelinder Wärme (etwa 30° Russ., 35° U. S., 37,8° Brit., 38—42° Fenn., Germ., 40° Helv.) zu einer klaren, farblosen, nicht ranzigen Flüssigkeit schmelzen. Wasser und Spiritus, die mit dem Fett durchmalaxirt oder nach dem Schmelzen damit geschüttelt werden, dürfen dabei weder eine saure noch alkalische Reaction annehmen und beim Verdampfen nach vorherigem Filtriren keinen Salzurückstand lassen. — Nach der Germ. soll Spiritus, welcher mit dem Fett heiss geschüttelt und nach dem Erkalten mit gleichviel Wasser verdünnt ist, Lackmuspapier (beiderlei Art?) nicht verändern; auch soll sich die weiche Seife, welche man durch Kochen von 2 Th. Fett mit 2 Th. Kalilauge von 1,144 und 1 Th. Spiritus bis zum Klarwerden und nachheriges Eindampfen im Wasserbade erhält, in 50 Th. warmen Wassers auf Zusatz von 10 Th. Spiritus (klar) auflösen. — Das spec. Gew. soll 0,934—0,936, nach der U. S. etwa 0,938 betragen; in 3—4 Th. Steinkohlenbenzol soll sich das Fett zu einer völlig klaren, auch bei 16—15° noch klar bleibenden Flüssigkeit lösen. Unter verschiedenen Sorten von sonst gleicher Qualität verdient die härtere den Vorzug.

Fett, welches den vorstehenden Anforderungen nicht entspricht, mag es selbst hergestellt, im Handelswege bezogen oder im Lauf der Zeit verdorben sein, darf medicinisch nicht angewendet werden, namentlich nicht zu Augensalben oder zu Verbänden für offene Wunden.

Aufbewahrung: in dichten, gut verschliessbaren Gefässen aus Materialien (Porzellan, Weissblech, Glas), welche auch für heisses Fett undurchdringlich sind und ihrerseits nichts Fremdes daran abgeben können.

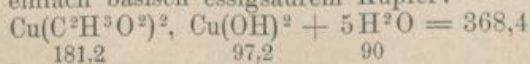
96. Adonidinum.

Ein aus dem Kraut *Adonis vernalis* durch Behandlung des weingeistigen Auszuges mit Gerbsäure und Zerlegung des Niederschlages mit Zinkoxyd zu gewinnendes Glucosid, welches ein amorphes, geruchloses, leicht in Alkohol, wenig in Wasser und Aether lösliches, sehr bitter schmeckendes Pulver darstellt. Es ist stickstofffrei und von einer dem Digitalin ähnlichen, aber stärkeren Wirkung, daher nur mit grosser Vorsicht anzuwenden.

97. Aerugo.

Acétate (sous-) de cuivre Gall., *Cardenillo seu Verdete* Hisp., *Cuprum aceticum basicum*, Grünspan, Spangrün.

Kommt in zwei, durch Farbe und Zusammensetzung verschiedenen Sorten, als blauer und grüner Grünspan in den Handel. Der blaue oder französische Grünspan bildet sich durch die Einwirkung in Essigsäuregährung befindlicher Weintrester auf Kupferblech. Er besteht wesentlich aus einfach basisch essigsaurem Kupfer:

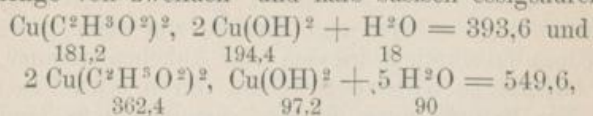


181,2

97,2

90

mit kleinen Mengen anderer basischer Kupferacetate. Ersteres Salz bildet blaue Krystalschuppen oder Nadeln, die bei längerem Liegen an der Luft, schneller in der Wärme, verwittern und eine grüne Farbe annehmen. Der grüne oder schwedische Grünspan wird durch Schichtung von Kupferplatten und mit Essig durchtränkten Zeuglappen oder durch Besprengen von Kupferplatten mit warmem Essig gewonnen, und ist in Folge dieser Darstellungsweise weniger mechanischen Verunreinigungen als der andere ausgesetzt. Er besteht im Wesentlichen aus einem wasserhaltigen Gemenge von zweifach- und halb-basisch essigsäurem Kupfer:



welches sich auch bildet, wenn man den gepulverten blauen Grünspan mit wenig Wasser anrührt, wobei er unter beträchtlichem Aufschwellen allmählig in ein solches Gemenge zerfällt.

Die Handelswaare bildet feste, schwer zerreibliche, brot- oder kugelförmige Massen von grüner oder bläulichgrüner (Germ. I.), bläulichgrüner (Gall.), grünlichblauer (Belg., Graec.), blauer oder blaugrüner (Dan.) Farbe. Sie löst sich, soweit sie aus halb-basischem Salz besteht oder in solches sich umsetzt, in Wasser, während das zweifach-basische Salz davon ungelöst bleibt. Dagegen muss ein, durch Zerreiben einer grösseren Menge gewonnenes Durchschnittsmuster sich sowohl in verdünnter Essig- und Schwefelsäure, wie in Ammoniak bis auf einen geringen Rückstand von 3—4% vollständig lösen. Das befeuchtete Pulver entwickelt auf Zusatz von Schwefelsäure essigsäure Dämpfe; die unter Wasserzusatz gewonnene grüne oder blaue, filtrirte Lösung wird durch überschüssiges Ammoniak dunkelblau, ohne eine merkliche Abscheidung zu bilden. Eine etwaige Verwechslung oder Untermischung des gepulverten Grünspans mit arsenikalischen Kupferfarben ist bei Erwärmung der salzsauren Lösung mit dem doppelten Volum BETTENDORF'scher Zinnchlorürlösung¹⁾ leicht durch eintretende Bräunung oder Abscheidung von metallischem Arsen zu erkennen.

Aufbewahrung: vorsichtig.

98. Aether.

Aether depuratus Austr., Hung., A. fortior U. S., A. purus Brit., A. sulphuricus Graec., *Eter rectificado* Hisp., *Ether officinal* und *Éther rectifié du commerce* Gall., *Ether puru* Rom.; Aether, Aethyläther, Schwefeläther.

$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O} = 74$ oder $\text{C}^4\text{H}^8\text{O} = 58$ mit kleinen Mengen Alkohol und Wasser.

Behufs Darstellung des Aethers mischt man zunächst ungefähr gleiche Volumina Spiritus von 0,830—0,838 und Schwefelsäure von 1,835—1,843, indem man ersteren in eine geräumige Flasche bringt, welche man durch einen Trichter schliesst, dessen Rohr durch einen eingepassten Glasstab so verengt ist, dass die in den Trichter gebrachte Säure nur in einem äusserst dünnen, nach der Mitte der Flasche gerichteten

¹⁾ Zerriebenes Zinnchlorür wird mit Salzsäure zu einem mässig dünnen Brei angeschüttelt, darauf mit gewaschenem Chlorwasserstoffgase vollständig gesättigt und nach mehrtägigem Absetzen durch Asbest oder Glaswolle filtrirt, wonach das Endproduct eine klare, blassgelbliche, stark rauchende Flüssigkeit bildet. Die in dieser Weise erreichte hohe Concentration ist für das Reagens von besonderer Wichtigkeit.

Strahl durchzufließen vermag. Bequemer und sicherer als der verengte Trichter fungirt eine, am Boden mit eingeschlifftem Glashahn versehene Flasche; die zur Aufnahme der Mischung dienende Flasche stellt man der eintretenden starken Erhitzung wegen vorsichtig in ein trockenes, hinreichend weites und hohes Gefäss von Thon oder Porzellan, welches bei etwaigem Bersten der Flasche deren ganzen Inhalt ohne Verlust aufzunehmen vermag. Die Mischung vollzieht sich von selbst ohne Umrühren oder Schütteln; erst nach ihrer Beendigung und nach erfolgtem Erkalten vervollständigt man sie durch leichtes Umschwenken. — Die erkaltete Mischung, welche man hierbei von dem gewöhnlich ausgeschiedenen Bleisulfat durch Abgiessen oder Abheben trennen kann, bringt man in eine tubulirte Retorte, welche davon etwa bis zur Hälfte gefüllt wird. Die Retorte muss in eine ziemlich tiefe Sandkapelle eingelegt sein, welche eine starke und anhaltende Erhitzung mit Sicherheit ohne Beschädigung verträgt. Man füllt sie so weit mit Sand, dass dieser das Niveau der Flüssigkeit um 1—2 cm überragt, am Ausschnitt der Kapelle aber mit der Flüssigkeit in etwa gleicher Höhe steht; später ist dann das Niveau möglichst constant zwischen diesen beiden Begrenzungen zu halten. Durch den Tubus der Retorte wird luftdicht ein Glasrohr eingeführt, welches einerseits einige Millimeter tief in die Säuremischung eintaucht, andererseits mit einem durch Hahn abzusperrenden, gefüllten Spiritusbehälter verbunden ist, welcher an einem etwas entfernten und vor der ausstrahlenden Hitze geschützten Platze sicher aufgestellt ist. Der Retortenhals wird fest und luftdicht in einen wirksamen Kühlapparat eingekittet, der am besten aus Metall (Kupfer) hergestellt und womöglich mit Eis zu kühlen ist. Als Vorlagen benutzt man starke Glasflaschen, welche man zur Sicherung gegen Bruch mit starkem Papier bis auf zwei gegenüberliegende, zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes dienende Ausschnitte überklebt hat. Jede mit Destillat gefüllte Vorlage wird sofort aus dem Arbeitsraum entfernt und sorgfältig verschlossen oder in ein Sammelgefäss entleert; bei etwaiger künstlicher Beleuchtung unter grösster Vorsicht vor möglicher Entzündung. — Bei Fabrikation in grossem Massstabe bedient man sich noch weiter gehender Vorsichtsregeln, indem man z. B. statt der gläsernen Retorten Destillirblasen von Blei mit Wasserstandsrohr anwendet, den Destillirraum von dem Condensationsraum und diesen wieder von dem Aufbewahrungsraum in feuersicherer Weise trennt, dem möglichen Verdunsten oder gar Ueberfließen von Destillat durch zuverlässige mechanische Einrichtungen vorbeugt u. s. w. Immerhin erscheint die Darstellung und besonders die Rectification grosser Mengen innerhalb bewohnter Gebäude unzulässig, und ist letztere namentlich besser in leichten Schuppen vorzunehmen, die einer etwaigen Explosion keinen grossen Widerstand leisten, sie daher minder gefahrvoll machen.

Nach Beendigung aller Vorbereitungen beginnt man zu feuern und zwar ziemlich kräftig und ohne Unterbrechung, da der Siedepunkt der Mischung, bei welchem die Aetherbildung vor sich geht, erst bei 130—140° liegt, eine Ueberhitzung, wenn der Spirituszufuss und die Abkühlung der Dämpfe gehörig regulirt ist, nicht eigentlich vorkommen und die Destillation, unter ordnungsmässigem Ersatz des verbrauchten Alkohols, sehr lange fortgesetzt werden kann. Die Einführung eines Thermometers (Gall., Hisp.) ist um des praktischen Erfolges wegen nicht nothwendig, da sich die Temperatur, solange das Kochen und der regelrechte Spirituszulauf fort dauert, ganz von selbst in den richtigen Grenzen hält.

Eine raschere Feuerung beschleunigt nur den Gang der Operation, ohne deshalb anders geartete Producte zu erzeugen; von der höchsten Wichtigkeit dabei ist es freilich, dass die erzeugten, sehr heissen Dämpfe auch rasch, vollkommen und hinreichend stark, d. h. auf etwa $+12-8^{\circ}$, abgekühlt werden.

Sobald der Retorteninhalte in's Kochen und zugleich die Destillation in Gang gekommen ist, stellt man das Flüssigkeitsniveau an dem umlagernden Sande oder auf einem zuvor an der oberen Retortenwölbung angeklebten Papierstreifen fest, und regulirt alsbald den Spirituszulauf so, dass dieses Niveau während der ganzen Dauer der Destillation möglichst unverändert bleibt. Die einzelnen Destillate werden gewogen und, nachdem sie an einem vom Feuerraum entfernten Platze umgeschüttelt sind, auf ihren ungefähren Gehalt an Aether durch kräftiges Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser oder Liquor Kalii acetici geprüft, wonach man notirt, wie viele Vol. % Aether sich in der Ruhe abscheiden oder um wie viele Vol. % die wässrige Flüssigkeit nach beendeter Scheidung sich vermehrt hat; das spec. Gew. des Destillates ist für diesen Zweck von untergeordnetem Werth. Die ersten Destillate pflegen bei der Schüttelprobe mit Wasser 75, 70, 65 Vol. % Aether abzuscheiden; die weiteren sinken dann allmählig auf 50 und 40—35 %, auf welchen sie lange Zeit stehen bleiben; verringert sich die Abscheidung unter 30—25 %, so unterbricht man den Spirituszulauf und die Feuerung, gewinnt aber dann immer noch durch Nachwirkung der erhitzten Ofen- und Kapellenwände ein ansehnliches Destillat mit beiläufig relativ gesteigertem Aethergehalt. Wenn dieser letztere während der Destillation unerwartet früh und rasch abnimmt, so ist dies ein Zeichen, dass der Retorteninhalte durch zu reichlichen oder zu schwachen Spiritus über das richtige Maass hinaus verdünnt ist; man hat in einem solchen Fall den Spirituszulauf für eine Weile zu unterbrechen, bis das normale Verhältniss hergestellt ist, und dann nöthigenfalls, unter Berücksichtigung des Flüssigkeitsniveaus zu letzterem Zeitpunkt, einen stärkeren Spiritus zu verwenden. — Beispielsweise gab die Destillation einer Mischung aus 12 kg Schwefelsäure von 1,842 und 7 kg Spiritus von 0,834 unter Nachlauf von 123 kg Spiritus von 0,834 folgende Resultate:

| Es gingen über | | Nach Schütteln mit gleichviel Wasser wurden abgeschieden an Aether in Vol. % |
|-----------------|-----------------|--|
| während Stunden | Destillat in kg | |
| 1 | 3,50 | 72 |
| 4 | 11,03 | 65—50 in den einzelnen Fractionen |
| 5 | 19,06 | 47,5 |
| 5 | 17,75 | 40 |
| 5 | 17,70 | 35 mit sehr geringen Schwankungen |
| 5 | 17,50 | |
| 5 | 19,68 | |
| 4 | 13,40 | |
| 2,5 | 2,53 | 40 |
| 36,5 | 122,15 | i. M. 41 |

Der Destillations-Rückstand war nur eben braungelb gefärbt, fast ohne alle kohlige Absonderung; er würde bei Fortsetzung des Verfahrens noch grosse Mengen Spiritus in Aether übergeführt haben.

Die wenigen Phkk., welche noch eine Vorschrift zur Aetherbereitung enthalten, verwenden

| • | auf eine Mischung aus | | Spiritus zum Nachlaufen | und destilliren davon ab |
|-----------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|--|
| | Spiritus | Schwefelsäure | | |
| Bor. VI. | 10 Th. v. 0,834 | 18 Th. v. 1,843 | 80 Th. v. 0,834 | etwa 80 Th. |
| Brit. | 10 Th. v. 0,838 | 18,33 Th. v. 1,843 | 31,67 Th. v. 0,838 | etwa 32 Th. |
| Gall. | 10 Th. v. 0,8339 | 16,67 Th. v. 1,843 | bis 400 Th. v. 0,8161 | je nach der Menge des Nachlaufs bis zu 400 Th. bis sich der Aether im Destillat vermindert. |
| Hisp. | 10 Th. v. 0,850 | 15 Th. 1,847 | q. s. v. 0,835 | |

Die Brit. schreibt viel zu wenig Spiritus zum Nachlauf und dementsprechend viel zu wenig Destillat vor; die Hisp. verwendet einen für diesen Zweck ziemlich schwachen Spiritus.

Die Rectification des rohen Aethers kann bei einiger Vorsicht ohne alle Künsteleien und mit dem besten Erfolge aus der gewöhnlichen, zuvor auf ihre völlige Dichtigkeit genau untersuchten kupfernen Destillirblase über freiem Feuer erfolgen, das am besten durch Holzkohlen, Braunkohlen oder Torf zu unterhalten ist. Man schüttelt zu dem Ende den rohen Aether in Mengen von 4–5 l mit seinem halben Gewicht Kalkmilch (aus 1 Th. frischem Aetzkalk und 6 Th. Wasser) wiederholt sehr kräftig durch, giesst das gesammte trübe Gemenge in die Destillirblase, die damit bis zu $\frac{3}{4}$ gefüllt werden kann, verbindet sie luftdicht mit dem Kühlapparat, überzeugt sich von dem Vorhandensein reichlichen Kühlwassers, setzt durch den Tubus ein Thermometer ein und sorgt, dass die wie oben (S. 308) vor Bruch möglichst zu schützenden Vorlagen von der Feuerung durch eine grosse senkrechte Blech- oder Holzwand so vollständig getrennt werden, dass kein Aetherdampf zu der Feuerung gelangen kann. Nun wird ein sehr gelindes Feuer angezündet und das Steigen des Thermometers sorgfältig in kleinen Pausen beobachtet. Es kommt hierbei gar nicht darauf an, mittelst eines sehr genauen Instrumentes den Siedepunkt des Aethers festzustellen, sondern nur auf eine sorgsame Ueberwachung der Temperaturzunahme. Die fast nur von der Bodenfläche aus wirkende Wärme theilt sich dem aufschwimmenden Aether durch Vermittelung der Kalkmilch mit, deren etwaige Ueberhitzung freilich bei ihrer verhältnissmässig grossen Menge und dem niedrigen Siedepunkt des Aethers eine massenhafte Entwicklung von Aetherdämpfen herbeiführen müsste, so dass die vollständige Condensation der Dämpfe vielleicht nicht möglich wäre und ihre etwaige Entzündung die gewaltsamste Explosion zur Folge haben würde. Deshalb muss das Feuer schon sehr sorgsam überwacht werden, sobald das Thermometer 25° C. übersteigt. Bei etwa 32° macht sich der mit der Luft des Apparates unverdichtet entweichende Aether durch den Geruch bemerklich und ist jetzt die äusserste Vorsicht zu beachten, bis bei etwa 34–35° die Destillation in vollem Gange und die Condensation eine vollständige ist. Die Temperatur hält sich bei richtiger Leitung des äusserst gelinden Feuers und einem spec. Gew. des Destillates von 0,724–0,725 oder 0,726 so lange unverändert, bis etwa die Hälfte des ganzen reinen Aethers übergegangen ist; dann steigt sie, zugleich mit dem spec. Gew., erst sehr langsam bis etwa 38° (und i. M. 0,727 spec. Gew.), zu welchem Zeitpunkt

schon mindestens 75—80% der ganzen Menge gewonnen sind. Nun macht die Steigerung weit raschere Fortschritte; bei 70° zeigt das Destillat etwa 0,780 spec. Gew. und scheidet mit Wasser noch 35% Aether ab; bei 80° ist es von 0,810 spec. Gew. und in gleichviel Wasser löslich, scheidet aber mit Liquor Kalii acetici noch 40% Aether ab; bei 82—84° ist aller Aether ausgetrieben, das spec. Gew. übersteigt 0,84—0,85 und man destillirt nun, unter allmählicher Erhöhung der Temperatur auf 100°, den noch sehr bedeutenden Rest von unverändertem Spiritus ab. — Diejenigen Antheile des ätherischen Destillates, welche zu schwach sind, um sie als Aether für sich oder zur Darstellung gewisser Präparate, z. B. des Tannins, verwenden zu können, rectificirt man nochmals für sich über ihr halbes Gewicht dünner Kalkmilch (1 + 15), womit man sie gut durchgeschüttelt hat, wonach nur noch ein geringer Antheil als zu schwach zurückstellen ist. So gaben die obigen **122,15 kg** roher Aether, in 2 Portionen über **60 kg** Kalkmilch (1 + 6) rectificirt, nach nochmaliger Rectification der schwächeren Antheile

| | | | |
|---------|------------|--------|--------|
| 25,2 kg | Aether von | 0,725, | |
| 20,7 " | " | " | 0,726, |
| 8,9 " | " | " | 0,727 |
| 0,5 " | " | " | 0,722 |

und 1 kg schwächeren Nachlauf, welcher entsprach,

i. S. **55,3 kg**

Aether von im Mittel 0,726 spec. Gew. — Zweckmässiger noch würde es sein, den Aether, der sich nach dem (ersten) Schütteln mit der starken Kalkmilch abscheidet, von der wässrigen Flüssigkeit zu trennen, ihn nochmals mit dünner Kalkmilch zu schütteln und erst über diese zu rectificiren. Die wässrige Flüssigkeit, welche noch viel Aether und namentlich viel Spiritus enthält, wäre in diesem Fall für sich abzu-destilliren und die schwächeren Aetherantheile nochmals für sich zu rectificiren. — Vollständiger als durch Wasser gelingt die Trennung des Aethers vom Spiritus durch gesättigte wässrige Kochsalzlösung.

Von den zu vorstehender Arbeit im Ganzen verwendeten **130 kg** Spiritus von 0,834 wurden 68,7 kg von 0,915 (= **41 kg** von 0,834) zurückgewonnen, so dass sich der wirkliche Verbrauch auf **89 kg** (= 106,72 l) berechnet. Diese lieferten **55,3 kg** Aether der obigen Beschaffenheit; die theoretische Ausbeute an absolutem Aether würde rund 6 kg mehr (61,247 kg) betragen. Von diesem Mehr aber muss man noch diejenige Menge in Abzug bringen, welche dem in der Retorte zurückgebliebenen Spiritus entspricht, wogegen der in der Praxis gewonnene Aether nicht absolut ist, was sich gegenseitig so ziemlich aufheben wird, so dass sich die factische Ausbeute an Aether auf rund 90% der theoretischen stellt, oder bei obigen Stärkegraden **1 l** Spiritus **0,5 kg** Aether (in vorstehendem Fall 0,518 kg) liefert.

Eines umständlicheren Rectificationsverfahrens bedienen sich die Brit., Gall. und Hisp. — Die Brit. schüttelt ihr rohes, etwa **32 Gew.-Th.** betragendes Destillat (S. 310) mit einer Lösung von **10 Th.** Chlorcalcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in **13 Th.** Wasser (spec. Gew. = 1,065) unter Zusatz von **0,5 Th.** Kalkhydrat, lässt 10 Minuten stehen, hebt die ätherische Flüssigkeit ab und destillirt sie für sich, bis ein in die Vorlage gebrachtes (hohles) Glaskügelchen von 0,735 spec. Gew. zu schwimmen beginnt. Das weitere Destillat wird mit dem aus der Chlorcalciumlösung zu gewinnenden für eine spätere Rectification aufbewahrt. — Um aus dem Destillat von 0,735 reinen Aether

von 0,720 zu gewinnen, wird es erst zweimal mit je $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser ausgeschüttelt und wieder davon getrennt, dann 24 Stunden lang über etwa $\frac{1}{32}$ frisch gebranntem Kalk und $\frac{1}{8}$ Chlorcalcium unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und schliesslich darüber rectificirt. — Die Gall. schüttelt den rohen Aether während 48 Stunden öfter mit 12 Gew. % Aetzkalilauge von 1,32 kräftig durch; die Hisp. mischt ihn mit Kalkmilch ohne Angabe von Zeit und Verhältnissen. Beide trennen darnach den Aether von der wässrigen Flüssigkeit und destilliren ihn für sich, so lange noch durch Mischung der Destillate ein Product von 0,758 spec. Gew. (Hisp.) gewonnen wird; oder unter Zusatz von 6% Mandelöl (Gall.), bis $\frac{4}{5}$ des angewandten, von der Kalilauge getrennten Aethers übergegangen sind; Gehalt oder spec. Gew. dieses Destillates, welches nur eine Uebergangsstufe zu ihrem *Éther officinal* zu bilden scheint, giebt die Gall. nicht an. Die Rectification über Mandelöl, welches überriechende Kohlenwasserstoffe und das sog. schwere Weinöl zurückhalten soll, bildet bei der Hisp. einen Act für sich, der wie bei der Gall. auszuführen ist. — Zur Gewinnung des reinen Aethers von 0,720 wird nun erst das wie vorstehend gewonnene Rectificat nach der Hisp. mit dem gleichen, nach der Gall. mit dem doppelten Volum Wasser ausgeschüttelt, der wieder abgeschiedene Aether 2 oder $1\frac{1}{2}$ Tage lang mit 5% geschmolzenem Chlorcalcium und 5% feinpulverigem Aetzkalk (der nach der Gall. erst gelöscht, dann geglüht ist) öfter durchgeschüttelt, und darüber (Hisp.), oder davon getrennt (Gall.) im Wasserbade rectificirt, wobei nur die zuerst übergehenden $\frac{9}{10}$ aufzufangen sind.

Die Entstehung des Aethers ist so aufzufassen, dass sich erst aus Alkohol und Schwefelsäure, $C^2H^5.OH + SH^2O^4$ Aethylschwefelsäure und Wasser, $C^2H^5SHO^4 + H^2O$, dann aus Aethylschwefelsäure und Alkohol, $C^2H^5SHO^4 + C^2H^5.OH$ Aethyläther und Schwefelsäure, $C^2H^5.O.C^2H^5 + SH^2O^4$ bildet. Bei Mangel an Alkohol zerfällt die Aethylschwefelsäure, $C^2H^5SHO^4$, für sich in Aethylen und Schwefelsäure, $C^2H^4 + SH^2O^4$.

Der Aether ist eine klare, farblose, sehr dünnflüssige, leichtflüchtige und leichtentzündliche, stark und eigenthümlich riechende und schmeckende, neutrale, bei 34–36° siedende, mit Spiritus und fetten Oelen in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit, deren spec. Gew. nach den Phkk. zwischen 0,72–0,76, meist unterhalb 0,730 liegt. Je niedriger das spec. Gew. ist, desto geringer ist auch der Gehalt an Alkohol und kleineren Mengen Wasser, desto geringer die Löslichkeit in Wasser, und desto geringer der Verlust, welchen der Aether beim Schütteln mit einer zu seiner völligen Lösung unzureichenden Menge Wasser erleidet. Nach der Brit., Fenn. und Germ. darf dieser Verlust 10% von dem Volum des Aethers nicht übersteigen, wenn man gleiche Vol. Aether und Wasser kräftig durch einander schüttelt. Da der hierbei in Lösung gehende Aetherantheil alkoholhaltiger und demzufolge leichtlöslicher als der ungelöste Antheil ist, geht schon hieraus hervor, dass sich Aether von 0,720 nicht, wie die Gall. angiebt, in 9 Th. Wasser (als Gew.-Th. verstanden = 6,58 Vol.) oder in 10 Th. (Belg.) lösen kann; richtiger löst sich nach der Rom. 1 Th. Aether von 0,725 in 13 Th. Wasser.

Ueber den Gehalt des officinellen Aethers an Alkohol mit kleinen Mengen Wasser machen nur einige Phkk. Angaben, die wenig unter einander übereinstimmen. So soll nach der Gall. Aether von 0,724 spec. Gew. 3%, nach der U. S. Aether von 0,725 spec. Gew. 6% Alkohol, nach der Brit.

und Gall. Aether von 0,735 mindestens 92 Vol.%, nach der U. S. Aether von 0,750 etwa 74% reinen Aether enthalten.

Das spec. Gew. des reinen officinellen Aethers soll betragen nicht über 0,720 (Brit.), 0,720 (Belg., Gall., Hisp.), 0,724—0,728 (Fenn., Hisp.), nicht über 0,725 (Dan., Neerl., Norv., Suec., U. S.), 0,725 (Austr., Hung., Rom.; offenbar irrthümlich bei 0° statt bei + 15°, Rom.). 0,725—0,728 (Russ.), 0,725—0,730 (Helv.), 0,750—0,760 (Graec.). — Ausserdem führen noch mehrere Phkk. schwächere Sorten als Aether crudus, venalis, *Éther du commerce* u. s. w., und zwar zu 0,724 (Gall.), 0,730 (Austr., Hung., Rom.), 0,735 (Brit., Gall.), 0,750 (U. S.), 0,758 (Gall., Hisp.), letztere Sorte nach der Gall. durch Mischung von 7 Th. Aether zu 0,724 und 3 Th. Alkohol zu 0,8339 herzustellen.

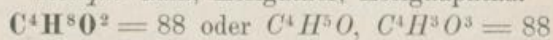
Der Aether muss auch in der wässrigen Lösung einen durchaus reinen Geruch und Geschmack zeigen und darf, wenn man ihn auf einem reinen Leinentuch oder Fließpapier (Germ.) in Mengen von mehreren Cubikcentimetern verdunsten lässt, keinerlei, namentlich keinen fremdartigen Geruch hinterlassen; Lackmuspapier darf davon beim Befeuchten und Verdunsten nicht geröthet werden.

Maximale Einzel- und Tagesgabe 20 Tropfen und 4,0 g (Rom.).

Aufbewahrung: in nicht voll gefüllten, starkwandigen, luftdicht verschlossenen Flaschen, im Kühlen, fern von Feuer und Leuchtflammen. Die Grösse der Flaschen ist dem Verbrauch anzupassen, aber womöglich auf 1—2 l zu beschränken, indem man grössere Vorräthe bald in Flaschen dieser Grösse umfüllt. Korkstöpsel, welche man zum Verschluss der Flaschen benutzt, verlieren nach einiger Zeit ihre Elasticität, werden hart und lassen, aufrecht stehend, Aetherdampf in minimalen, aber doch durch den Geruch wahrnehmbaren Mengen durchdringen. Glasstöpsel müssen festgebunden werden, um der Lockerung oder dem Herauswerfen durch gelegentlich gesteigerten Druck der Aetherdämpfe vorzubeugen. Bei dem Umfüllen, der Dispensation und dem Gebrauch hat man wohl zu beachten, dass sich Aetherdampf auch an ziemlich weit entfernten Flammen leicht entzünden und dann höchst gefährliche Verbrennungen und Explosionen herbeiführen kann. Grössere Mengen sind nur bei Tageslicht und womöglich im Freien umzufüllen.

99. Aether aceticus.

Acetas aethylicus Neerl., *Éter acétique* Hisp., *Ether aceticu* Rom., *Éther acétique* Gall., Essigäther, Essignaphtha.



88 37 51

mit kleinen Mengen Alkohol und Wasser.

Wird am besten aus entwässertem Natriumacetat, welches man in einem langhalsigen Kolben mit einer erkalteten Mischung von Schwefelsäure und Alkohol langsam übergiesst, nach 12—24stündiger oder längerer gegenseitiger Einwirkung durch Destillation im Wasserbade gewonnen.

Das Natriumacetat, welches nur in sehr geringem Grade durch Kochsalz verunreinigt sein darf, bringt man in einem eisernen Kessel durch gelindes Feuer in seinem Krystallwasser zum Schmelzen, rührt die Schmelze, die sich bald wieder mit einem Krystallhäutchen bedeckt, mit einem eisernen Spatel fortgesetzt um, bis der Rückstand breiig erscheint, vermindert

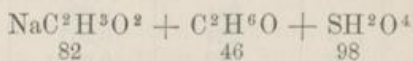
das Feuer oder entfernt den Kessel davon, bis unter unausgesetztem Rühren der Brei zu einem weissen, schuppigen Pulver zerfällt, und trocknet dieses, am besten unter Rühren mit einem erwärmten, breiten Porzellanpistill, bei wieder verstärkter Hitze vollständig aus. Der Trockenzustand ergibt sich daraus, dass der Rückstand frei von allen zusammengeballten Klümpchen, leicht beweglich ist, bei der Bewegung stäubt (vor dem feinen, hygroskopischen und immer etwas alkalischen Staube ist das Haupthaar zu schützen, weil es sich damit zu Strähnen zusammenballt) und eine auf kurze Entfernung darüber gehaltene kalte Glasplatte nicht mit Wasserdampf beschlägt. Man bringt diesen Rückstand, der ziemlich genau 60 % des verwendeten krystallisirten Salzes beträgt, noch heiss in den zur Destillation bestimmten, tarirten Kolben, welcher damit, vom Halse abgesehen, zu $\frac{3}{4}$ — $\frac{7}{8}$ gefüllt werden kann, und lässt unter Luftabschluss erkalten. — Das Zusammenschmelzen des ausgetrockneten Rückstandes durch verstärkte Hitze ist nicht nur ganz unnöthig, sondern auch nachtheilig, weil das Salz dadurch viel dichter wird, nach dem Schmelzen wieder gepulvert werden muss und der nachherigen Zersetzung nicht zu empfehlen, welches man durch Zerfallenlassen des krystallisirten Salzes in gelinder Wärme und nachheriges Austrocknen im Trocknenofen gewinnt, theils weil man davon in Gefässen gleicher Grösse nur ein dem Gewicht nach erheblich geringeres Quantum behandeln kann, theils weil die Erhitzung beim nachherigen Zusatz der Säuremischung der vermehrten Berührungspunkte wegen gar zu energisch wird.

Den erkalteten Kolben setzt man auf einen Strohkranz, der in einem tiefen, aber leeren Wasserbadkessel liegt, verbindet ihn durch ein nur wenig aufsteigendes, weites, gebogenes Glasrohr mit einem LIEBIG'schen Kühler, setzt einen Sicherheitstrichter ein, dessen Rohr ziemlich tief in den Kolbenhals hinabreicht und die durchlaufende Flüssigkeit mitten in den Kolben leitet, verschliesst die Fugen luftdicht, legt eine tarirte Flasche vor und beginnt mit dem Eintragen der wie bei Aether (S. 307) dargestellten und wieder erkalteten Säuremischung, am bequemsten mit Hülfe einer Flasche mit Glashahn. Die beim Zusammentreffen der Agentien entstehende Hitze ist sehr bedeutend und macht es nothwendig, den Zufluss der Säuremischung zeitweise zu unterbrechen, bis erst der grössere Theil derselben eingetragen ist. Man kann jedoch ohne Nachtheil, falls der Kolben durch die ganze Menge der Ingredienzien zu sehr, d. h. über $\frac{3}{4}$ — $\frac{7}{8}$ des kugligen Theiles hinaus, angefüllt werden sollte, 20—30 und selbst 40 % der Säuremischung zurückstellen und erst später in dem Maasse nachfliessen lassen, in dem der Kolbeninhalt durch die Destillation sich verringert.

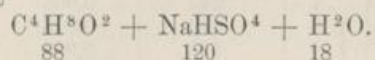
Wenn dem Augenschein nach eine gleichmässige Durchdringung des Salzes durch die Säuremischung stattgefunden hat, was bei etwas grösseren Mengen 1—2 Tage Zeit in Anspruch nimmt, füllt man den Wasserbadkessel mit kaltem oder lauwarmem Wasser und beginnt zu feuern, so dass das Wasser sich nur langsam, etwa binnen Stundenfrist, auf 84 bis 85° erhitzt, bei welcher Temperatur die Destillation zu beginnen pflegt. Ganz allmählig, dem Gange der Destillation entsprechend, die sich zum weitgrössten Theil bei 86—94° Wasserbadtemperatur vollzieht, steigert man die Hitze bis zum vollen Kochen des nach Bedarf zu ergänzenden Wassers und unterhält das Kochen, bis das Destillat eine merkliche Abschwächung zeigt oder bis überhaupt nichts mehr übergeht. Bei richtigen Verhältnissen erreicht man nahezu die theoretische Ausbeute

und kann nach beendeter Destillation den Kolbeninhalt bald durch Eintragen von heissem Wasser und vorsichtiges Umrühren zur Lösung bringen; bei unrichtigen Verhältnissen kann man durch die geringe Ausbeute veranlasst sein, die Destillation nach erneutem Zusatz einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure noch fortzusetzen. Fractionsweises Auffangen des Destillates in tarirten Flaschen und annähernd gleichen Mengen, und Prüfung der einzelnen Fractionen auf ihren Aethergehalt durch Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser in einem graduirten Glasrohr belehrt hinreichend über den Erfolg der Arbeit.

Der Theorie nach werden zur Bildung des Essigäthers von den drei genannten Agentien gleiche Molecüle, also für **82 Th.** wasserfreies Natriumacetat **46 Th.** absoluter Alkohol und **98 Th.** Schwefelsäure erfordert:



geben als Endproduct



In der Praxis stellt sich diese Alkoholmenge als zu klein heraus, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil das Destillat von Anfang an etwas freien Alkohol mit sich führt und es daher später an dem zur Bindung der Essigsäure nöthigen Alkohol mangelt, aus welchem Grunde auch das Destillat mehr und mehr sauer reagirt. Ein zu grosser Alkoholzusatz, wie ihn die *Bor. VI.* vorschrieb, wirkt schon darum nachtheilig, weil er sich dem Destillat in zu grosser Menge beimischt und dann schwer davon zu trennen ist. Am günstigsten wirkt, nach vielen vergleichenden Arbeiten in grösserem Massstabe, die Vermehrung des Alkohols auf **1,2—1,25 Mol.** Dabei ist aber keineswegs ausser Acht zu lassen, wie ausserordentlich günstig die Anwendung des Wasserbades, welches eine Ueberhitzung am leichtesten verhindert, und eines langhalsigen Kolbens ist, der als Dephlegmator wirkt, indem er die noch freien Alkohol- und Essigsäuredämpfe immer wieder condensirt in den Kolbeninhalt zurücktropfen lässt, wodurch zwar die ganze Procedur (um $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{6}$ der Zeit nach) verlängert erscheint, das Product aber qualitativ und quantitativ ein günstigeres ist. Bei sonst völlig gleichen Verhältnissen beträgt das Destillat aus langhalsigem Kolben quantitativ **6—7%** mehr, giebt beim Schütteln mit Wasser einen etwas geringeren Verlust und zeigt fast keine Spur freier Säure, während das quantitativ und qualitativ geringere Destillat aus kurzhalsigem Kolben durchweg deutlich sauer reagirt; noch weit ungünstiger stellen sich diese Resultate bei Destillation aus der Retorte.

Beispielsweise wurden in vorstehender Weise aus einem langhalsigen Kolben, welcher mit Ausschluss des Halses 4,15 l fasste, der Destillation unterworfen

2,4 kg Natrium aceticum siccum (aus 4 kg krystallisirtem Salz; — 1 Mol.) mit

1,8 kg Spiritus von 0,816 (1,236 Mol.), zuvor gemischt mit

3,2 kg Acidum sulfuricum von 1,836 (1,071 Mol.);

2 kg oder **40%** dieser Mischung wurden erst während der Destillation nachgetragen, theils weil der Kolben die ganze Menge auf einmal nicht fasste, theils, um Alkohol und Schwefelsäure, die doch nur sehr allmählig gebunden werden, dauernd in möglichst geringem Ueberschuss zu

halten. Von dem fractionsweise aufgefangenen Destillat wurde das absolute, das spec. Gew. und der Verlust bestimmt, den jede einzelne Portion beim Durchschütteln mit dem gleichen Vol. Wasser an Vol. % erleidet. Resultate:

| Temperatur des Wasserbades | Nr. | Absolut. Gew. in g | Spec. Gew. bei 12° C. | Verlust beim Schütteln mit dem gleichen Vol. Wasser in Vol. % |
|----------------------------|-----|--------------------|-----------------------|---|
| 84° C. | 1 | 228 | 0,906 | 18 |
| 85 | 2 | 230 | 0,906 | 17 |
| | 3 | 230 | 0,906 | 17 |
| | 4 | 231 | 0,906 | 17 |
| 86—92 | 5 | 231 | 0,907 | 17 1/2 |
| | 6 | 242 | 0,907 | 17 1/2 |
| 93—95 | 7 | 240 | 0,908 | 20 |
| | 8 | 272 | 0,908 | 17 |
| 96—98 | 9 | 243 | 0,909 | 17 |
| | 10 | 241 | 0,909 | 17 1/2 |
| | 11 | 242 | 0,910 | 20 |
| 99—100 | 12 | 196 | 0,911 | 24 |
| | 13 | 47 | ? | 30 |
| | | 2873 | | |

Berechnet man, wie viele Gew.-Theile Spiritus und Schwefelsäure nach obiger Vorschrift und nach den Vorschriften der Phkk. auf 1 Th. wasserfreies Natriumacetat kommen, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

| | Natriumacetat | Spiritus | Schwefelsäure | Destillat |
|------------------------------|---------------|----------------|----------------|--|
| nach obiger Vorschrift . . . | 1 | 0,75 v. 0,816 | 1,33 v. 1,836 | 1,2 |
| Gall. | 1 | 0,6 v. 0,815 | 1,5 v. 1,843 | ? |
| Russ. | 1 | 0,625 v. 0,832 | 1,25 v. 1,835 | aus der Retorte im Wasserbade bei etwa 80° |
| Dan. | 1 | 0,625 v. 0,813 | 1,083 v. 1,832 | 1,083 |
| Neerl. | 1 | 0,637 v. 0,829 | 1,275 v. 1,832 | ? |
| Helv. | 1 | 0,75 v. 0,832 | 1 v. 1,835 | 1 |
| Bor. VII. | 1 | 0,80 v. 0,832 | 1,33 v. 1,845 | ? |
| Austr., Rom. | 1 | 1 v. 0,8336 | 1,25 v. 1,83 | 1,125 |
| Belg. | 1 | 1 v. 0,8128 | 1 v. 1,84 | ca. 1,113 |

Die Brit. verwendet allem Anschein nach das Salz im krystallisirten Zustande, nimmt auf 1 Th. davon 0,676 Th. Spiritus von 0,838 und 1,5 Th. Schwefelsäure von 1,843 und destillirt ungefähr 1 Th. ab. — Nach diesem allen schreibt die Gall., Russ., Dan. und Neerl. offenbar zu wenig, die Austr., Rom., Belg. und Brit. zu viel Spiritus vor; die Menge der Schwefelsäure kommt weniger in Betracht; sie wird in allen Fällen, wenn auch von der Helv., Belg. und Dan. etwas knapp bemessen, zur Zersetzung ausreichen, wozu die völlige Ueberführung des Salzes in Bisulfat ja nicht erforderlich ist. — Nimmt man, wie dies annähernd die Gall., Russ., Dan. und Neerl. thun, auf 1 Mol. Natriumacetat nur 1 Mol.

Spiritus, so erreicht man nur etwa $\frac{3}{4}$ der sonstigen Ausbeute. So gaben 4,25 kg wasserfreies Salz mit 1 Mol. Spiritus und 1 Mol. Schwefelsäure bei Destillation im Wasserbade 4000 g rohen Essigäther, der an sein gleiches Vol. Wasser 17 Vol. % abgab; durch mehrstündige Steigerung der Temperatur auf 104° konnte kein Tropfen weiteres Destillat gewonnen werden; als aber dem erkalteten Rückstand noch etwa $\frac{1}{4}$ Mol. Spiritus nebst $\frac{1}{5}$ Mol. Schwefelsäure zugesetzt und auf's neue gefeuert ward, wurden an Essigäther von der gleichen Stärke wie der erste noch 1355 g gewonnen, gewiss ein ausreichender Beweis, dass die geringe Ausbeute nur in dem Mangel an Spiritus begründet war.

Die Vorschrift der Hisp., 24 Th. Spiritus von 0,850 mit 16 Th. Essigsäure von 1,075 (= etwa 76 % Säuregehalt) zu mischen, dann allmählig 5 Th. Schwefelsäure von 1,847 zuzusetzen und aus einer Retorte im Sandbade 32 Th. abzudestilliren, kann nicht empfohlen werden. Auch bei günstigeren Mischungsverhältnissen (1,5 Spiritus von 0,830, 1,5 Schwefelsäure, 3,5 Essigsäure v. 49 %) waren aus langhalsigem Kolben im Wasserbade nur etwa 72 % der normalen Ausbeute, und zwar in sehr verdünntem Zustande, zu gewinnen.

In jedem Fall muss der gewonnene Essigäther einer Reinigung unterworfen werden, um nicht nur die mehr oder minder vorhandene freie Säure, sondern hauptsächlich auch den Spiritus und das Wasser zu beseitigen, welche das Destillat begleiten und es unter Mitwirkung der in die Standgefäße eingeschlossenen Luft zu weiterer Säuerung disponiren würden. Man schüttelt zu dem Ende am einfachsten den rohen Aether mit $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Vol. Kalkwasser, dem man, wenn es zur vollständigen Entsäuerung nicht ausreichen sollte, noch ein wenig Aetzkalk, Kali oder Kaliumcarbonat zusetzt. Falls der wieder abgeschiedene Aether an sein gleiches Vol. Wasser noch mehr als 12 Vol. % abgeben sollte, was nur bei grossem Ueberschuss an Spiritus begegnet, so schüttelt man ihn nochmals mit $\frac{1}{3}$ Wasser oder Kalkwasser aus; gewöhnlich sinkt der Absorptionsquotient schon nach dem ersten Ausschütteln auf 11—9 und selbst 8 %. Hat man es ausnahmsweise mit einem sehr spiritusreichen Rohäther zu thun, so nimmt man statt des Wassers eine gesättigte Kochsalzlösung oder den officinellen *Liquor Kalii acetici* zum Ausschütteln, die beide weit weniger Aether lösen. — Den von der Waschflüssigkeit sorgfältig getrennten Aether bringt man in eine trockne Flasche und setzt ihm in mehrstündigen Pausen entwässertes Chlorcalcium unter öfterem Umschütteln zu, bis dasselbe nicht mehr zerfliesst, sondern höchstens noch zusammenballt; gewöhnlich werden schon 4 % des Salzes dazu genügen; nöthigenfalls nimmt man 5—6 %. Man lässt dann unter bisweiligem Umschütteln so lange stehen, bis die anfangs etwas trübe Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, giesst sie hierauf in eine trockne Retorte, rectificirt im Wasserbade und mischt die etwa fractionsweise aufgefangenen, unter sich nicht gleichartigen Destillate. Hier nämlich kehrt sich das ursprüngliche Verhältniss um, indem das Destillat von Anfang bis Ende (vielleicht mit Ausnahme der letzten 2—3 %) an Gehalt zunimmt. Die Waschwässer destillirt man für sich im Wasserbade ab, was sehr rasch in Metallgeräthen geschehen kann, fängt das Destillat fractionsweise auf und scheidet aus den einzelnen Portionen den Aether durch Kochsalz- oder Kaliumacetatlösung, um ihn dann wie oben weiter zu behandeln; die letzten Destillate stellen nur einen dünnen, mit den genannten Salzlösungen klar mischbaren Spiritus dar.

Beispielsweise gaben die obigen **2873 g** roher Essigäther (S. 316) nach dem Ausschütteln mit 0,4 Vol. Kalkwasser **2323 g** wieder abgeschiedenen Aether. Die Waschflüssigkeiten lieferten erst 275 g ätherhaltige, dann noch 350 g spirituöse Flüssigkeit, letztere von 0,970 spec. Gew. Aus dem ätherhaltigen Antheil wurden durch Liquor Kalii acetici **211 g** Aether abgeschieden, welche mit obigen 2323 g durch **117 g** Chlorcalcium entwässert wurden und durch nachherige Rectification **2473 g** fertigen Essigäther (aus 2400 g Natriumacetat) lieferten, welcher bei 16° C. ein spec. Gew. von 0,904 besass und an sein gleiches Vol. Wasser 6 Vol. % abgab. Theoretisch sollten 2400 g Natriumacetat 2575,6 g absoluten Essigäther geben; vorstehende praktische Ausbeute beträgt davon 96 %, wenn auch das Product nicht im strengsten Sinne als absolut anzusehen ist.

Die Verschiedenartigkeit der bei der Rectification erhaltenen einzelnen Fractionen ergibt folgendes Beispiel: **3820 g** roher Essigäther von 0,902 spec. Gew., an das gleiche Vol. Wasser 18 Vol. % abgebend, wurden mit gleichviel Liquor Kalii acetici von 1,178 ausgeschüttelt. Der wieder abgeschiedene Aether betrug **3420 g**, besass das ursprüngliche spec. Gew., gab aber an Wasser nur noch 10½ Vol. % ab. Nach der Entwässerung durch **160 g** Chlorcalcium wog die klar abgegossene Flüssigkeit noch **3320 g**, zeigte ein spec. Gew. von 0,897 und gab an Wasser 8 Vol. % ab; sie wurde im Wasserbade rectificirt und lieferte dabei:

| | Essigäther | | Verlust an das gleiche Volum Wasser in Vol. % | Temperatur des kochenden Essigäthers |
|----|---------------|----------------|---|--|
| | absolut. Gew. | spec. Gew. | | |
| 1 | 355 g | 0,877 | 12 | 70 —72,5° C. |
| 2 | 340 | 0,887 | 12 | 72,5—76 |
| 3 | 340 | 0,894 | 11 | 76 |
| 4 | 355 | 0,897 | 10 | 76 |
| 5 | 355 | 0,899 | 9 | 76 —76,2 |
| 6 | 365 | 0,9015 | 8 | 76,2—77,2 |
| 7 | 345 | 0,9025 | 7 | 77,2 |
| 8 | 350 | 0,905 | 6 | 77,2—78 |
| 9 | 330 | 0,908 | 5 | 78 —79,4 |
| 10 | 135 | 0,9135 | 6 | 79,4—99 (als minder rein zurückgestellt) |
| | 3270 g | gemischt 0,898 | gemischt 8% | |

Bisweilen zeigt der Essigäther kleine Mengen von Butteräther, die sich nach Verdunstung des ersteren durch ananasartigen Geruch verrathen; sie gehen bei der Reinigung des Rohäthers grösstentheils in die Waschflüssigkeiten, bei der Rectification in die letzten Antheile des Destillates über. Es ist deshalb rathsam, diese letzten und die aus den Waschflüssigkeiten zurückgewonnenen Antheile nur dann dem übrigen Product beizumischen, wenn sie frei von Butteräther sind. — Mit Emphyreuma verunreinigter Essigäther, wie ihn der Handel nur zu oft liefert, sei es wegen Verwendung eines aus Holzessig stammenden und nicht gehörig gereinigten Salzes, sei es zufolge mangelhafter Darstellungsmethoden, sollte vom arzneilichen Gebrauch durchaus ausgeschlossen sein, da er den Kranken bei innerlicher Anwendung ungemein belästigen kann.

Der gereinigte Essigäther bildet eine klare, farblose, leicht flüchtige und entzündliche Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Geruch, der

nach Verdunstung des Haupttheils weder brenzlich noch ananasartig sein darf. Er siedet bei 74—76° (Germ., 72,8° Gall., 74—75° Fenn., 74,4° Brit.) und hat im reinen Zustande ein spec. Gew. von 0,906, welches allerdings für sich allein von keiner Beweiskraft für die Güte ist. Nach den Phkk. beträgt es 0,889—0,897 (U. S.), 0,89 (Belg.), 0,89—0,904 (Helv.), 0,900 (Austr., Brit., Hung., Rom., Russ.), 0,900—0,904 (Dan., Fenn., Germ., Neerl., Norv., Suec.), 0,915 (Gall.), 0,916 (Hisp.). Lackmuspapier darf durch den Essigäther nicht sofort geröthet werden (Fenn., Germ.).

Mit Spiritus und Aether mischt sich der Essigäther in allen Verhältnissen; in Wasser löst er sich um so weniger, je reiner er ist. Da aber das officinelle Product keine chemisch reine und einheitliche Substanz, sondern immer noch ein Gemisch (aus Essigäther, Spiritus und Wasser) ist, wie dies ganz deutlich aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, die das Verhalten der bei der Rectification erhaltenen einzelnen Fractionen zeigt, so findet durch Schütteln mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Wasser eine Spaltung in mehr und in weniger lösliche Theile statt, und scheiden sich letztere vorzugsweise ab, während sich erstere vorzugsweise lösen, je nach den gegebenen Verhältnissen. Ganz falsch ist es daher, wie anscheinend mehrere Phkk. noch heute thun, aus der theilweisen Löslichkeit in Wasser auf die Löslichkeit im Ganzen schliessen zu wollen. In weniger als **13—14 Gew.-Th.** Wasser sollte sich kein officineller Essigäther lösen; dagegen verlangen die Belg. und Graec. „nicht weniger als 7“, die Austr. und Hung. „mehr als 9“, die Brit. und Norv. **10**, die Gall. und Rom. **12**, aber nur die Russ. und U. S. gegen **17 Th.** Wasser als erforderlich zur Lösung von **1 Th.** ihres Essigäthers. — Andere Phkk. schütteln ihr Product in einem graduirten Glase mit seinem gleichen Vol. Wasser aus und bestimmen, wie viele Vol. % hierbei der Aether höchstens verlieren darf; nicht mehr als **10 Vol. %** dürfen es sein nach der Fenn., Germ., Neerl., Russ., Suec., U. S., nicht mehr als **15 Vol. %** nach der Dan. Das Ausschütteln mit Glycerin nach der Helv. ist wegen der langsamen Trennung nach dem Schütteln nicht zu empfehlen.

Der wirkliche Gehalt an Reinsubstanz dürfte sich nach den Vorschriften und Anforderungen der verschiedenen Phkk. zwischen 88—96% bewegen und 98% wohl nicht übersteigen.

Als eine nachtheilige Verunreinigung muss ein Wassergehalt gelten, welcher in kleinen Mengen zugesetztes Chlorcalcium oder Kaliumcarbonat nach wiederholtem Durchschütteln innerhalb einiger Stunden deutlich feucht macht oder gar zum Zerfliessen bringt, weil er den Essigäther unter Eintritt saurer Reaction zur Zersetzung disponirt.

Aufbewahrung: in sorgfältig verschlossenen, nicht sehr grossen Flaschen, im Kühlen.

100. Aether anaestheticus.

Aether hydrochloricus chloratus, ARAN'S Aether.

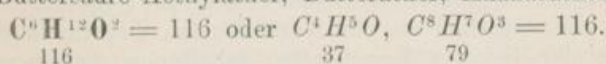
Ein Product der bei zerstreutem Tageslicht stattfindenden längeren Einwirkung von Chlor auf mit einer Schicht Wasser bedecktes Aethylidenchlorid, nach der Entsäuerung und Rectification ein nicht constantes Gemenge von Aethylidenchlorid (α -Dichloräthan) mit Tri-, Tetra-, Pentachloräthan darstellend, in dem sich bisweilen auch etwas Hexachloräthan (Chlorkohlenstoff) findet.

Klare, farblose Flüssigkeit von ätherischem und zugleich aromatischem, schwach campherartigem Geruch und süsslich-aromatischem Geschmack, auf mit Wasser befeuchtetes Lackmuspapier neutral reagierend, mit Alkohol, Aether, sowie den meisten fetten und ätherischen Ölen leicht und klar mischbar, in Wasser unlöslich, nicht entzündlich. Spec. Gew. 1,5—1,6. Siedepunkt 120—135° (Helv.).

Aufbewahrung: vorsichtig, geschützt vor Luft und Licht, die darauf leicht zersetzend wirken.

101. Aether butyricus.

Buttersäure-Aethyläther, Butteräther, Ananasäther.



Wird durch Destillation oder Erhitzung buttersaurer Salze (mit Kali verseifter Butter oder buttersaurem Baryt) mit Spiritus und Schwefelsäure oder auch aus freier Buttersäure gewonnen. Von letzterer löst man 8 Th. in 5 Th. Alkohol, setzt 5 Th. Schwefelsäure langsam unter Umrühren zu, erhitzt im Wasserbade eine Zeit lang auf 80°, lässt dann einen Tag lang verschlossen stehen, giesst darauf das Ganze in kaltes Wasser, hebt den abgeschiedenen Aether ab, wäscht ihn mit verdünnter Sodalösung durch Schütteln bis zur vollständigen Entsäuerung aus, entwässert durch Chlorcalcium und rectificirt.

Klare, farblose, neutrale, leicht entzündliche, mit Spiritus mischbare, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit, welche in verdünntem Zustande angenehm ananasartig riecht, und durch Kalilauge selbst beim Kochen nur schwierig in buttersaures Salz und Alkohol zerlegt wird. Spec. Gew. nahezu 0,9. Siedepunkt 113—115°. — Findet in spirituöser Verdünnung als Ananasessenz Verwendung.

102. Aether cantharidatus.

Liquor epispasticus Brit.; Cantharidenäther.

Ein ätherischer Cantharidenauszug, der wesentlich nur zur Darstellung des Collodium cantharidatum (s. d.) dient und nach mehreren Phkk. durch Maceration und Auspressen, weit zweckmässiger aber durch das Verdrängungsverfahren dargestellt wird. Die vorgeschriebenen Verhältnisse sind:

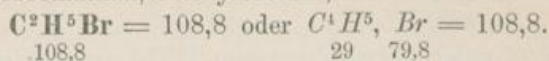
| | Cantharides gr. m. pulv. | Aether | Aether acetic. | Ausbeute | Darstellungsmethode |
|-------------|-----------------------------|-------------|-----------------------|-------------|---|
| Belg. . . | 10 Th. | 15—16,5 | — | 10 Th. | 3tägige Maceration und Auspressen |
| Dan., Norv. | 10 „ | 16 | — | 11 „ | in geeignetem (Verdrängungs-) Apparat |
| Germ. . . | 10 „ | 16 u. q. s. | — | 8,4 „ | 3tägige Maceration, Koliren und Nachwaschen |
| Helv. . . | 10 „ | 15 | — | 10 „ | kunstgemäss (Verdrängung?) |
| Neerl. . . | 10 „ | 15 | — | 10 „ | Extraction |
| Russ. . . | 10 „ | 17,5 | — | 10 „ | 4tägige Maceration |
| Brit. . . | 5 Unzen | — | 3 Fl. Unz. + q. s. | 20 Fl. Unz. | 1tägige Maceration, dann Verdrängung |

Die Auszüge sind von grüner oder bräunlichgrüner Farbe und wirken auf die Haut röthend, brennend und blasenziehend.

Aufbewahrung: vorsichtig, in gut verschlossenen Flaschen.

103. Aether hydrobromicus.

Aether bromatus (preuss. Arzneitaxe), *Éther brômhydrique* Gall.,
Monobromäthan, Aethylbromür, Bromwasserstoffäther.



108,8

29 79,8

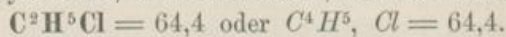
1 Th. amorpher Phosphor wird mit 6 Th. absolutem Alkohol übergossen, gut abgekühlt, allmählig 6 Th. Brom eingetragen und nach 24 Stunden das entstandene Aethylbromür im Wasserbade unter starker Kühlung abdestillirt. — Die Gall. mischt 70 g Spiritus von 0,815 mit 120 g Schwefelsäure von 1,843 vorsichtig in einem 1/2-Literkolben, kühlt gut ab und trägt in kleinen Portionen unter jedesmaligem Umschütteln und fortgesetztem Abkühlen 120 g pulverisirtes Bromkalium ein. Darauf wird der Kolben mit einem LIEBIG'schen Kühler verbunden, dessen Ausflussrohr durch ein wenig Wasser gesperrt ist, um die Verflüchtigung von Aethylbromür zu verhindern, und nach erfolgter Einwirkung (wofür kein Zeitraum und kein Merkmal angegeben ist) aus einem auf etwa 125° erhitzten Sandbade destillirt. — Das rohe Destillat wird mit einer schwachen Sodalösung, nach der Gall. mit 5%iger Kalilauge und nach der Trennung davon mit dem 3—4fachen Volum Wasser ausgeschüttelt, durch Chlorcalcium entwässert und aus dem Wasserbade bei gelindeste Wärme, nach der Gall. unterhalb 39° und nach Vermischung mit 10% Mandelöl, rectificirt.

Klare, farblose, stark lichtbrechende, neutrale Flüssigkeit von ätherartigem, nach der Gall. knoblauchartigem Geruch, fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether und Alkohol. Spec. Gew. 1,473 (Gall., bei 0°, 1,4189 nach MENDELEJEFF bei 15°). Siedepunkt 38,5—38,8°. Färbt sich an Luft und Licht gelb durch freiwerdendes Brom, welches HAGER durch Schütteln mit Blattsilber zu beseitigen empfiehlt. Wird durch wässrige und spirituöse Kalilösung unter Bildung von Aether und Bromkalium zersetzt.

Aufbewahrung: vorsichtig, in nur kleinen Mengen (Gall.), unter luftdichtem Verschluss, im Kühlen und Dunkeln.

104. Aether hydrochloricus.

Aethylehlorür, Monochloräthan, leichter Salzäther.



64,4

29 35,4

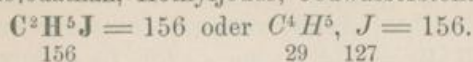
Bestandtheil des Spiritus Aetheris chlorati. Entsteht als erstes Product bei Einwirkung von Chlor auf Aethan. Behufs der Darstellung sättigt man absoluten Alkohol unter guter Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas, lässt einige Tage wohlverschlossen im Kühlen stehen, destillirt dann bei gelindeste Wärme, leitet die Dämpfe zur Entsäuerung durch Wasser von 25° und verdichtet sie schliesslich unter Kühlung mit Eis. — Das farblose Product ist äusserst flüchtig, siedet schon bei 12°, entzündet sich leicht und brennt mit grünesäumter Flamme,

Beckurts und Hirsch, Handbuch der praktischen Pharmacie.

löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Spec. Gew. 0,9214 bei 0°.

105. Aether hydrojodicus.

Aether jodatus (preuss. Arzneitaxe), *Éther iodhydrique* Gall., Monojodäthan, Aethyljodür, Jodwasserstoffäther.



Wie Nr. 103 unter Verwendung von 1 Th. amorphem Phosphor, 5 Th. absolutem Alkohol und 10 Th. Jod herzustellen. — Die Gall. bringt 5 g amorphen Phosphor und 60 g Spiritus von 0,815 in eine im Sandbade liegende Tubulatretorte, die mit einer langhalsigen Vorlage verbunden ist, trägt nach und nach durch den Tubus 40 g Jod ein, lässt 24 Stunden in Berührung und destillirt danach bei etwa 80° ab. Das Destillat wird mit einer schwachen Lösung von doppelt-schweflig-saurem Natron bis zu völliger Entfärbung gewaschen, die abgeschiedene ätherische Flüssigkeit mit ihrem 3—4fachen Volum Wasser ausgeschüttelt, nach der Trennung mittelst des Scheidetrichters zur Entwässerung 24 Stunden lang mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht, und dann für sich im Wasserbade destillirt. Das Product muss sogleich in vollzufüllende und sorgfältig zu verschliessende Flaschen gebracht werden.

Klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von ätherartigem, nach der Gall. zugleich knoblauchartigem Geruch, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und Alkohol. Spec. Gew. 1,975 (Gall., bei 0°, 1,9309 nach MENDELEJEFF bei 15°). Siedepunkt 72°. Sehr unbeständig; zersetzt sich freiwillig, schon bei zerstreutem Licht, und färbt sich durch freiwerdendes Jod roth (Gall., nach Anderen rosenroth bis braun). Darf in gefärbtem Zustande nicht benutzt, kann aber nach HAGER durch Schütteln mit Blatt-silber entfärbt und wieder brauchbar gemacht werden.

Aufbewahrung: vorsichtig, in kleinen, gänzlich gefüllten, vor Lichtzutritt vollständig geschützten Fläschchen.

106. Aether Petrolei.

Petroleumäther.

Die bei Destillation des amerikanischen Petroleums zuerst übergehenden, flüchtigsten Antheile von 50—60° Siedepunkt und 0,660 bis 0,670 (Helv.) oder 0,670—0,675 (Germ. I., Russ.), bisweilen auch noch niedrigerem (0,650—0,620) spec. Gew., wesentlich aus Pentan und Hexan, d. i. Kohlenwasserstoffen von der Formel C⁵H¹² und C⁶H¹⁴ bestehend.

Klare, farblose, kaum nach Petroleum riechende, leicht und ohne Hinterlassung von Geruch flüchtige, sehr leicht entzündliche Flüssigkeit, die sich mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen, aber nicht mit Wasser mischt, und 2,5—3 Th. Spiritus von 0,83 zur Lösung bedarf. Nimmt, besonders unter Mitwirkung des Lichtes, leicht Sauerstoff aus der Luft auf, wodurch spec. Gew. und Siedepunkt erhöht werden.

Mischt man 4 Vol. Petroleumäther mit 1 Vol. Liquor Ammonii caustici spirituosus (s. d.) und ein wenig Silbernitrat (Germ. I., Russ.) oder mit einer spirituösen Lösung von Silbernitratammoniak (Helv.), und bringt einige Minuten lang durch Einstellen in heisses Wasser zum Kochen,

so darf keine Bräunung oder Schwärzung (durch Schwefelsilber oder metallisches Silber) stattfinden, die auf Gegenwart leichter Oele aus Stein- und Braunkohlen, Torf, Schiefen u. dgl. deuten würde.

Aufbewahrung: mit gleicher Vorsicht wie die des Aethers S. 313.

107. Aether phosphoratus.

Aetherische Phosphorlösung, Phosphoräther.

1 Th. gut abgetrockneter Phosphor wird fein zerschnitten oder auch in Pulverform mit 48 Th. (Russ.), 60 Th. (Helv.), 80 Th. (Graec.) Aether in einer gut zu verschliessenden Flasche, welche davon zu $\frac{3}{4}$ — $\frac{7}{8}$ gefüllt wird, übergossen und damit unter häufigem Schütteln 3—4 Tage lang in Berührung gelassen, hiernach einige Stunden lang in den kühlen Keller oder in kaltes Wasser gestellt und endlich von dem Ungelösten sorgfältig abgegossen. Verschüttete Tropfen, die auf organischen Stoffen verdunsten, können dieselben leicht zur Entzündung bringen.

Klare, farblose, nach Aether und Phosphor riechende, leicht entzündliche und sehr giftige Flüssigkeit, die je nach der Stärke des Aethers, der Temperatur des Lagerraums und der Dauer der Aufbewahrung $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{200}$ Phosphor enthält. Die Haltbarkeit beschränkt sich auf wenige Monate, daher ist bei dem seltenen Gebrauch die Anfertigung *ex tempore* zu empfehlen, wozu bei feiner Zertheilung des Phosphors und häufigem Schütteln 2—3 Stunden genügen. — Die Pulverisirung geschieht nach der Russ. derart, dass man den Phosphor in einer Flasche unter 24 Th. Spiritus durch Einsenken in warmes Wasser zum Schmelzen bringt, während des Erkaltes durch Umschütteln fein vertheilt und nach Abgiessen des Spiritus mit etwas Aether nachwäscht. Vor dem Umschütteln suche man bei geöffnetem Stöpsel die eingeschlossene Luft durch Spiritusdampf zu verdrängen, indem man vorsichtig umschwenkt, ohne dabei Phosphortheilchen an die Oberfläche zu bringen, wonach die Flasche sogleich fest zu verschliessen ist.

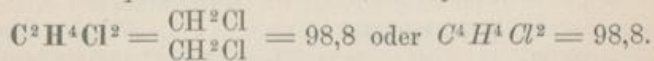
Maximale Einzelgabe 0,125 (Russ.), 0,25 oder 5 Tropfen (Helv.);

maximale Tagesgabe 0,60 (Russ.), 0,75 oder 15 Tropfen (Helv.).

Aufbewahrung: höchst vorsichtig, in kleinen, vollgefüllten, fest verschlossenen Fläschchen, im Kühlen und Dunkeln.

108. Aethylenum chloratum.

Liquor Hollandicus, Aethylenchlorid.



Gleiche Volumina Aethylen und trocknes Chlor vereinigen sich unter Wärmeentwicklung zu Aethylenchlorid ($\text{C}^2\text{H}^4 + \text{Cl}^2 = \text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$). Man leitet das durch Erhitzen einer Mischung von 1 Th. Spiritus und 4 Th. Schwefelsäure, welcher zur Vermeidung heftigen Schäumens so viel Kiessand zugesetzt ist, dass eine kaum flüssige Masse entstanden ist, dargestellte und durch Waschen mit verdünnter Kalilauge von schwefliger Säure befreite Aethylen gleichzeitig mit trockenem Chlor in einen Glasballon, dessen nach unten gekehrter Hals in ein von aussen abgekühltes Glasgefäss reicht. Das in diesem sich sammelnde Aethylenchlorid wird durch Schütteln mit Sodalösung entsäuert, darauf mit Schwefelsäure so oft durchgeschüttelt, als sich diese noch färbt, schliesslich rectificirt

und der bei 84—86° übergehende Antheil als reines Präparat für sich gesammelt.

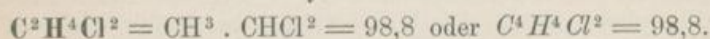
Klare, farblose, chloroformartig riechende, süsslich brennend schmeckende, bei 85—86° siedende, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, von 1,270 spec. Gew. bei 0°, und 1,252—1,255 bei 15°, welche beim Erwärmen mit weingeistiger Kalilauge sich unter Abscheidung von Chlorkalium und zwiebelartig riechendem Vinylchlorid (C^2H^3Cl) zersetzt und angezündet mit grünesäumter, russender Flamme unter Entwicklung salzsaurer Dämpfe verbrennt.

Das mit A. geschüttelte Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht verändern, und durch Silbernitrat nicht getrübt werden (Salzsäure); eine Beimengung von Chloroform erhöht das spec. Gew., eine solche von Aethylidenchlorid erniedrigt dasselbe; letzteres giebt sich auch durch Bräunung der mit dem A. geschüttelten Schwefelsäure zu erkennen.

Aufbewahrung: vorsichtig, in gut verschlossenen Gefässen.

109. Aethylidenum chloratum.

Aethylidenchlorid.



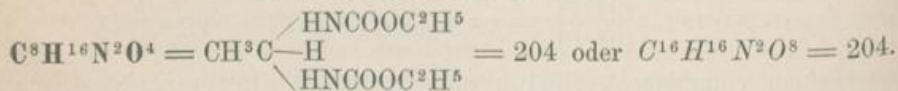
Das dem Aethylenchlorid isomere A. entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl (C^2H^5Cl) im Sonnenlichte; bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aldehyd und Auffangen der bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur überdestillirenden Flüssigkeit ($CH^3 \cdot CHO + PCI^5 = CH^3 \cdot CHCl^2 + PCI^3O$); wird auch in grösseren Mengen als Nebenproduct bei der Fabrikation von Chloral gewonnen.

Klare, wasserhelle Flüssigkeit von chloroformartigem Geruche und süsslichem Geschmacke, welche bei 58—59° siedet, das spec. Gew. 1,181 bis 1,182 besitzt, in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich ist.

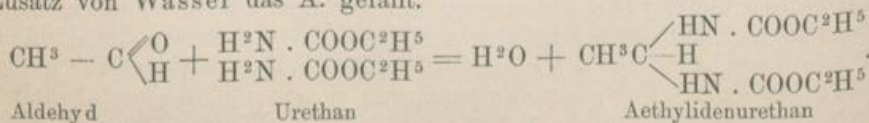
Salzsäure verräth sich durch die Röthung, welche blaues Lackmuspapier durch das mit dem A. geschüttelte Wasser erfährt, Chloroform und Aethylenchlorid geben sich durch höheres spec. Gew. und höheren Siedepunkt zu erkennen.

Aufbewahrung: vorsichtig, in gut verschlossenen Gefässen.

110. Aethylideno-Urethanum.



Urethan (2 Mol.) und Aldehyd (1 Mol.) vereinigen sich unter Austritt von Wasser zu Aethylidenurethan. Man löst Urethan in Aldehyd, setzt ein wenig Wasser und etwas verdünnte Salzsäure hinzu; nachdem die Vereinigung unter starker Wärmeentwicklung erfolgt ist, wird durch Zusatz von Wasser das A. gefällt.



Aldehyd

Urethan

Aethylidenurethan

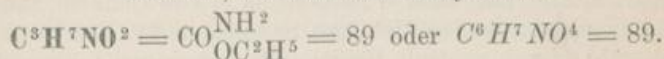
Weisse, atlasglänzende Nadeln, welche in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht, schwerer in kaltem Wasser löslich sind und bei 126° schmelzen.

Die Reinheit ergibt sich aus dem richtigen Schmelzpunkte und der vollständigen Flüchtigkeit auf dem Platinblech.

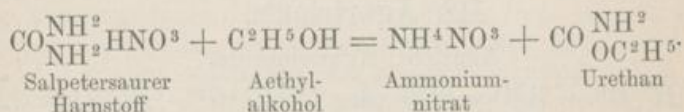
Aufbewahrung: vorsichtig, in fest verschlossenen Gefässen.

111. Aethylo-Urethanum.

Urethan, Carbaminsäureäthyläther.



Den generellen Namen Urethane führen alle Aether der Carbaminsäure ($CO \begin{matrix} NH^2 \\ | \\ OH \end{matrix}$, d. i. Kohlensäure $CO \begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix}$, in welcher 1 OH durch Amid, NH^2 , ersetzt ist). Der am besten gekannte Aether ist das Aethylurethan $CO \begin{matrix} NH^2 \\ | \\ OC^2H^5 \end{matrix}$, welches daher auch einfach Urethan genannt wird. Zur Darstellung des A. lässt man in geschlossenem Glasrohr oder bei der Fabrication im Grossen in Autoclaven bei einer Temperatur zwischen 120—130° Aethylalkohol im Ueberschuss auf salpetersauren Harnstoff einwirken.



Die Benutzung von reinem Harnstoff an Stelle des salpetersauren Harnstoffs ist nicht rathsam, weil das sich dann bildende Ammoniak zur Rückbildung von Harnstoff Veranlassung geben könnte ($CO \begin{matrix} NH^2 \\ | \\ OC^2H^5 \end{matrix} + NH^3 = CO \begin{matrix} NH^2 \\ | \\ NH^2 \end{matrix} + C^2H^5OH$), während das salpetersaure Ammon völlig un-
schädlich ist. Das Reactionsproduct wird in der eben genügenden Menge Wasser gelöst, die filtrirte Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Urethan wird durch Destillation und Umkrystallisiren des Destillats aus Wasser gereinigt.

Farblose, säulenförmige Krystalle ohne Geruch, von eigenthümlichem, kühlendem Geschmacke, bei 48—50° schmelzend, zwischen 170 und 180° siedend, und entzündet mit wenig leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennend. In Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform ist es leicht und klar löslich; die wässrige Lösung reagirt neutral. Nach VULPIUS genügen zur Lösung von 1 Th. U. bei mittlerer Temperatur 1 Th. Wasser, 0,6 Th. Alkohol, 1 Th. Aether, 1,5 Th. Chloroform, 3 Th. Glycerin, 15 Th. Ricinusöl und 20 Th. Olivenöl.

Charakteristische Identitätsreactionen giebt es für das Urethan nicht; man muss sich für die Erkennung desselben auf den Nachweis der Bestandtheile der Verbindung, Kohlensäure, Ammoniak und Aethylalkohol beschränken. Die Lösung des Urethans in Schwefelsäure entwickelt in der Wärme einen ruhigen Strom Kohlensäure, welche leicht an der Trübung eines mit Kalkwasser benetzten Glasstabes erkannt werden kann [$CO \begin{matrix} NH^2 \\ | \\ OC^2H^5 \end{matrix} + H^2O + SH^2O^4 = CO^2 + C^2H^5OH + NH^4HSO^4$]. Zum Nachweis

des Ammoniaks erwärmt man A. mit Natronlauge ($\text{CO}^{\text{NH}^2}_{\text{OC}^2\text{H}^5} + 2 \text{NaOH} = \text{NH}^3 + \text{C}^2\text{H}^5\text{OH} + \text{Na}^2\text{CO}^3$); Ammoniak giebt sich durch Geruch und durch die Bläuung von rothem Lackmuspapier zu erkennen. Spiritus erkennt man durch Auflösen von 0,6 g A. in 5 ccm Wasser, Zusatz von 1 g Natriumcarbonat und einigen Körnchen Jod an dem Geruche nach Jodoform, welches sich auch während des Erkaltes in Krystallen abscheidet.

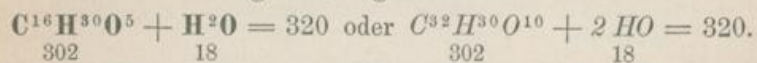
Die Reinheit des U. ergibt sich durch die vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen auf dem Platinbleche (Abwesenheit anorganischer Verunreinigungen), durch den richtigen Schmelzpunkt (Feuchtigkeit drückt denselben herab), durch neutrale Reaction der wässrigen Lösung (alkalische Reaction deutet auf eine Zersetzung), durch die Abwesenheit von Chloriden und Salpetersäure, auf welche die wässrige Lösung (1 + 9) mit Silbernitrat und durch Vermischen von 2 Vol. derselben mit 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und Ueberschichten mit 2 Vol. Ferrosulfatlösung geprüft wird (weisse Trübung oder braune Mittelzone zeigen Chlor resp. Salpetersäure an).

Aufbewahrung: vorsichtig, in gut verschlossenen Gefässen.

Maximaleinzeldose: (nach RIEGEL) 4 g.

112. Agaricinum.

Agaricin, Agaricinsäure.



Ein Bestandtheil des Lärchenschwammes, *Polyporus officinalis* FRIES.

Gepulverter Lärchenschwamm wird mit Spiritus bis zur Erschöpfung extrahirt, die Lösung, welche vier verschiedene Harze, von SCHMIEDER als α -, β -, γ - und δ -Harz bezeichnet, enthält, wird concentrirt; dabei scheiden sich weisse, das Agaricin enthaltende Harze aus, während rothe Harze in Lösung bleiben. Man behandelt die weissen Harze mit Spiritus unter Zusatz von Kalihydrat; in Lösung geht das Kaliumsalz des α -Harzes, ungelöst bleibt das Kaliumsalz des β -Harzes; man filtrirt und behandelt den Rückstand mit Wasser, unlöslich bleibt das mit Kali sich nicht verbindende γ -Harz, während das β -Harz als Kaliumsalz in die wässrige Lösung geht. Man fällt diese mit Chlorbaryum und zerlegt die siedend-heisse Lösung desselben in 30%igem Spiritus mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem Filtrat scheidet sich das Agaricin aus, welches durch Umkrystallisiren aus 30%igem Weingeist gereinigt wird.

Weisses amorphes (D. Ph.C.) oder weisses seidenglänzendes, krystallinisches Pulver von schwachem Geruch und Geschmack, das unter dem Mikroskop aus vierseitigen Blättchen bestehend erscheint, in kaltem Wasser nur wenig löslich ist, in heissem Wasser zu einer trüben, stark schäumenden Flüssigkeit wird, welche Lackmus röthet, und in etwa 130 Th. kaltem und 10 Th. heissem Weingeist, noch leichter in heisser Essigsäure, nur wenig in Aether, kaum in Chloroform sich löst. Aetzende Alkalien nehmen es zu einer beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf. Schmelzpunkt 128–129°, gegen 140° (D. Ph.C.). Bei 80°, auch schon beim Aufbewahren über Schwefelsäure, wird 1 Mol. Krystallwasser abgespalten.

Das Agaricin ist eine zweibasische, dreiatomige Säure, ihre Constitution wird durch die Formel $C^{14}H^{27}(OH)\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + H^2O$ ausgedrückt.

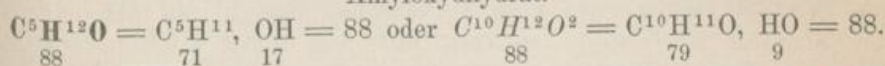
Als Identitätsreaction und zugleich zum Nachweise der anderen im Lärchenschwamm vorkommenden Harze kann mit Vortheil das Verhalten des Kaliumsalzes dienen, welches in absolutem Alkohol unlöslich, in Wasser leicht löslich ist, während die Kaliumsalze anderer Harze ein abweichendes Verhalten zeigen: 0,1 g Agaricin in 14 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen alkoholischer Kalilösung versetzt muss einen weissen Niederschlag geben, welcher in Wasser vollkommen löslich ist. Auf dem Platinblech erhitzt, muss das Agaricin verbrennen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Dosis: 0,005—0,010.

Aufbewahrung: vorsichtig, in gut verschlossenen Gefässen.

113. Alcohol amylicus.

Alcohol amylicum Brit., Gährungsamylalkohol, Fuselöl, Amyloxydhydrat.



Wird aus dem bei Massendarstellung des Kartoffelspiritus als Nebenproduct gewonnenen Kartoffelfuselöl nach der Brit. durch fractionirte Destillation dargestellt, wobei nur die zwischen 253—260° F. (122,8 bis 126,7° C.) übergehenden Antheile gesammelt werden sollen.

Die quantitativ wichtigste Verunreinigung des rohen Fuselöls besteht in Alkohol, der 20—30% davon zu betragen pflegt, wenn er nicht etwa absichtlich in noch grösserer Menge zugemischt ist. Trotz ihres sehr verschiedenen Siedepunktes gelingt die Trennung des Alkohols vom Fuselöl durch Destillation nur sehr unvollständig; erst wenn der Retortenrückstand die Temperatur von etwa 132° angenommen hat, ist die Austreibung des Alkohols beendet, jener Rückstand aber bereits stark gefärbt und auf etwa 30—25% der ursprünglichen Menge reducirt; er reducirt sich noch weiter, wenn man die Vorlage nicht sogleich wechseln kann, und die schliessliche Ausbeute wird noch dadurch verringert, dass man die Destillation unterbrechen muss, bevor die letzten Antheile übergegangen sind. Durch wiederholte Rectification der unreinen Destillate, namentlich der späteren Fractionen, ist unter ähnlichen Uebelständen noch etwas weiteres reines Fuselöl zu gewinnen.

Eine nur unvollkommene Abhilfe bringt das vorherige Ausschütteln des Rohproductes mit Wasser, von dem es sich oft nur sehr langsam wieder trennt. Dagegen bewährt sich folgendes, i. J. 1862 von uns empfohlenes Verfahren (s. Arch. d. Ph. 159. S. 30—33): Man schüttelt das rohe Fuselöl mit seinem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung wiederholt und kräftig durch, trennt das Oel von der wässrigen Lösung durch Heber oder Scheidetrichter und behandelt es noch 2—3mal, je nach dem Ergebniss einer in einem graduirten Glasrohr anzustellenden Probe, ebenso mit neuer Kochsalzlösung. Weder durch diese noch durch schliessliches Ausschütteln mit reinem Wasser gelang es, die letzten Spuren von Alkohol zu beseitigen. Bringt man jedoch das ausgewaschene Fuselöl mit der 3—4fachen Menge Wasser in eine Retorte oder metallene Destillirblase und unterwirft es der Destillation, so geht das Oel mit

Leichtigkeit rein, farblos und seiner ganzen Menge nach über, während die geringen Spiritusreste in dem mit übergehenden Wasser gelöst bleiben. Die Destillation schneidet plötzlich scharf ab derart, dass sogleich völlig ölfreies Wasser übergeht, sobald die dauernd gleichmässige Austreibung des von der wässrigen Flüssigkeit sich unverzüglich scharf sondernden Oeles beendet ist. — Man giesst nun die Waschflüssigkeiten nebst dem wässrigen Destillat in die Blase zurück und zieht daraus den Spiritus ab, der bei Verwendung als Brennspritus noch die Kosten der Rectification deckt. — Man darf nicht fürchten, dass der den Kleidern und Haaren so hartnäckig anhängende widerliche Fuselgeruch von den Metallgeräthen schwer zu trennen sei; im Gegentheil sind sie davon durch kurzes Auskochen sehr leicht und weit rascher zu befreien, als nach Destillation der weitmeisten aromatischen Wässer.

Die von dem wässrigen Destillat getrennte, klare und farblose Flüssigkeit stellt bis auf eine verschwindend kleine Menge den Gehalt des Rohproductes an Amylalkohol dar, welcher hinreichend rein ist, um zur Darstellung der künstlichen Baldriansäure (S. 299) zu dienen. Will man ihn, etwa für analytische Zwecke, noch weiter reinigen, so entzieht man ihm die letzten etwa noch vorhandenen Spuren von Alkohol und Wasser durch 1—2tägige Lagerung über ein wenig Chlorcalcium, rectificirt aus einer trocknen Retorte mit eingesenktem Thermometer, und fängt nur die zwischen 130—132° übergehenden Antheile als rein auf.

Der gereinigte Amylalkohol bildet eine klare, farblose, stark lichtbrechende, neutrale Flüssigkeit von durchdringendem, widerlich betäubendem, zum Husten reizendem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. 0,814 (0,818 Belg., Brit.). Siedepunkt 131,4° (132° Belg., 132,2° Brit. v. J. 1867). Er ist fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether und ätherischen Oelen; brennbar, aber ohne Docht etwas schwer entzündlich. In Berührung mit Platinmohr oxydirt er sich an der Luft langsam zu Baldriansäure. Als ein Gemisch von in optischer Beziehung vorwiegend inactivem mit activem Amylalkohol in meist nur kleineren Mengen wirkt er im Polarisationsapparat bald mehr bald weniger linksdrehend.

114. Alcoholata.

Alcoolats Belg., Gall.

Flüssige Arzneimittel, welche durch Destillation von Spiritus* (unter Zusatz von mehr oder weniger Wasser) über einen oder mehrere riechende Arzneistoffe gewonnen, bisweilen auch durch Lösung ätherischer Oele in Spiritus (*Teintures d'essences* der Gall.) ersetzt werden (Gall.). Meist sind es frische oder getrocknete Vegetabilien, hier und da auch thierische Substanzen oder Chemikalien, deren Riechstoffe man auf diese Art in spirituöse Lösung überzuführen sucht; bisweilen erhalten auch die fertigen Destillate noch anderweite Zusätze. Die Substanzen sollen nach der Gall. gehörig verkleinert, mit der Flüssigkeit eine Zeit lang macerirt und die Destillation im Wasserbade bewirkt werden. — Je nach ihrem grösseren oder geringeren Alkoholgehalt fallen diese Mittel mit den Spirituosen oder den spirituösen Wässern anderer Phkk. zusammen und sind im Einzelnen dort aufzusuchen. — In der Belg. findet sich die Bezeichnung *Alcoholatum*, *Alcoolat* nur noch im Synonymenregister; die einzelnen Mittel gehören gleichfalls den Spirituosen und spirituösen Wässern an.

115. Alcoholaturae.

Alcoolatures Belg., Gall.

Mittel, welche durch die lösende Wirkung des Alkohols auf frische, meist stärker wirkende Vegetabilien, die durch Trocknen eine theilweise oder vollständige Umänderung ihrer Eigenschaften erleiden würden, hergestellt werden (Gall.). Sie entsprechen den aus frischen Vegetabilien hergestellten Tincturen anderer Phkk. und werden im Einzelnen dort Aufnahme finden. — Die Belg., welche die Bezeichnung Alcoholatura, *Alcoolature* nur noch im Synonymenregister gebraucht, versteht darunter narkotische Tincturen, von denen einige aus frischen, andere aus getrockneten Vegetabilien darzustellen sind.

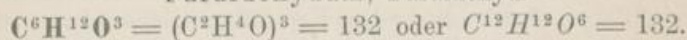
116. Alcoholeta.

Alcoolés Belg., Gall.

Unter dieser neuerdings aufgegebenen und nur noch unter den Synonymen aufgeführten Benennung versteht jetzt die Gall. allgemein spirituöse Tincturen, die Belg. eine kleine Anzahl sämtlich alkoholhaltiger, sonst aber sehr heterogener Mittel, wie Liquor Ammonii anisatus, Mixtura oleoso-balsamica, Spiritus camphoratus und saponatus, Opodeldok und Lösungen verschiedener ätherischer Oele in Spiritus.

117. Aldehydum.

Paraldehydum, Paraldehyd.



Der Paraldehyd ist eine polymere Modification des gewöhnlichen Acetaldehyds $C^2H^4O = CH^3 \cdot CHO$; d. h. Acetaldehyd, von welchem mehrere (3) Molecüle zu einem Molecüle einer neuen Verbindung zusammengesetzt sind.

Der Acetaldehyd findet sich im Runkelrübenspiritus, im Vorlauf des mit Holzkohle entfuselten Spiritus und wird aus dem letzteren in unreinem, nur für technische Zwecke brauchbarem Zustande gewonnen.

In reinem Zustande wird er durch Oxydation des Aethylalkohols dargestellt. Man destillirt ein Gemenge von 4 Th. 80%igem Spiritus, 6 Th. Braunstein, 6 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser, oder von 100 Th. Spiritus, 150 Th. Kaliumbichromat und 200 Th. Schwefelsäure, welche vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, erwärmt das Destillat auf 50°, leitet die Dämpfe in Aether und sättigt die Lösung mit Ammoniakgas. Es scheidet sich krystallinisches Aldehydammoniak aus, welches mit verdünnter Schwefelsäure destillirt wird; die entweichenden Aldehyddämpfe leitet man durch ein auf etwa 22° erwärmtes Chlorcalciumrohr und condensirt sie durch Kühlung. Behufs Umwandlung in Paraldehyd wird der zu einer farblosen, schon bei 20,8° siedenden Flüssigkeit condensirte Acetaldehyd mit kleinen Mengen Salzsäure oder Zinkchlorid versetzt. Es tritt unter Erhitzung fast vollkommene Umwandlung in Paraldehyd ein. Das Reactionsproduct wird auf 0° abgekühlt, die ausgeschiedene Krystallmasse gesammelt, bei gleich niedriger Temperatur abgepresst und destillirt. Diese Operationen werden so lange wiederholt, bis die Gesamtmenge des Präparates bei 124° destillirt.

Klare, farblose, neutrale oder sehr schwach sauer reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherischem und zugleich erstickendem Geruche und brennend kühlem Geschmacke. Sie zeigt bei 15° ein spec. Gew. von 0,992—0,998, siedet bei 124° und erstarrt bei niedrigerer Temperatur zu einer krystallinischen Masse, welche bei $+10,5^{\circ}$ wieder schmilzt. Mit Alkohol und Aether lässt sie sich in jedem Verhältnisse mischen; Wasser löst bei 15° den zehnten Theil seiner Menge; in warmem Wasser ist die Löslichkeit eine geringere, weshalb eine kalt gesättigte Lösung sich beim Erwärmen trübt.

Der P. zeigt die Reactionen der Aldehyde; er geht durch Oxydation, schon durch den Sauerstoff der Luft, in Essigsäure über, ist ein starkes Reductionsmittel, scheidet aus einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung metallisches Silber als glänzenden Spiegel an die Gefässwandung ab und verharzt beim Erwärmen mit Kalihydrat.

Die Reinheit ergibt sich durch den richtigen Siedepunkt (Abwesenheit von Alkohol und Acetaldehyd), durch die neutrale Reaction der kaltgesättigten wässrigen Lösung; saure Reaction zeigt Essigsäure an, welche in Folge der Oxydation durch die Luft entstanden ist. Die D. Ph. C. schreibt vor, dass eine Mischung von 1 ccm P. mit 1 ccm Spiritus nach Zusatz von 1 Tropfen Normalalkalilösung nicht sauer reagiren soll. Sie gestattet eine sehr geringe Menge Säure, deren Bildung bei längerer Aufbewahrung des Präparats nicht zu vermeiden ist. Salzsäure, von der Bereitung herrührend, erkennt man in der 5%igen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Trübung auf Zusatz von Silbernitrat. Durch Alkohol oder Acetaldehyd verunreinigte Präparate erstarren nicht bei Abkühlung auf etwa $+5^{\circ}$, oder geben Krystalle, welche schon unter $+10^{\circ}$ wieder schmelzen. Gewöhnlicher Acetaldehyd verhindert auch die klare Auflösung in 10 Th. Wasser; es bleiben Oeltropfen auf der Oberfläche der wässrigen Lösung.

Dosis: 1—2 g, als Hypnoticum zu 3—6 g, auch mehr, in getheilten Gaben.

Aufbewahrung: vorsichtig, in nicht zu grossen, fest verschlossenen Gefässen.

118. Alkaloïdea.

Theils flüssige, grösstentheils aber feste, krystallinische oder amorphe, stickstoffhaltige, im Pflanzenreiche fertiggebildet vorkommende, basische Verbindungen, welche ausser Stickstoff noch Kohlenstoff, Wasserstoff, meist auch Sauerstoff enthalten. Finden sich mit wenig Ausnahmen nur in dikotyledonischen Gewächsen, besonders reichlich in den Familien der Apocynaceae, Berberideae, Papaveraceae, Rubiaceae und Strychnaceae, seltener bei den Monokotyledonen (Colchicaceae) oder Kryptogamen, von welchen nur einige Pilz- und Lycopodiumarten Alkaloïde enthalten. Meist kommen in einer Pflanzenfamilie verschiedene Alkaloïde vor, selten nur findet sich ein und dieselbe Pflanzenbase in Repräsentanten mehrerer Pflanzenfamilien. Am reichlichsten enthalten sie die Früchte und Samen, nie frei, sondern gebunden an Säuren in Form von Salzen. Die flüchtigen, sauerstofffreien Alkaloïde werden durch Destillation der alkalisch gemachten Pflanzentheile mit Wasserdämpfen, Neutralisation des Destillats mit einer Säure und Extraction der aus diesem durch Eindampfen gewonnenen Salze mittelst Alkohol oder Aetheralkohol, in welchen die aus übergegangenem Ammoniak gebildeten Ammoniaksalze unlöslich sind, und Zerlegung der

reinen Alkaloïdsalzlösung mit Aetzkali gewonnen. Die sich abscheidenden Basen werden getrocknet und im Wasserstoffstrome destillirt. Nicht flüchtige Alkaloïde werden den betreffenden Pflanzentheilen meist durch angesäuertes Wasser oder angesäuerten Spiritus entzogen. Aus den Auszügen werden die Alkaloïde durch Zusatz von Alkalien, Kalk oder Magnesia niedergeschlagen, und die erhaltenen Niederschläge durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether oder Chloroform gereinigt. Die Darstellung der im ausgedehnten Massstabe medicinisch verwendeten Pflanzenbasen findet in Apotheken nur noch ausnahmsweise statt, sondern geschieht in grossem Massstabe in chemischen Fabriken.

Die flüchtigen, sauerstofffreien Alkaloïde sind bei gewöhnlicher Temperatur wasserhelle, unzersetzt destillirende, an der Luft in Folge Oxydation bald dunklere Farbe annehmende Flüssigkeiten, die sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen feste, amorphe, meist jedoch krystallinische Pulver oder nadelartige Krystalle, welche in Wasser meist sehr schwer, leichter in Alkohol löslich sind, sich auch in Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol und Petroleumäther reichlich lösen. Die Lösungen besitzen alkalische Reaction, meist bitteren Geschmack, und sind der grössten Mehrzahl nach optisch activ. Mit Säuren vereinigen sie sich direkt ohne Abspaltung von Wasser zu Salzen, welche farblos, in der Regel krystallinisch, sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslich, in Benzol, Aether und Chloroform unlöslich sind. Die wässrigen, eventuell durch eine Spur Säure (Salzsäure) bewerkstelligten Lösungen der Alkaloïdsalze, ebenso die Lösungen der in Wasser ziemlich leicht löslichen Alkaloïde selbst geben, mit seltenen Ausnahmen, die folgenden Reactionen:

Phosphormolybdänsäure¹⁾ erzeugt amorphe, gelblich gefärbte, voluminöse Niederschläge.

Phosphorwolframsäure²⁾ giebt weisse, amorphe Niederschläge.

Phosphorantimonsäure³⁾ erzeugt weisse, amorphe Niederschläge.

Kaliumwismuthjodid⁴⁾ erzeugt orangerothe, amorphe Niederschläge.

Kaliumzinkjodid⁵⁾ ruft weisse, anfangs amorphe, allmählig gelblich und krystallinisch werdende Niederschläge hervor.

Kaliumcadmiumjodid⁶⁾ und Kaliumquecksilberjodid⁶⁾ erzeugen auch weisse, amorphe, später krystallinisch werdende Niederschläge.

Jodlösung⁷⁾ ruft kermes- oder rothbraune Niederschläge hervor.

Gerbstofflösung bringt weisse oder gelblichweisse Niederschläge hervor.

¹⁾ Zur Darstellung derselben sättigt man eine wässrige Lösung von kohlensaurem Natrium mit reiner Molybdänsäure, fügt der Flüssigkeit auf je 5 Th. der Säure 1 Th. krystallisirtes phosphorsaures Natrium hinzu, verdunstet zur Trockne, schmilzt, löst in Wasser und setzt nach dem Filtriren so viel Salpetersäure hinzu, dass die Lösung gelb gefärbt erscheint.

²⁾ Wird durch Zusatz etwas officineller Phosphorsäure zu einer Lösung von gewöhnlichem wolframsauren Natrium bereitet.

³⁾ Gemenge von 3 Vol. conc. wässriger Natriumphosphatlösung und 1 Vol. Antimonchlorid.

⁴⁾ Eine gesättigte Lösung von Wismuthjodid in einer conc. Lösung von Jodkalium, vermischt mit dem gleichen Volumen derselben Jodkaliumlösung, als zur Lösung des Wismuthjodids erforderlich war.

⁵⁾ Bereitet aus Zinkjodid und Cadmiumjodid, wie das Kaliumwismuthjodid aus Wismuthjodid.

⁶⁾ Man löst Quecksilberchlorid in Wasser und setzt so viel Jodkaliumlösung hinzu, dass sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder auflöst.

⁷⁾ Lösung von Jod in Jodkaliumlösung.

Platinchlorid und Goldchlorid erzeugen gelbe oder gelblichweisse, oft körnig krystallinische Niederschläge.

Quecksilberchlorid veranlasst weissen, amorphen, später krystallinisch werdenden Niederschlag.

Liegen die Alkaloïde in freiem Zustande vor, so löst man sie zur Prüfung auf ihr Verhalten gegen diese sogenannten allgemeinen Alkaloïd-reagentien in wenig verdünnter Salzsäure und trocknet die Lösung, um die überschüssige Säure zu entfernen, bei gelinder Wärme ein, löst darauf das Salz in wenig Wasser und bringt einen Tropfen der Lösung auf eine kleine Glasplatte (man kann z. B. einen dünnen Glasstab in die Lösung tauchen und damit die Platte berühren) und rührt ihn dort mit einem Glasstabe, welcher mit dem betreffenden Reagens benetzt ist, um.

Zur Charakterisirung der einzelnen Alkaloïde dienen neben der physiologischen Wirkung eine grosse Anzahl von Färbungsreactionen, welche die meisten Alkaloïde mit gewissen Reagentien, wie z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasser, Eisenchlorid u. a. m. geben.

Ueber die Constitution der Alkaloïde ist noch sehr wenig bekannt; ein Theil derselben ist den Aminbasen an die Seite zu stellen, ein anderer Theil steht zu den Pyridin- und Chinolinderivaten in naher Beziehung; erst von einem Alkaloïde, dem Coniin, ist die synthetische Darstellung gelungen. Abgesehen von der Bedeutung, welche die Alkaloïde für den Apotheker als wichtige Arzneimittel haben, beanspruchen sie auch eine solche als Gifte, zu deren Ausmittelung der Apotheker oft berufen wird.

Zur Erkennung und Charakterisirung der Alkaloïde bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen ist die Isolirung derselben in möglichst reinem Zustande ein unerlässliches Erforderniss, da die Alkaloïde nur in solcher Beschaffenheit durch empfindliche und charakteristische Reactionen ausgezeichnet sind. Eine solche Abscheidung der Alkaloïde aus Speisen und Contentis oder anderen vegetabilischen und animalischen Untersuchungsobjecten ist aber eine sehr schwierige Aufgabe, weil es sich meist nur um sehr geringe Mengen der organischen Basen handelt, diese eine verhältnissmässig geringe Beständigkeit bei der Behandlung mit chemischen Agentien zeigen, und scharfe, leicht ausführbare Trennungsmethoden der Alkaloïde von anderen organischen Substanzen häufig fehlen. Die bei der Auffindung der Alkaloïde zu überwindenden Schwierigkeiten werden endlich noch dadurch erhöht, dass bei der Fäulniss organischer Substanzen, vermuthlich durch Zersetzung der Eiweisskörper, basische Stoffe — Ptomaine, Cadaveralkaloïde — entstehen, welche in ihrem chemischen und oft auch physiologischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit einigen Alkaloïden zeigen, leicht zu Täuschungen Veranlassung geben können, und auch schon gegeben haben.

Die in der gerichtlichen Chemie zur Isolirung von Alkaloïden gebräuchlichen Methoden von STAS-OTTO und DRAGENDORFF beruhen darauf, dass Alkaloïde saure Salze bilden, welche von Wasser und Weingeist gelöst werden, dass die neutralen und sauren Salze der Alkaloïde in Aether, Benzin etc. unlöslich sind, mithin in diese Lösungsmittel in der Regel nicht übergehen, wenn man neutrale oder saure Alkaloïdsalzlösungen mit denselben schüttelt, dass aber, wenn man die Lösung mit Natronlauge alkalisch macht, um die Alkaloïde in Freiheit zu setzen, diese beim Schütteln mit Aether, Benzin, Amylalkohol oder Chloroform von diesen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Während zur Isolirung der Alkaloïde bei dem STAS-OTTO'schen Verfahren namentlich Aether und

Amylalkohol dienen, benutzt DRAGENDORFF neben Amylalkohol auch Petroleumäther, Benzol und Chloroform. Nach beiden Methoden können Ptomaine und andere Zersetzungsproducte des Eiweisses (Peptone) in die angewendeten Lösungsmittel übergehen, zu Verwechslungen mit Alkaloïden Veranlassung geben oder störend auf den Nachweis vorhandener Alkaloïde wirken (vergl. BECKURTS: „Die Ausmittelung giftiger Alkaloïde bei gerichtlich chemischen Untersuchungen mit Bezug auf den heutigen Stand der Ptomainforschung“, Archiv der Pharmacie (3) XXIV. p. 1041).

Verfahren von STAS-OTTO. Die zu untersuchenden, eventuell zerleinerten Massen werden auf ihre Reaction geprüft und, falls sie alkalisch reagiren, mit Weinsäurelösung bis zu eben saurer Reaction versetzt, oder, falls sie sauer reagiren, mit Natronlauge neutralisirt, darauf, ebenso wie bei ursprünglich neutraler Reaction, mit Weinsäurelösung bis zur sauren Reaction versetzt. Nachdem sie dann eventuell etwa bis zur Breiconsistenz verdampft, werden sie in einer Kochflasche mit dem doppelten Gewichte zuvor über etwas Weinsäure (zur Entfernung kleiner Mengen alkaloïdischer Substanzen) rectificirtem Spiritus übergossen und bei gelinder Wärme (70 °) digerirt, dann filtrirt, und der Rückstand noch 1—2 Mal mit kleineren Mengen Spiritus ausgezogen, und wiederum filtrirt. Das gesammte Filtrat wird im Wasserbade zur Extractdicke verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtrirt. Zu dem wiederum auf dem Wasserbade eingedunsteten Filtrat wird nach und nach absoluter Alkohol gefügt, so viel, als zur Ausscheidung des dadurch Abscheidbaren erforderlich ist, dann filtrirt und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen.

I. Die saure wässrige Flüssigkeit, welcher man, falls sie sehr sauer sein sollte, Natriumcarbonat bis zur schwach sauren Reaction zugefügt hat, wird in einem Glasylinder wiederholt mit dem doppelten Volumen Aether, welcher durch Waschen mit angesäuertem Wasser und spätere Rectification gereinigt ist, geschüttelt. In Aether gehen über: Colchicin, ferner Spuren Atropin, Papaverin und Veratrin, sowie Zersetzungsproducte des Apomorphins¹⁾.

II. Die mit Aether ausgeschüttelte, saure wässrige Lösung wird zur Entfernung des Aethers erwärmt, alsdann mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und wiederum mehrere Mal mit Aether ausgeschüttelt. In Aether gehen über und bleiben beim Verdunsten desselben zurück: Nicotin, Coniin, Veratrin, Narcotin, Thebain, Codein, Papaverin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Delphinin, Atropin, Hyoscyamin, Emetin, Physostigmin, sowie Zersetzungsproducte des Apomorphins, überhaupt sämtliche Alkaloïde mit Ausnahme von Morphin, Narcein, Apomorphin und Curarin.

III. Die alkalische, wässrige, vom Aether befreite Flüssigkeit wird durch Zusatz von Salmiak ammoniakalisch gemacht und mit dem doppelten Volumen Aether mehrere Mal ausgeschüttelt. In den Aether geht mit röthlicher oder violetter Farbe das Apomorphin über.

IV. Die vom Aether befreite, ammoniakalische wässrige Lösung wird mit Amylalkohol in der Wärme ausgeschüttelt. In den Amylalkohol gehen über und bleiben beim Verdunsten desselben zurück: Morphin und Narcein.

V. Die vom Amylalkohol befreite, ammoniakalische wässrige Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt, eingedampft und der Verdampfungs-

¹⁾ Eventuell auch die nicht alkaloïdischen Stoffe Digitalin, Pikrotoxin und Cantharidin.

rückstand mit Alkohol und Chloroform ausgezogen. In Lösung gehen Curarin und der Rest des Narceïns.

Verfahren von DRAGENDORFF. Die eventuell gehörig zerkleinerten Objecte werden mehrere Mal mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei 30 bis 40° ausgezogen. Die Auszüge werden bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit dem 3—4fachen Volumen Spiritus und etwas verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden bei etwa 30° digerirt; nach dem Erkalten wird vom Ungelösten abfiltrirt, von dem Filtrat der Alkohol abdestillirt, der wässrige Rückstand eventuell noch mit Wasser verdünnt, filtrirt und darauf so lange I. mit frisch rectificirtem Petroleumäther ausgeschüttelt, als dieser aus der Lösung noch etwas aufnimmt. (In Lösung geht Piperin.) II. Die saure Flüssigkeit wird bei 40—50° mit Benzol ausgeschüttelt; in dieses geht ausser färbenden Stoffen Coffeïn, Delphinin, Colchicin, Spuren von Veratrin, auch das Glykosid Digitalin. III. Darauf wird die saure wässrige Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt; von diesem werden aufgenommen: Narcotin, Papaverin, Spuren von Brucin und Veratrin, ferner auch die nicht alkaloïdischen Körper Pikrotoxin und Digitaleïn. IV. Nun wird die saure wässrige Flüssigkeit mit Petroleumäther bei 40° überschichtet, mit Ammoniak alkalisch gemacht und sogleich geschüttelt. In den Petroleumäther gehen ein: Coniin und Nicotin, Chinin, Strychnin, Brucin und Reste von Veratrin. V. Die alkalische Flüssigkeit wird nun bei 40 bis 50° mit Benzol ausgeschüttelt. Aufgenommen werden: Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin und Reste des Brucins, Strychnins und Narcotins. VI. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Man erhält in Lösung Morphin. VII. Das jetzt noch in der wässrigen Lösung verbliebene Curarin und Reste des Narceïns werden auf dem bei dem Verfahren von STAS-OTTO angegebenen Wege isolirt.

Selbstverständlich können diese auf Ausschüttelung beruhenden Methoden in mannigfachster Weise modificirt und, wenn es sich um Nachweisung bestimmter Alkaloïde handelt, sehr vereinfacht werden. Solche Methoden sind in grosser Anzahl empfohlen worden, ihre Anführung würde zu weit führen; der sachverständige Arbeiter bedarf der Angabe solcher auch nicht, sondern wird sich in geeigneten Fällen das zweckmässigste Verfahren je nach den Eigenschaften der Untersuchungsobjecte und der zu ermittelnden Alkaloïde selbst leicht construiren können.

Die beim Verdunsten der zur Ausschüttelung benutzten Flüssigkeiten zurückbleibenden Alkaloïde bedürfen in den meisten Fällen noch einer nachträglichen Reinigung. Man löst die Rückstände in Aether, Petroleumäther oder Amylalkohol und schüttelt diese Lösung mit durch Weinsäure stark angesäuertem Wasser. Die saure wässrige Flüssigkeit entzieht der Lösung in Aether resp. Petroleumäther etc. die Alkaloïde, es entsteht eine Lösung von saurem Alkaloïdsalze, während färbende und fremde Stoffe in dem Aether resp. Petroleumäther zurückbleiben. Man giesst diesen ab, behandelt die saure wässrige Lösung wiederholt mit Aether, macht die wässrige Lösung darauf alkalisch und führt das freie Alkaloïd in Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform über. Die Lösung des Verdunstungsrückstandes dieser Extractionsmittel in verdünnter Säure prüft man durch die erwähnten allgemeinen Alkaloïdreagentien auf die Anwesenheit von Alkaloïden überhaupt und ermittelt eventuell sodann durch die für die einzelnen Alkaloïde in diesem Handbuche angegebenen Reactionen, welches Alkaloïd vorliegt.

Ausführlichere Angaben über die Ausmittelung der Alkaloïde bei gerichtlich-chemischer Untersuchung sind in DRAGENDORFF'S „Die gerichtlich-

chemische Ermittlung von Giften“, 2. Auflage, St. Petersburg bei Schmitzdorf 1876, und in OTTO's „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte“, 6. Auflage, Braunschweig bei Friedr. Vieweg 1884, nachzulesen.

119. Aloë.

Acibar Hisp., *Aloe Barbadosensis* und *Socotrina* Brit., *Aloës du Cap* und *Aloës des Barbades* Gall., Aloë.

Aloë ferox MILLER, *A. spicata* HAWORTH, *A. vulgaris* LAMARCK, *A. lingua* THUNBERG, *A. Perryi* BAKER, *A. Barbadosensis* MILLER und andere Aloë-Arten.

Der aus den abgeschnittenen Blättern ausgeflossene, bei mehr oder minder starker Hitze eingedickte Saft, dessen Eigenschaften je nach den angewendeten Hitzegraden und der mehr oder minder sorgsamem Zubereitung, vielleicht auch nach der Abstammung verschieden sind. Die Phkk. unterscheiden die Aloë vom Cap, die krystallinische *Socotrinaloë* und die *Barbados-Aloë*.

Die Aloë *Capensis*, auch *lucida* oder *socotrina* bildet dunkelbraune (Germ.), nach den meisten Phkk. in's Grünliche, auch in's Röthliche spielende Massen mit grossmuschligem, kantigem, glasglänzendem Bruch; in dünnen Splittern ist sie röthlich bis hellbraun, durchscheinend bis durchsichtig, amorph; sie gibt ein gelbes (Austr., Belg., Germ., Hung., Neerl., Rom.) oder grüngelbes Pulver (Dan., Fenn., Gall., Norv., Russ., Suec.) und besitzt bei eigenthümlichem Geruch einen sehr bitteren Geschmack. Mit der doppelten Menge kochendem Wasser giebt sie eine fast vollständige und klare Lösung, die beim Erkalten etwa die Hälfte, nach der Germ. gegen $\frac{3}{5}$ Harz abscheidet. In 5 Th. Spiritus löst sie sich (bis auf etwa 5% mechanischer Verunreinigungen, Pflanzentrümmer u. dgl.) klar auf, ohne sich in der Kälte zu trüben. In Aether, Chloroform, Petroleum und Schwefelkohlenstoff ist sie nicht löslich; sie soll nach der Germ. siedendes Chloroform gar nicht, Aether nur sehr schwach gelblich färben; beide Flüssigkeiten müssen zu diesem Zweck frei von Spiritus sein. Ihr Aschengehalt beträgt nach FLÜCKIGER kaum 1%. Nach völligem Austrocknen soll das Pulver bei 100° nicht zusammenbacken und seine Farbe nicht verändern (Germ.). — Officinell ist diese Sorte nach allen Phkk. mit Ausnahme der Brit. und U. S.; sie ist nach der Belg. zu verwenden, wenn nicht ausdrücklich eine andere Sorte vorgeschrieben ist.

Die krystallinische Aloë *Socotrina*, nach der U. S. von *Aloe socotrina* LAMARCK, nach der Brit. hauptsächlich von *Aloe Perryi* BAKER stammend, wird von der Brit. und U. S. geführt, und kommt nach der Brit. von Bombay und Zanzibar. Sie ist rothbraun in verschiedenen Abstufungen (nicht grünlich, U. S.) und dunkelt an der Luft nach; der Bruch ist gewöhnlich eben oder etwas muschlig und harzig, seltener rauh und unregelmässig; dünne Splitter sind durchscheinend orangerubinroth oder rothbraun, das Pulver hell rothbraun, der Geruch stark und nicht unangenehm, der Geschmack sehr bitter. Wird das Pulver mit Spiritus befeuchtet und in dünner Schicht unter das Mikroskop gebracht, so zeigt es zahlreiche Krystalle. In Spiritus von 0,920 muss sich diese Aloë fast vollständig lösen. — Bisweilen kommt die Aloë auch in matten, leberfarbenen Stücken vor, in denen sie als Leberaloë, *Aloë hepatica* bekannt ist (Brit.); sie wird auch von der Belg. auf Verlangen zugelassen.

Die Aloë *Barbadosensis*, welche die Brit., Gall. und Neerl. führen

und die Belg. auf Verlangen zulässt, stammt nach der Brit. von *Aloe vulgaris* LAMARCK, wird von Westindien gebracht und ist im Handel als Barbados- und Curaçao-Aloë bekannt. Ihre Farbe schwankt von tief rothbraun oder chokoladebraun bis dunkelbraun oder fast schwarz; der Bruch ist gewöhnlich matt und wachsartig, bisweilen (bei der Curaçao-Sorte) mehr eben und glasig; in Massen ist sie undurchsichtig, in dünnen Splintern durchscheinend orangebraun; das Pulver ist dunkelolivengelb (röthlich-gelb Gall., gold- bis safrangelb Neerl.); der Geruch ist stark und unangenehm (abweichend bei der Curaçao-Sorte), der Geschmack bitter und widerlich. Sie zeigt unter dem Mikroskop, mit Spiritus befeuchtet, zahlreiche Krystalle. In Spiritus von 0,920 soll sie fast vollständig löslich sein (Brit.), während sie nach der Gall. von Alkohol nur unvollständig gelöst wird.

Zu verwerfen ist die sehr unreine, schwarze, undurchsichtige, auch mehr oder minder zähe *Aloë caballina* (Belg., Neerl.), die sich in Spiritus meist nur sehr unvollständig löst und beim Verbrennen einen bedeutenden Aschengehalt hinterlässt.

Die matten Sorten, namentlich die Barbados- und Curaçao-Aloë besitzen einen geringeren Harzgehalt (22—24 gegen 40%) und einen grösseren Aschengehalt (8—9 gegen 1—2%), als die Cap-Aloë. — Die innerliche Anwendung erfordert Vorsicht; doch geben die Phkk. keine Maximaldosen an (als Abführmittel genügen 0,2—0,5 g), und nur die Hung. und Norv. ordnen eine vorsichtige Aufbewahrung an.

120. Aloë liquida.

50 Th. *Aloë Capensis* gr. m. pulv. werden mit 44 Th. *Aqua communis* und 1 Th. *Natrium carbonicum crystallisatum* im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt, noch warm kolirt und nach hinreichendem Erkalten unter kräftigem Schütteln mit 5 Th. *Liquor Ammonii caustici* von 0,935 und so viel Wasser versetzt, dass die Gesammtmenge 100 Th. beträgt (Belg.).

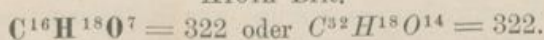
121. Aloë purificata.

100 Th. der krystallinischen Socotrin-Aloë werden im Wasserbade bis zum vollständigen (durch ihren Wassergehalt vermittelten) Schmelzen erhitzt, mit 15 Th. Spiritus von 0,820 durch Rühren gleichmässig vermischt und durch ein feines Sieb kolirt, welches unmittelbar zuvor durch Eintauchen in kochendes Wasser angewärmt ist. Die Kolatur wird im Wasserbade unter beständigem Umrühren verdampft, bis eine erkaltete Probe spröde erscheint. Der nach dem Erkalten verkleinerte Rückstand bildet unregelmässige, spröde Stücke von mattbrauner oder rothbrauner Farbe, zeigt den eigenthümlich aromatischen Geruch der Socotrin-Aloë und löst sich fast vollständig in Alkohol (U. S.).

Aufbewahrung: in gut verschlossenen Flaschen (U. S.).

122. Aloinum.

Aloin Brit.



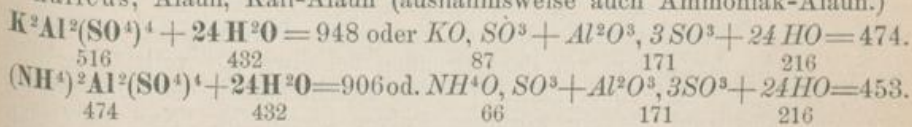
Nach der Brit. eine aus der Aloë durch Lösungsmittel gewonnene und durch Umkrystallisiren gereinigte krystallinische Substanz, die je nach der verwendeten Aloësorte geringe Verschiedenheiten zeigt, in den

medicinischen Eigenschaften aber sich gleichartig verhält. Die nach obiger Formel der Brit. als Nataloïn anzusprechende Substanz bildet gewöhnlich Büschel von nadelförmigen Krystallen, ist gelb, geruchlos, vom Geschmack der Aloë, in der Kälte wenig löslich in Wasser, mehr in Spiritus, reichlich in beiden beim Erhitzen, unlöslich in Aether. Von angesäuerten oder neutralen Lösungen wird das Aloïn nur langsam verändert, rasch von alkalischen Flüssigkeiten (Brit.).

Man unterscheidet nach ihrer Abstammung aus Barbados-, Natal- und Socotrin-Aloë hauptsächlich drei Sorten von Aloïn, nämlich das Barbaloïn $C^{17}H^{20}O^7$, das Nataloïn $C^{16}H^{18}O^7$ und das Socaloïn $C^{15}H^{16}O^7$. Ihre alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid schmutzig braungrün, während sie durch Ammoniak beim Nataloïn carminroth, bei den beiden anderen braunroth wird. Die Lösung von ein wenig Nataloïn in concentrirter Schwefelsäure färbt sich bei Annäherung eines mit rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstabes blau, die andern beiden werden davon wenig verändert. Bringt man in einen Tropfen kalter Salpetersäure von 1,2 ein wenig Socaloïn, so findet kaum eine Veränderung statt; die andern werden davon carminroth, welche Färbung bei dem Nataloïn sehr lange anhält.

123. Alumen.

Alumbre Hisp., *Alumenu* Rom., *Alun de potasse* Gall., *Sulphas aluminico-kalicus*, Alaun, Kali-Alaun (ausnahmsweise auch Ammoniak-Alaun.)



Der Alaun findet sich bisweilen, besonders in vulkanischen Gegenden, fertig gebildet als Auswitterung der Lava und des Alaunschiefers, wird in grösserer Menge künstlich durch Rösten des Alaunsteins, $Al^2K^2(SO^4)^4 + 2Al^2(OH)^6$, der dabei in Alaun (den sog. römischen Alaun), Thonerde und Wasser zerfällt: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 2Al^2O^3 + 6H^2O$, sowie des Alaunschiefers gewonnen, eines schieferartigen, thonigen Gesteins, welches Schwefelkies in feiner Vertheilung enthält, und als Endproduct der Röstung, Verwitterung und Auslaugung eine Lösung von Aluminiumsulfat und Ferrosulfat liefert, aus der man letzteres möglichst auskrystallisiren lässt, worauf man durch Zusatz einer geeigneten Menge Kaliumsulfat und zeitweises Umrühren den Alaun als Krystallmehl abscheidet. Auch Aluminiumsulfat, aus Porzellanthon ($Al^4Si^3O^{12} + Aqua$) oder aus Kryolith ($6NaF + Al^2F^6$) künstlich hergestellt, wird in ähnlicher Weise auf Alaunmehl verarbeitet, das durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Die officinelle Waare bildet grosse, farblose, durchscheinende, harte, regulär-octaëdrische, häufig durch oberflächliche Verwitterung leicht bestäubte Krystalle oder Bruchstücke davon, die sauer reagiren, süsslich und stark zusammenziehend schmecken, bei 92° in ihrem Krystallwasser schmelzen, sich in etwa 10,5 Th. kaltem und in 0,3 Th. kochendem Wasser, auch in 2,5 Th. Glycerin, aber nicht in Alkohol lösen. Mit Natronlauge giebt die wässrige Lösung einen weissen, gelatinösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslichen Niederschlag, der auf Zusatz von Chlorammonium wieder erscheint. Die mit Alkali übersättigte Alaunlösung darf nach der

Belg., Gall., Germ., Helv., Hisp., Hung., Neerl., Norv., Russ. und U. S. kein Ammoniak entwickeln, auch nach mehreren Phkk. durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden. Die 5%ige wässrige Lösung darf nach der Germ. durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden und durch Kaliumeisencyanür erst nach 10 Minuten eine bläuliche Färbung (Eisen) annehmen.

Die Brit. führte bisher nur den Ammoniak-Alaun, der dem erst in jüngster Zeit von ihr gleichfalls zugelassenen Kali-Alaun äusserst ähnlich, nur ein wenig leichter löslich ist, sich aber wesentlich dadurch unterscheidet, dass er auf Zusatz von überschüssigem Alkali Ammoniak frei werden lässt.

124. Alumen ustum.

Alumbre calcinado Hisp., *Alumen exsiccatum* Brit., U. S., *Alun desséché* Gall., *Sulphas aluminico-kalicus exsiccatus seu ustus*, gebrannter Alaun.

$K^2Al^2(SO^4)^4 = 516$ oder $KO, SO^3 + Al^2O^3, 3 SO^3 = 258$, meist mit etwas Wasser.

Wird allgemein, jetzt ausdrücklich auch von der Brit., aus Kalialaun durch Entwässerung hergestellt. Diese erfolgt nach den meisten Phkk. durch sog. Brennen über freiem Feuer mit der ausgesprochenen Absicht, ein lockeres, schwammig-poröses Product zu erzeugen, welches demgemäss auch ein verhältnissmässig leichtes und leicht verstäubendes, daher zum Einblasen geeignetes Pulver giebt. Auch die U. S., welche den Alaun vor dem Brennen bei etwa 80° vollständig verwittern lässt, fordert ausdrücklich poröse Beschaffenheit des Rückstandes, den sie gleichwohl als ein körniges Pulver beschreibt. Nur die Germ. ordnet eine grundsätzlich andere Methode an, derzufolge 100 Th. Alaunpulver in dünner Schicht erst bei 50° zu trocknen sind, bis sie nur noch etwa 70 Th. wiegen, worauf dieser Rückstand in einer Porzellschale im Sandbade unter beständigem Umrühren nicht über 160° hinaus so lange weiter erhitzt wird, bis er nur noch 55 Th. beträgt. Da 100 Th. krystallisirter Alaun der Theorie nach 54,43 Th. wasserfreien Alaun geben, so soll auch das Präparat der Germ. gleich dem der meisten anderen Phkk. fast absolut wasserfrei hergestellt werden, wozu jedoch die Erhitzung auf 160° nicht ausreicht; diese Mühe ist aber insofern eine überflüssige, als die Germ. in dem fertigen Präparat einen Wassergehalt von 10% zulässt, und dieser schon auf weniger als 10% (9,3%) reducirt ist, wenn man 100 Th. Alaun auf 60 Th. Rückstand bringt. Das Präparat soll ein weisses Pulver bilden, welches jedenfalls weit dichter und schwerer als das des eigentlichen gebrannten Alauns ist, und welches sich in 25 Th. Wasser langsam aber klar lösen soll.

Auch fast alle anderen Phkk. fordern die vollkommene, wenn auch langsame (bisweilen erst in Tagesfrist beendete) Löslichkeit in Wasser. Diese hängt aber wesentlich mit davon ab, in welchem Grade, ohne dabei eine sonstige Zersetzung erfahren zu haben, der Alaun entwässert ist, welcher Hitze er zu diesem Zwecke unterworfen wurde, und ob er darnach, etwa durch Lagerung an der Luft, Gelegenheit hatte, wieder Wasser anzuziehen und in welcher Menge. Kann man von einem nur ausgetrockneten, dichten und noch obenein bis 10% Wasser haltenden Alaun unbedingt vollständige und verhältnissmässig rasche Löslichkeit verlangen, so ist das

gleiche Verlangen für einen durch „Brennen“ erzeugten, porösen und gänzlich oder fast gänzlich wasserfreien Alaun nicht gerechtfertigt. Wenn auch die zum „Brennen“ zulässige Temperatur von der Dan. auf etwa 200°, von der U. S. auf 200—205°, von der Brit. auf 204,4°, von der Gall. auf 240° begrenzt wird, um einer Austreibung der Schwefelsäure vorzubeugen, so haben doch diese Phkk. (gleich der Germ.) unterlassen, ein praktisch ausführbares Mittel zur Bestimmung und Festhaltung dieser Temperaturen in einer festen, schwammigen Masse anzugeben, die offenbar ein sehr schlechter Wärmeleiter ist. Die freie Feuerung und das Sandbad ist dazu nicht geeignet, das Chlorcalciumbad höchstens bis zu etwa 170° ausreichend; ein Oel- oder Metallbad wird aber wohl Niemand für diesen Zweck in Anwendung bringen wollen. — Man hat unseres Erachtens die Frage so zu stellen, ob für die Verwendung ein leichtes, poröses, die Feuchtigkeit aufsaugendes, wenn auch nicht absolut klar lösliches, oder ein schweres, dichtes, völlig lösliches Präparat den Vorzug verdient. Entscheidet man sich für letzteres, so ist das Präparat im Grunde ganz überflüssig, da man die Lösungen jedenfalls viel rascher und mit weit sicherer begrenztem Procentgehalt aus dem krystallisirten Alaun herstellt; wählt man ersteres, so wird man sich zufrieden geben können, wenn nach einigen Stunden auch noch 5 bis 10% vom Wasser ungelöst sind. Das Präparat der U. S. soll sich vollständig, wenn auch langsam in 20 Th. Wasser von 15°, rasch in 0,7 Th. kochendem Wasser lösen.

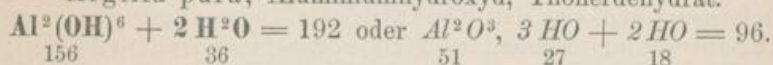
Das sog. „Brennen“ des Alauns wird in einer Porzellanschale oder in einem von Bleiglasur freien, flachen, weiten Thongefäss mit ebenem Boden über einem schwachen Kohlenfeuer vorgenommen. Der Alaun kommt dabei rasch in seinem Krystallwasser zum Schmelzen; es ist zweckmässig, wenn er im geschmolzenen Zustande den Boden des Gefässes nicht um wesentlich mehr als 1 cm Höhe bedeckt, weil beim späteren Festwerden die Hitze dicke Schichten nicht durchdringen und möglicherweise am Boden schon die Austreibung von Schwefelsäure beginnen kann, wenn der überlagernde Antheil noch glasig, also stark wasserhaltig ist. Die erst dünnflüssige Schmelze wird bald zäher und bildet grosse Blasen, welche erst bei stärkerer Spannung platzen oder mit einem Glasstab durchstossen werden müssen, um dem darin enthaltenen Wasserdampf einen Ausweg zu bahnen. Nach und nach beginnt die immer zäher gewordene Masse vom Boden aus fest zu werden, und dieser bedeckt sich immer vollständiger und dicker mit einer blendendweissen, schwammigporösen Substanz. Wenn nahezu die ganze Masse diese Beschaffenheit angenommen hat, lässt man erkalten, schneidet stückweise den Rückstand aus und befreit ihn mit dem Messer von den etwa noch auf der oberen Fläche angeschmolzenen glasigen Antheilen, die man der nächsten Schmelze zusetzt. Es ist nur eine Verschwendung von Zeit und Brennmaterial unter Verschlechterung des Products, wenn man auch diese letzten glasigen Antheile, die etwa 10% der Originalsubstanz betragen können und nach dem Erkalten sehr leicht zu entfernen sind, noch in den schwammigen Zustand überführen will. Daher haben auch die Vorschriften mehrerer Phkk., das Erhitzen bis zur Erreichung eines bestimmten Gewichtsverlustes (45—46% Brit., 45,1% U. S., 46% Gall.) fortzusetzen, wenig praktischen Werth, wenn sie auch unter der Annahme, dass das Endproduct wirklich völlig wasserfrei sei, mit der Berechnung ziemlich übereinstimmen.

Der gebrannte Alaun soll nach mehreren Phkk. beim Erhitzen im Reagensglase kein Wasser ausgeben, nach der Germ. bei gelindem Glühen nicht mehr als 10% an Gewicht verlieren, nach der Belg. mit Kalilauge kein Ammoniak entwickeln, und den schon oben angegebenen Löslichkeitsgrad zeigen.

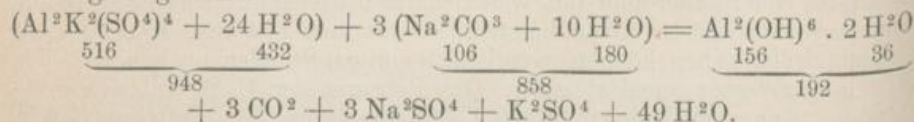
Die Aufbewahrung muss unter Luftabschluss erfolgen, wenn man verhindern will, dass das mit vieler Mühe und fast analytischer Genauigkeit ausgetriebene Wasser nicht mit der Zeit zum grössten Theil wieder aufgenommen werde, was allerdings auch die leichtere Löslichkeit zur Folge hat.

125. Alumina hydrata.

Argilla pura, Aluminiumhydroxyd, Thonerdehydrat.



A. wird durch Fällung von Alaunlösung mit Natriumcarbonatlösung dargestellt:



Eine möglichst heisse Lösung von 10 Th. Alaun in der 8—10fachen Menge Wasser wird in eine gleichfalls möglichst heisse Lösung von 11 bis 12 Th. Natriumcarbonat (also einen reichlichen Ueberschuss, da 10 Th. Alaun theoretisch nur 9,05 Natriumcarbonat bedürfen) in der 5- bis 6fachen Menge Wasser unter Umrühren eingetragen, und das dauernd alkalische Gemisch unter öfterem Umrühren noch einige Stunden digerirt. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, in der nöthigen Menge, d. i. in 9—10 Th. reiner Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 gelöst, und die heisse Lösung in überschüssiges Ammoniak von 0,96 spec. Gew., wovon man etwa 12 Th. bedarf, eingetragen. Der nun gewonnene Niederschlag wird sorgfältig bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen, gelinde gepresst und bei sehr gelinder Temperatur (nach der U. S. 40° nicht übersteigend) getrocknet und zerrieben. Man nimmt wegen der Kohlensäureentwicklung die Fällung in einem geräumigen Gefässe vor; auch ist es nothwendig einen Ueberschuss an Alkali anzuwenden und die Alaunlösung in die Sodalösung zu giessen, um der Bildung von basischem Salz zu begegnen, und dann den durch Natriumcarbonat erzeugten Niederschlag, wie dieses die Austr. und Hung. vorschreiben, nochmals in Salzsäure zu lösen, und die Lösung mit Ammoniak zu fällen, weil durch blosses Auswaschen es nicht gelingt, die letzten Spuren schwefelsaurer Salze aus dem zuerst erzeugten Niederschlage vollkommen zu entfernen.

Weisses, leichtes, amorphes, geruch- und geschmackloses, der Zunge anhaftendes Pulver, welches nicht in Wasser, vollständig, leicht und ohne Aufbrausen in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, wie auch in Natronlauge löslich ist.

A. färbt sich nach dem Befeuchten mit Kobaltlösung beim Glühen schön blau. Die alkalische Lösung wird durch Chlorammonium unter Abscheidung von Thonerdehydrat weiss gefällt ($\text{Al}^2[\text{OH}]^6 + 6 \text{Na}[\text{OH}] = \text{Al}^2[\text{ONa}]^6 + 6 \text{H}^2\text{O}$ und $\text{Al}^2[\text{ONa}]^6 + 6 \text{NH}^4\text{Cl} = 6 \text{NaCl} + \text{Al}^2[\text{OH}]^6 + 6 \text{NH}^3$). Lufttrocken enthält das Präparat noch 18,75% Wasser, welche

es in der Wärme des Wasserbades verliert; beim Glühen hinterbleibt wasserfreie Thonerde (Al^2O^3), indem nochmals 34,61% Wasser entweichen.

A. darf beim Kochen an Wasser nichts oder nur sehr wenig Lösliches abgeben, so dass das Filtrat beim Verdampfen nur Spuren eines Rückstandes lässt (Natriumsulfat); ein Rückhalt an Schwefelsäure giebt sich auch in der salzsauren Lösung durch Baryumnitrat an weisser Trübung, ein Eisengehalt durch Bläuung mit Ferrocyankalium zu erkennen. Löst sich das Präparat nicht vollständig und klar in Natronlauge, so ist es entweder bei zu hoher Temperatur getrocknet, oder durch Calcium-, Magnesiumcarbonat, Thon u. dgl. verunreinigt; Zink giebt sich durch weisse Trübung auf Zusatz von Schwefelammonium zu der alkalischen Lösung zu erkennen, eine schwarze Fällung verräth Eisen; eine grünliche Färbung, von Spuren Eisen herrührend, dürfte die Güte des Präparates nicht beeinträchtigen.

126. Aluminium acetico-tartaricum.

Essigweinsaure Thonerde.

Nach Angabe von ATHENSTÄDT, dem die Herstellung übrigens durch Reichspatent (D. R. P. 9790) geschützt ist, löst man zur Darstellung 5 Th. basisch essigsaure Thonerde mit Hilfe von 2 Th. Weinsäure in einer entsprechenden Menge Wasser und verdampft die filtrirte Lösung zur Trockne, oder fällt die concentrirte wässrige Lösung mit Spiritus.

Fast farblose, glänzende, gummiartige Stücke, schwach nach Essigsäure riechend, von säuerlichem, zugleich adstringirendem, aber nicht unangenehmem Geschmacke. Löslich in gleichviel kaltem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, unlöslich in Spiritus.

Das Präparat ist als ein Thonerdedoppelsalz der Weinsäure und Essigsäure anzusehen, und nicht als eine einfache Auflösung des essigsauren Aluminiums in Weinsäure, da das durch Abdampfen der wässrigen Lösung und das aus dieser durch Spiritus gefällte Präparat die gleiche Zusammensetzung haben. Wäre die Weinsäure aber nicht chemisch gebunden, so müsste sie in die alkoholische Lösung übergehen; auch wird nach Angabe von ATHENSTÄDT eine concentrirte wässrige Aluminiumacetatlösung durch Spiritus nicht gefällt.

Es enthielt nach FRESSENIUS das

| | durch Eindampfen hergestellte Präparat | durch Fälln mit Spiritus |
|----------------------|---|--------------------------|
| wasserfreie Thonerde | 23,67 % | 25,35 % |
| Essigsäureanhydrid | 30,77 " | 27,83 " |
| Weinsäureanhydrid | 27,17 " | 27,78 " |
| Wasser | 18,18 " | 18,81 " |

Die Reinheit des Präparates ergibt sich aus der Farblosigkeit, der klaren und vollständigen Löslichkeit in dem gleichen Gewichte kalten Wassers, und der Beständigkeit dieser Lösung beim Erhitzen und bei längerer Aufbewahrung, wobei sie weder gelatiniren, noch basisches Salz abscheiden darf. Die wässrige Lösung (1 + 9) darf ferner weder durch Schwefelwasserstoff verändert, noch durch Rhodankalium roth gefärbt werden (Metalle, wie Blei, Kupfer und Eisen). Der Gehalt an Thonerde muss wenigstens 22,5% betragen.

Aufbewahrung: in fest verschlossenen Gefässen, um das Abdunsten von Essigsäure zu verhüten.

127. Aluminium aceticum.

Aluminium subaceticum solubile. Basisch essigsäure Thonerde.

Neutrales Aluminiumacetat, zusammengesetzt nach der Formel $Al^2(CH^3COO)^6$ ist zur Zeit nur in wässriger Lösung, nicht in fester Form bekannt.

Arzneiliche Anwendung findet die Lösung eines basisch essigsäuren Aluminiums (s. Liquor. *Aluminii acetici*); ein solches in trockner Form ist erst kürzlich von J. ATHENSTÄDT dargestellt worden. Dasselbe bildet weissliche, krystallinische, durchscheinende Krusten von kaum merklichem Geruch nach Essigsäure und von schwach süss-salzigem, etwas schrumpfendem Geschmacke, und ist in kaltem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit löslich.

Die Darstellungsart dieses zur Bereitung des Liquor *Aluminii acetici* (Germ.) empfohlenen Präparates wird geheim gehalten.

Für die Aufbewahrung werden fest verschlossene Gefässe und kühler Raum vorgeschlagen.

128. Aluminium oleïnicum.

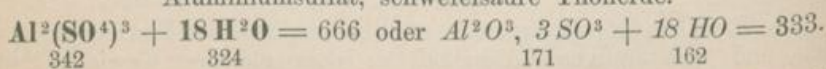
Aluminiumoleat.

Wird durch Doppelzersetzung einer Lösung von Natron- oder Kaliseife oder auch von reinem Natriumoleat durch eine Lösung von Kalialaun hergestellt. Nach PARSONS werden zur Darstellung einer Natriumoleatlösung 28,4 g gepulverte trockne spanische Seife mit 150 g destillirtem Wasser verrührt, bis eine durchsichtige Mischung entstanden ist, dann nach Zusatz einer grösseren Menge Wasser zur vollständigen Lösung erwärmt und schliesslich die abgekühlte Lösung auf 500 ccm verdünnt, — oder zur Darstellung einer Kaliumoleatlösung 8,75 g Kaliumbicarbonat in 300 g Wasser gelöst, der erhitzten Lösung 24,85 g Oelsäure zugesetzt, verseift und auf 500 ccm verdünnt. 500 ccm der Natrium- oder Kaliumoleatlösung werden mit einer Lösung von 15,6 g Kalialaun in 1000 ccm Wasser versetzt, die Mischung erwärmt, bis sich das Aluminiumoleat ausscheidet, die Flüssigkeit abgegossen und das Oleat zweimal mit je 1000 ccm warmem destillirtem Wasser gewaschen. Ausbeute 25,9 g.

Eine weisse, weiche, transparente Masse.

129. Aluminium sulfuricum.

Aluminiumsulfat, schwefelsäure Thonerde.



Die Darstellung geschieht fabrikmässig aus dem Kryolith ($Al^2F^6 \cdot 6NaF$) durch Glühen mit Kreide, Ausziehen des entstandenen Natriumaluminats mit Wasser, Abscheidung des Thonerdehydrats aus diesem mittelst Kohlensäure, Auflösung desselben in Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung; oder auch durch Einwirkung 50grädiger Schwefelsäure in gelinder Wärme auf fein gemahlener, von Kalk und Eisen

freien Porzellanthon. Sobald die freie Schwefelsäure von der Thonerde gebunden ist, lässt man absetzen, zieht die klare Lauge ab und bringt sie durch Eindampfen zur Krystallisation.

Weisse, krystallinische, in 1,2 Th. kaltem Wasser, weit leichter in heissem Wasser lösliche, in Spiritus unlösliche Stücke. Die sauer reagierende und einen sauren, zusammenziehenden Geschmack besitzende wässrige Lösung giebt mit Barytnitrat einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag (BaSO_4), mit Natronlauge eine farblose gallertartige Fällung ($\text{Al}^2[\text{OH}]^6$), welche in überschüssiger Natronlauge löslich ist; mit Ammoniak ebenfalls einen farblosen gallertartigen, aber im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslichen Niederschlag (Unterschied von Zinksulfat).

Das Salz soll nach der Germ. einen mittleren Gehalt von 94,45% (92,2—96,7) an Reinsubstanz besitzen, so dass 1 g nach Lösung in 10 ccm Wasser, Zusatz von 1,2 g krystallisiertem Chlorbaryum in gelöster Form und einigen Tropfen Phenolphthaleïn 8,3—8,7 ccm Normalkalilösung bis zum Eintritt dauernder Röthung bedarf. Der Zusatz von Chlorbaryum führt das Sulfat in Chloraluminium über; solches ist nothwendig, weil sonst mit dem Thonerdehydrat basisches Aluminiumsulfat niedergeschlagen und in Folge dessen eine kleinere Menge Normalkalilösung bis zur Röthung verbraucht werden würde. Zuweilen sind Präparate mit freier Schwefelsäure im Handel angetroffen worden, deshalb kann die titrimetrische Bestimmung nur dann eine entscheidende sein, sobald gleichzeitig die gewichtsanalytische Bestimmung der Thonerde verlangt wird, welche in der Germ. fehlt. Zur Ausführung derselben wird die heisse Lösung des A. durch überschüssiges Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen: 1 Th. Thonerde (Al_2O_3) = 6,5294 Aluminiumsulfat nach obiger Formel. Ungebundene Schwefelsäure erkennt man an der bleibend sauren Reaction bei der Digestion des Salzes mit gleichviel dreibasisch phosphorsaurem Magnesium und Wasser unter schliesslichem Aufkochen; bei Abwesenheit ungebundener Säure geht die anfangs saure Reaction nach und nach in eine neutrale über. Die Lösung eines freien Schwefelsäure enthaltenden Präparates färbt „Tropäolin 00“ cochenille-roth, während das neutrale und basische Aluminiumsulfat die gelbe Farbe desselben unverändert lassen. Ungebundene Schwefelsäure macht sich auch bemerkbar, wenn man das Salz in Papier aufbewahrt: letzteres wird zerstört.

Die U. S. gestattet einen Gehalt von höchstens 5% Alkalisulfat, welches nach vollständiger Fällung mit Ammoniak beim Verdampfen des Filtrats als feuerbeständiger Rückstand bleibt. Die Gall. verlangt vollständige Abwesenheit von Eisen, die Germ. und U. S. gestatten geringe Spuren desselben. Nach der Germ. soll 1 g in 10 ccm Wasser gelöst durch einen Tropfen Tanninlösung entweder gar nicht oder nur bläulich gefärbt werden; bei grösserem Eisengehalt tritt dunkle Färbung ein.

130. Ambra.

Ambar gris Hisp., *Ambra grisea* Belg., Graec., *Ambre gris* Gall., *Ambra*.
Physeter macrocephalus L. und andere Cetaceen.

Eine höchst wahrscheinlich aus dem Darne des Pottfisches stammende Masse, die in Klumpen von 50 g bis 10 kg und darüber auf dem Meere schwimmend gefunden wird. Sie bildet matte, undurchsichtige, leichte Stücke, die aussen meist grau, innen häufig mit helleren, parallelen Schichten

durchzogen sind, und in ihrer Masse öfter Sepienschnäbel und Fischgräten enthalten; vermuthlich sind es die verhärteten Faeces, nicht, wie man früher glaubte, Gallen- oder Harnsteine des Thieres. Die Ambra ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerbrechlich, aber schwierig zu zerreiben; sie erweicht in der warmen Hand, schmilzt auf kochendem Wasser ölartig, entzündet sich an der Flamme beim Erhitzen und lässt beim Verbrennen nur eine Spur von Asche. Ihr Geruch ist schwach, aber charakteristisch und lange nachhaltig; er wird verstärkt durch Zusatz von Kali, welches den Fettgehalt der Ambra nicht verseift; ihr Geschmack ist schwach und nicht bitter. Spec. Gew. 0,8—0,9; schwerere Stücke sind verdächtig. In Aether und in fetten wie auch ätherischen Oelen ist die Ambra ziemlich leicht und ohne erheblichen Rückstand löslich, wenig selbst in der Hitze, in Alkohol und in Kalilauge.

Unter *Ambra citrina* seu *flava*, *Ambre jaune* der Gall., ist Bernstein, unter *Ambra alba* ist Walrat zu verstehen.

131. Ammoniacum.

Gomme ammoniacque Gall., Gummi-resina Ammoniacum, Ammoniakgummi.

Dorema Ammoniacum DON (*Diserneston gummiferum* JAUBERT et SPACH, Belg., Hisp.).

Der an den oberirdischen Theilen der genannten Umbellifere aus zufälligen Verletzungen (nicht aus künstlichen Einschnitten) austretende und daselbst erhärtende Milchsaft. Die Handelswaare besteht aus losen, öfter aus mehr und minder zusammenhängenden Körnern oder aus grösseren Klumpen von bräunlicher, auf dem frischen Bruch weisslicher Farbe. Die losen und die nur leicht unter einander verklebten Körner, *Ammoniacum in granis* und *A. amygdaloïdes*, sind weit höher geschätzt als das A. in Kuchen, das dunkel und braun, weich und klebrig, im Innern bisweilen sogar schmierig, in verschiedenem Grade mit helleren Körnern durchsetzt und oft gröblich mit Pflanzenresten, Sand u. dgl. verunreinigt ist. Das A. ist in der Kälte spröde und erweicht in der Wärme, ohne jedoch zu einer klaren, gleichartigen Masse zu schmelzen. Geruch eigenthümlich, Geschmack bitter und etwas scharf, unangenehm aromatisch. Giebt nach der Russ. an Spiritus gegen 70% Harz ab, löst sich weit weniger in Wasser, giebt aber, fein damit verrieben, eine weisse Emulsion, welche durch Natronlauge erst gelb, dann braun wird. Mit der 3fachen Menge Salzsäure übergossen, darf das A., auch beim Erwärmen bis zu 60°, keine Färbung der Säure bewirken (Fenn., Germ.), auch nach Befeuchtung mit Spiritus durch Salz- oder Salpetersäure nicht roth oder violett gefärbt werden (Helv.), wodurch es sich vom Galbanum unterscheidet.

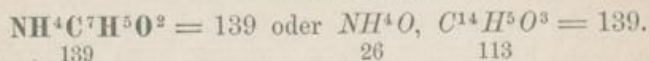
Die Reinigung für den pharmaceutischen Gebrauch findet nach den Phkk. durch Pulverisiren bei trockenem Frostwetter und Absieben durch ein mittelfeines Sieb statt; die Pulverisirung lässt sich aber auch ohne Kälte bewirken, wenn man das Ammoniak zuvor bei etwa 25° (Gall.) oder durch Lagerung über Aetzkalk (Helv., Russ.) gehörig austrocknet. — Da hierbei die mechanischen Verunreinigungen wenigstens theilweise mit in Pulverform übergehen und das Sieb passiren, sollte man der bisher nur von der Gall. vorgeschriebenen Reinigung auf nassem Wege mehr Beachtung schenken. Das Rohproduct wird zu diesem Zweck nur gröblich verkleinert, in der nöthigen Menge Spiritus von 0,912

warm gelöst, durch nicht sehr dichte Leinwand unter Druck kolirt und die Kolatur im Wasserbade verdampft, bis eine in kaltes Wasser gebrachte Probe sich mit den Fingern malaxiren lässt, ohne daran zu haften. Das von EUGEN DIETERICH ebenfalls auf nassem Wege durch Kneten mit etwa gleichviel Alkohol in der Wärme und Sonderung der breiigen Masse durch ein engmaschiges Sieb in grösserem Massstabe gereinigte Ammoniak giebt nach dessen Geschäftsbericht im Durchschnitt an Spiritus 88,2% lösliche Theile ab und liefert nur 1,35% Asche.

Aufbewahrung der gereinigten Substanz in Pulverform erfordert, wenn das Pulver nicht zu einer mehr oder minder dichten oder zähen Masse zusammenfliessen soll, eine kühle Temperatur und namentlich den Ausschluss von Feuchtigkeit, aus welchem Grunde die Lagerung in dichten Blechkästen über einer Schicht Aetzkalk zu empfehlen ist. An feuchten Orten neigt das Pulver zur Schimmelbildung.

132. Ammonium benzoicum.

Ammonii Benzoas Brit., U. S., *Benzoate d'ammoniaque* Gall.,
Ammoniumbenzoat.

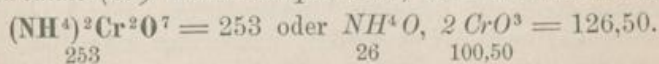


80 g *Liquor Ammonii caustici* von 0,925 und 100 g *Acidum benzoicum* werden zusammen in einem Kolben bis zu erfolgter Lösung gelinde erwärmt, dann durch Abkühlung zur Krystallisation gebracht (Gall.). Die Brit. löst minder zweckmässig 1 Th. Benzoësäure in 1,44 Th. Ammoniak von 0,959 und 2 Th. Wasser, verdampft, indem sie das Ammoniak dauernd in geringem Ueberschuss hält, und lässt krystallisiren.

Nach der U. S. dünne, weisse, vierseitige, schwach nach Benzoësäure riechende, neutrale und luftbeständige (nach der Gall. hingegen an der Luft unter Ammoniakverlust sauer werdende) Krystallblättchen von salzig-bitterem, hintennach etwas scharfem Geschmack, die sich bei 15° in 5 Th. Wasser und in 28 Th. Alkohol, beim Siedepunkt in 1,2 Th. Wasser und 7,6 Th. Alkohol lösen, in der Hitze schmelzen und sich unter Entwicklung von Ammoniak- und Benzoësäure-Dämpfen endlich vollständig verflüchtigen. Die wässrige Lösung entwickelt auf Zusatz von Kalilauge Ammoniak; mit verdünnter Eisenoxylösung giebt sie einen fleischrothen Niederschlag; auf Zusatz von Salz- oder Salpetersäure scheidet sie, wenn nicht allzu verdünnt, Benzoësäure ab. — Die Russ. verwendet das Salz in 12,5%iger, nur für den unmittelbaren Bedarf herzustellender Lösung (s. *Liquor Ammonii benzoici*).

133. Ammonium bichromicum.

Chromate (bi-) d'ammoniaque Gall., Ammoniumbichromat.



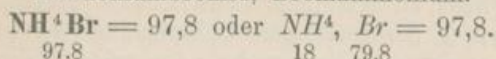
Wird aus einer Lösung von Chromsäure, die nur zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt ist, durch Eindampfen gewonnen, und bildet nach der Gall. granatrothe, an der Luft unveränderliche, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, die bei Erhitzung bis zu beginnendem Erglimmen unter Bildung von sehr voluminösem grünem Chromoxyd zu glühen fortfahren.

Bei Erhitzung in geschlossenen Gefässen zersetzen sie sich in Chromoxyd, Wasserdampf und Stickstoff. Giftig!

Aufbewahrung: vorsichtig.

134. Ammonium bromatum.

Ammonii Bromidum Brit., U. S., *Brômhydrate d'ammoniaque* Gall., Ammoniumbromid, Bromammonium.



97,8

18 79,8

Wird durch Sättigung von Bromwasserstoffsäure mit Ammoniak erhalten. Bildet sich auch beim Eintragen von Brom in überschüssiges Ammoniak nebst etwas unterbromigsäurem Salz, welches man durch Erwärmen mit Schwefelwasserstoff in geringem Ueberschuss leicht ebenfalls in Bromammonium überführen kann; nach Austreibung des überschüssigen Gases filtrirt man von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und verdampft zur Krystallisation oder auch unter beständigem Umrühren sogleich zur Trockne.

Das Salz bildet farblose, prismatische Krystalle oder ein weisses, krystallinisches Pulver. Es färbt sich an der Luft mit der Zeit gelblich (Brit., Gall., U. S.) und darf in diesem Zustande nicht dispensirt werden; man kann es zwar durch ein wenig Ammoniak sehr leicht wieder weiss machen, es enthält aber dann Sauerstoffverbindungen und färbt sich demzufolge auf den geringsten Säurezusatz durch Freiwerden von Brom sofort gelb. Tadelfrei herzustellen ist gelb gewordenes Bromammonium nur dadurch, dass man es in Schwefelwasserstoffwasser und ein wenig Ammoniak löst, den nothwendigen Ueberschuss des Gases austreibt, von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und wieder zur Trockne bringt. Im normalen Zustande ist das Salz farb- und geruchlos, trocken, neutral, von stechend-salzigem Geschmack, bei 15° in 1,5 Th. Wasser und in 150 Th. Alkohol, beim Siedepunkt in 0,7 Th. Wasser und in 15 Th. Alkohol löslich; in der Hitze ohne Schmelzung und Zersetzung vollständig flüchtig. Die wässrige Lösung färbt Chloroform beim Umschütteln auf tropfenweisen Zusatz von Chlorwasser rothgelb; beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt sie Ammoniak.

Eine auf weissem Porzellan ausgebreitete Probe darf feuchtes Lackmuspapier nicht röthen und sich auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb färben (Germ.), darf also nicht sauer sein und kein bromsaurer Salz enthalten. — Jodgehalt ist nicht zulässig, daher sollen 5 ccm der 10%igen wässrigen Lösung auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung und ein wenig Chloroform letzteres beim Umschütteln nicht violett färben. — Ein geringer Chlorgehalt ist wegen der Schwierigkeit seiner Beseitigung von mehreren Phkk. zugegeben; er wird indirect durch die zur Ausfällung nöthige Menge Silbernitrat bestimmt unter der nicht immer genügend betonten Voraussetzung, dass keine anderen, die Silberlösung fällenden Substanzen, namentlich kein Jod, und keine dagegen indifferenten, wie Sulfate oder Nitrate, zugegen seien oder das Salz feucht sei. Die Germ. geht (mit einer kleinen Ungenauigkeit, indem sie aus 3 g Salz nicht 100 ccm Lösung herstellt, sondern jene 3 g in 100 ccm Wasser löst, daher etwa 101,3 ccm Lösung erhält) von 0,3 g scharf getrocknetem Bromammonium aus, welche zur Zerlegung 30,67 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung bedürfen, wozu jedoch 31,1 ccm

als zulässig zugestanden werden. Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, indifferenten Salzen und Jodammonium (von welchem 0,3 g nur **20,69 ccm** $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung erfordern) bedeutet dies, dass das Salz etwa 2% Chlorammonium (von welchem 0,3 g **56,18 ccm** $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung zersetzen) enthalten darf,

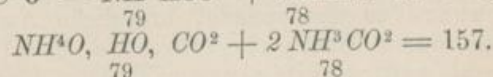
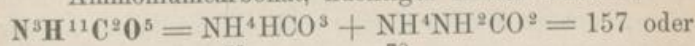
denn $0,3 \text{ g} \times 0,98 = 0,294 \text{ g}$ Bromammonium brauchen 30,06 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilber-
und $0,3 \text{ g} \times 0,02 = 0,006 \text{ g}$ Chlorammonium „ 1,12 ccm } Lösung
0,300 g der Salzmischung brauchen 31,18 ccm $\frac{1}{10}$ -Norm.-Silberlg.

zur Zersetzung. Ausgeführt wird die Probe so, dass **3 g** scharf getrocknetes Bromammonium in **100 ccm** Wasser gelöst (besser in 100 ccm wässrige Lösung übergeführt), von dieser Lösung **10 ccm** mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung als Indicator versetzt und noch mit der 2—3fachen Menge Wasser verdünnt werden, wonach man in das auf einer weissen Unterlage stehende Glas die Silberlösung unter fortwährendem Umrühren erst rascher, dann tropfenweise aus der Burette eintreten lässt, bis der letzte Tropfen, der keine Brom- oder Chlorverbindung mehr vorfindet, auf das Chromat wirkt und durch Bildung von Silberchromat eine durch Umrühren nicht mehr zu beseitigende Röthung hervorruft. Dieser letzte Tropfen oder etwa 0,1 ccm Silberlösung muss streng genommen von der zur Zersetzung der Probe erforderlichen Menge in Abzug gebracht werden, da es ja eben nur der Ueberschuss an Silber ist, welcher die bleibende Röthung hervorruft. Die zu Erreichung dieses Resultates erforderliche $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung darf nach der Germ. **31,1 ccm** nicht übersteigen. Die Brit. schreibt dafür nicht nur eine Maximal-, sondern auch eine Minimalgrenze vor, die, auf obige Verhältnisse umgerechnet, **30,87—30,51 ccm** beträgt, also schärfere Anforderungen stellt; während die U. S. als Maximalgrenze **31,4 ccm**, entsprechend einem Chlorammoniumgehalt von 3%, festsetzt.

Maximale Einzel- und Tagesgabe 2,0 und 8,0 Russ.

135. Ammonium carbonicum.

Ammonii Carbonas Brit., U. S., *Carbonate (sesqui-) d'ammoniaque* Gall.,
Ammoniumcarbonat, flüchtiges Hirschhornsalz.



Bildet sich beim Abkühlen eines Gemisches von 2 oder etwas mehr Vol. Kohlensäure und 3 Vol. Ammoniakgas bei hinreichend vorhandenem Wasserdampf und wurde früher durch trockne Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe, wie Knochen, Horn, Leder u. dgl. gewonnen. Jetzt wird es im Grossen hergestellt durch Sublimation von Ammoniumchlorid oder Sulfat mit Calciumcarbonat und Umsublimentieren des Productes unter Zusatz von etwas Wasser. Man betrachtet das Endproduct nach DIVERS als eine Verbindung gleicher Moleküle von kohlensaurem und carbaminsaurem Ammonium (Brit.).

Das Salz bildet dichte, harte, durchscheinende, faserig-krystallinische Massen von stark ammoniakalischem Geruch; es verwittert an der Luft und bedeckt sich dann unter Verminderung seines Werthes und seiner Löslichkeit auf der Oberfläche mit einem weissen Pulver von Ammoniumbicarbonat. Es ist in der Wärme vollständig flüchtig, löst sich langsam

aber ohne Rückstand in 4 Th. Wasser (3—4 Russ., 3,6 Gall., 4—5 Dan., Neerl., Suec., irrthümlich in 2 Th. Belg., Graec.), reagirt alkalisch und braust mit Säuren stark auf. Entsprechend der obigen Formel, welche einen Procentgehalt von **32,48** Ammoniak, NH^3 , ergibt, sollen nach der Brit. 5,23 g des Salzes 100 ccm Normalkleesäure, oder 20 Th. des Salzes sollen 26,75 Th. Citronensäure und 28,75 Th. Weinsteinensäure neutralisiren. Die Austr., Gall. und Hung. nehmen noch ein Salz mit **26,77**%, die Russ. mit **28,81**% NH^3 an.

Die wässrige Lösung (1 + 19) darf nach Uebersättigung mit Essigsäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, namentlich Blei), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Ammoniumoxalat (Kalk) verändert werden, noch darf sie Chloroform beim Umschütteln unter tropfenweisem Zusatz von Chlorwasser violett färben (Jod?). Mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt, darf die wässrige Lösung (1 + 19) nach Uebersättigung mit Salpetersäure weder gebräunt (unterschwefligsaure Salze), noch innerhalb 2 Minuten mehr als opalisirend getrübt werden (Chloride). Wird 1 g des Salzes mit Salpetersäure übersättigt und im Wasserbade zur Trockne verdampft, so muss ein farbloser Rückstand bleiben (eine Färbung würde auf Theerstoffe deuten), der sich bei stärkerer Hitze vollständig verflüchtigt (Germ.). Leicht zerbrechliche, feuchte oder zu Pulver zerfallene Waare kann gleich solcher, die nach Neutralisation mit einer geruchlosen Säure einen fremdartigen, brenzlichen Geruch erkennen lässt, niemals für sich, sondern nur zu solchen Präparaten Verwendung finden, bei denen dieser Zustand gleichgültig ist.

Aufbewahrung: in Gläsern, welche höchst sorgfältig und dicht geschlossen sind.

136. Ammonium carbonicum pyro-oleosum.

Carbonas Ammoniae pyro-oleosus Belg., Supercarbonas ammoniacus pyrooleosus, brenzlich-öliges Ammoniumcarbonat, rohes Hirschhornsalz.

Das rohe, früher durch trockne Destillation thierischer Abfälle und nach der Hisp. auch jetzt noch durch trockne Destillation kleiner Bruchstücke von Hirschhorn zu gewinnende, brenzliche Ammoniumcarbonat wird jetzt meistens durch eine pulverförmige Mischung von Ammoniumcarbonat und rectificirtem Thieröl ersetzt, und zwar nehmen auf

1 Th. Oleum animale aethereum

29 Th. Ammonium carbonicum die Dan. und Suec., **32 Th.** die Germ. I. und Russ., **32 1/3 Th.** die Fenn. und Norv., **50 Th.** die Neerl., **100 Th.** die Helv.

Diese Mischung ist nach der Dan. und Fenn. *ex tempore*, nach der Russ. und Suec. nur für kurze Zeit herzustellen und in allen Fällen zu verwerfen, wenn ihre anfangs weisse oder blassgelbliche Farbe in Gelbbraun oder Braun übergegangen und die Lösung in 5 Th. Wasser mehr als hellweingelb gefärbt ist. Sonstige Prüfung wie bei Nr. 135.

Die Belg. mischt **20 Th. Ammonium carbonicum** mit **1 Th. Oleum pyro-animale**, worunter wahrscheinlich das rohe, nicht rectificirte Thieröl zu verstehen ist, bringt das Gemisch in eine kurzhalsige Glasretorte, die durch eine oder zwei Allongen mit einem kleinen Kolben verbunden ist,

und sublimirt bei gelinder Wärme. Das krystallinische Product soll weissgelblich, von stark ammoniakalischem und empyreumatischem Geruch, in der Wärme vollkommen flüchtig und (irrhümlich) in 2 Th. Wasser löslich sein. Wenn es sich unter Einwirkung der Zeit und Luft geschwärzt hat, ist es auf's neue zu sublimiren, wodurch freilich kein Ersatz der durch Oxydation veränderten Antheile erreicht wird.

Aufbewahrung: in luftdicht verschlossenen und vor Lichtzutritt geschützten Gläsern.

137. Ammonium chloratum.

Ammonii Chloridum Brit., U. S., Chloretum ammonicum Dan., Fenn., Neerl., Norv., Suec., *Chlorhydrate d'ammoniaque* Gall., Ammonium muriaticum, Ammoniumchlorid, Salmiak.

$\text{NH}^4\text{Cl} = 53,4$ oder $\text{NH}^4\text{Cl} = 53,4$.

18 35,4

18 35,4

Findet sich in kleinen Mengen in der Nähe thätiger Vulkane und im Meerwasser, bildet sich beim Zusammentreffen von Ammoniak- und Salzsäuregas, und wurde in alter Zeit in Aegypten durch Sublimation des beim Verbrennen von Kameelmist sich bildenden Russes gewonnen. Jetzt dienen zur Darstellung hauptsächlich die bei Knochenkohle-, Blutlaugensalz- und namentlich Leuchtgas-Fabrikation abfallenden ammoniakalischen Nebenproducte, die man durch Behandlung mit Salz- oder Schwefelsäure in Ammonium-Chlorid oder Sulfat überführt und durch Sublimation, im letzteren Falle unter Zusatz der nöthigen Menge von Chlor-natrium, reinigt.

Das officinelle Salz bildet entweder weisse, harte, faserig-krystallinische, durch Sublimation hergestellte, ihrer Zähigkeit wegen etwas schwierig zu zerkleinernde und zu pulvernde Kuchen oder ein auf nassem Wege durch Krystallisation erhaltenes, weisses Krystallpulver. Beide sind wesentlich nur durch ihre Form unterschieden; das früher allgemein übliche Umkrystallisiren des sublimirten Salmiaks bietet an sich keine Garantie für eine grössere Reinheit des krystallisirten Salzes, kann vielmehr dessen Verunreinigung durch die dabei benutzten Metallgeräthe, auch wenn sie aus reinem Zinn bestehen, herbeiführen, besonders wenn man die Lösungen in Zinnkesseln abdampft. — Der sublimirte Salmiak enthält nicht selten etwas Eisen, von den Sublimationsgefässen herrührend, auf seiner Oberfläche oder auch in Verbindung mit Chlor in seiner Masse; zu seiner Abscheidung beim Umkrystallisiren versetzen einige Phkk. die wässrige Lösung mit etwas Ammoniak und lassen sie mehrere Tage an der Luft stehen, oder setzen ihr ein wenig Schwefelammonium zu; nach beendigter Fällung wird filtrirt, das ammoniakalische Filtrat mit reiner Salzsäure neutralisirt und in Porzellan zur Krystallisation oder zur Trockne verdampft. Um weniger Flüssigkeit verdampfen zu müssen, kann man auch die heiss gesättigte Lösung mit Chlorwasser bis zu deutlich bleibendem Geruch versetzen, um das etwa als Chlorür vorhandene Eisen in Chlorid überzuführen, dann mit Ammoniak in geringem Ueberschuss fällen, filtriren und krystallisiren. — Das jetzt im Handel sehr häufige Krystallpulver, welches bei seiner Form bequem zu dispensiren und meist billiger ist als das Sublimat, kann mannigfaltige Verunreinigungen zeigen, darunter recht unerwartete, wie das zuerst von Biltz darin nachgewiesene Baryumsulfat; es ist also niemals ohne vorherige genaue Prüfung zu verwenden.

Der Salmiak verflüchtigt sich in der Hitze ohne Rückstand und ohne zuvor zu schmelzen. Er löst sich in 3 Th. kaltem und in 1 Th. kochendem Wasser, fast gar nicht in Spiritus. Die Lösung entwickelt beim Erwärmen mit Kalk oder Alkali Ammoniak, und giebt mit Silbernitrat einen weissen, käsigen, nicht in Salpetersäure, aber leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Die wässrige Lösung (1 + 19) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle), noch durch Baryumnitrat (Sulfate) oder verdünnte Schwefelsäure (Baryt, Kalk) verändert, noch nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Eisenchlorid geröthet werden (Schwefelcyanammonium). Mit Schwefelammonium darf sie höchstens eine, von einer Spur Eisen herrührende dunkelgrüne Färbung, keinen schwarzen Niederschlag geben. Wird 1 g des Salzes mit ein wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, so muss ein völlig weisser (nicht durch Anilin, Toluidin u. a. Theerstoffe gefärbter) Rückstand bleiben, der sich bei höherer Temperatur vollständig verflüchtigt (Germ.). Sonst ist noch die völlige Löslichkeit in Wasser zu einer farblosen, neutralen, geruchlosen Flüssigkeit zu beachten.

138. Ammonium chloratum ferratum.

Chloretum ferrico-ammonicum Dan., Fenn., Suec., Chloruretum ferricum ammoniacale Belg., Ferrum sesquichloratum cum Ammonio chlorato Russ., Eisensalmiak.

NH^4Cl mit verschiedenen Mengen von Fe^2Cl^6 und Wasser.

Die Belg., Fenn., Germ. und Neerl. lassen Salmiak, welcher zu diesem Zweck fein zu pulvern ist, mit Eisenchloridlösung befeuchten und unter fortwährendem Umrühren im Wasserbade zur Trockne verdampfen, wonach der Rückstand zu einem durchaus gleichmässigen Pulver zerrieben werden muss. Die andern Phkk. lösen den Salmiak in Wasser, setzen das Eisenchlorid in fester oder flüssiger Form zu und verfahren dann ebenso. Metallgeräthe sind dabei durchaus zu vermeiden. Die Phkk. schreiben vor:

| | Ammon. chlorat. | Aqua | Ferrum sesquichlorat. | | Verhältniss des Salmiaks zum kryst. Eisenchlorid | Soll-Gehalt des Präparates an Fe |
|----------------------|-----------------|------|-----------------------|--------------|--|----------------------------------|
| | | | crystallisat. | solutum | | |
| Belg. | 120 | — | (6 =) | 23 v. 1,26 | 100 : 5 | — |
| Dan. | 18 | 45 | 2 | — | 100 : 11,11 | fast 2% |
| Fenn., Germ. | 32 | — | (4,347 =) | 9 v. 1,281 | 100 : 13,584 | etwa 2,5% |
| Graec. | 8 | 24 | (1,161 =) | 1,5 v. 1,500 | 100 : 14,51 | — |
| Helv. | 6 | 10 | (0,483 =) | 1 v. 1,295 | 100 : 8,05 | — |
| Neerl. | 5 | — | (0,725 =) | 1 v. 1,482 | 100 : 14,5 | — |
| Rom. | 16 | 32 | 3 | — | 100 : 18,75 | 2,5% ? |
| Russ. | 3 | 12 | 1 | — | 100 : 33,33 | 5% |
| Suec. | 9 | 30 | 1 | — | 100 : 11,11 | — |

Unter dem unnöthigen Zusatz von 1 Th. 10%iger Salzsäure auf 2 Th. krystallisirtes Eisenchlorid wird die Verdampfung von der Dan. bewirkt. — Die Ausbeute beträgt ein wenig mehr, als die Summe des verwendeten Salmiaks und des Eisenchlorids im wasserfreien Zustande, so bei Vorschrift

der Fenn. und Germ. 35 Th. statt 34,6 Th., wonach sich der Eisengehalt dieses Präparates auf 2,57% berechnet.

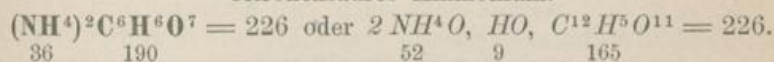
Bei der Verdampfung selbst hat man nicht allein darauf zu achten, dass der Siedepunkt des Wassers nicht überschritten werde, sondern namentlich auch darauf, dass nicht einzelne Antheile des Gemisches am Rande der Schale für sich eintrocknen und dann im trocknen Zustande einer längeren Erhitzung ausgesetzt bleiben, weil sich in solchem Falle basische Salze oder Eisenoxychloridverbindungen bilden, welche in Wasser nicht mehr klar löslich sind. Das Umrühren kann zweckmässig mit einem leichten Porzellanpistill geschehen, welches man dabei dauernd mit der Schale in Berührung lässt; von dem Augenblick an, wo sich feste Ausscheidungen aus der bisher flüssigen Mischung bilden, darf das Umrühren bis zur Erreichung des Trockenzustandes nicht mehr unterbrochen werden. Dasselbe gilt für diejenigen Gemenge, die von Anfang an ungelöstes Salz enthalten, welches dann in Form von feinem Pulver anzuwenden ist; andernfalls zeigt das Endproduct leicht ein ungleichmässiges Aussehen und ungleiche Zusammensetzung.

Der Eisensalmiak bildet ein rothgelbes, mehr oder minder krystallinisches, der Gleichmässigkeit wegen fein zu zerreibendes Pulver, welches nicht feucht erscheinen darf und sich in Wasser leicht und vollständig klar zu einer Flüssigkeit lösen muss, welche die Reactionen des Salmiaks und des Eisenchlorids zeigt, aber auch geringe Mengen von Eisenchlorür zu enthalten pflegt. Ein trübe lösliches oder ein nach Salzsäure riechendes Präparat ist zu verwerfen. An der Luft zieht der Eisensalmiak Feuchtigkeit an, durch das Licht erleidet er eine Veränderung durch theilweisen Uebergang des Eisenchlorids in Eisenchlorür, daher

Aufbewahrung: in fest verschlossenen, vor Lichtzutritt geschützten Gefässen.

139. Ammonium citricum.

Citronensaures Ammonium.

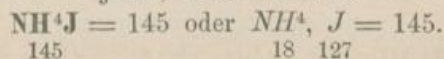


36 190 52 9 165

Das Salz erhält man durch Neutralisation von Citronensäure mit Ammoniak und Abdampfen in rhombischen, zerfliesslichen Säulen, die angenehm sauer, dann kühlend bitterlich schmecken, beim Erhitzen über 100° hinaus Ammoniak verlieren und dieses auch auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge entweichen lassen. Die wässrige Lösung giebt mit Kalksalzen in der Hitze einen starken Niederschlag, der sich beim Erkalten fast vollständig wieder löst, auch in viel Wasser und Essigsäure löslich ist. Die conc. wässrige Lösung wird durch Citronensäure nicht krystallinisch gefällt wie bei einem Gehalt an Weinsteinensäure geschieht.

140. Ammonium jodatum.

Ammonii Iodidum U. S., *Iodhydrate d'ammoniaque* Gall., Ammoniumjodid, Jodammonium.



145 18 127

Durch Sättigung von Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak zu gewinnen. Die Herstellung aus Jod und Ammoniak unter Mitwirkung von Schwefelwasserstoff, analog dem Bromammonium (Nr. 134), ist

wegen möglicher Entstehung des explosiven Jodstickstoffs zu widerathen. Besser zerlegt man Jodeisen durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat, oder Jodkalium durch Ammoniumsulfat. Man löst in letzterem Fall **66 Th.** Ammoniumsulfat (Nr. 146) und **166 Th.** Jodkalium (oder **1** und **2,515 Th.**) jedes für sich in möglichst wenig kochendem Wasser, versetzt die gemischten Lösungen mit dem $1\frac{1}{2}$ –2fachen Vol. Alkohol, lässt einige Tage im Kalten stehen, filtrirt dann unter Nachwaschen mit etwas Alkohol von dem ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und verdampft unter zeitweisem Zusatz von ein wenig Ammoniak rasch zur Krystallisation oder zur Trockne. 166 Th. Jodkalium geben der Rechnung nach 145 Th. oder 87,35% Jodammonium.

Das sehr hygroskopische Salz bildet farblose Würfel oder ein weisses Krystallpulver, ist bei Luftausschluss sublimirbar (Gall.), verflüchtigt sich beim Erhitzen an der Luft, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung und Entwicklung von Joddämpfen, färbt sich an der Luft leicht gelb bis braun, riecht dann nach Jod und ist für die arzneiliche Anwendung in diesem Zustande ungeeignet. Es löst sich in 1 Th. Wasser und in 9 Th. Alkohol, leichter in beiden beim Erhitzen. Die wässrige Lösung färbt Chloroform beim Schütteln auf tropfenweisen Zusatz von Chlorwasser violett und entwickelt beim Erwärmen mit Alkali Ammoniak.

Ein gelb oder braun gewordenen Salz darf nicht durch Zusatz von Ammoniak weiss gemacht, sondern muss, wie im gleichen Fall das Bromammonium (Nr. 134) durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wieder tadelfrei hergestellt werden. Die U. S. wäscht stärker gefärbtes Salz mit Aether aus und bringt den Rückstand rasch zur Trockne; sie entfernt aber dadurch nur das freie Jod, nicht das vielleicht sonst noch vorhandene jodsaure Salz.

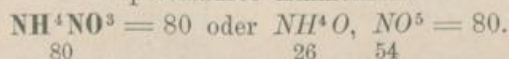
Da bei der Unbeständigkeit des Salzes ein Gehalt an freiem Jod nicht gut absolut auszuschliessen ist, begrenzt ihn die U. S. dahin, dass die Lösung in **100 Th.** (luftfreiem) Wasser durch Stärkelösung nicht dunkelblau gefärbt werden soll; auch mit Kaliumeisencyanür soll sie sich nicht blau färben (Eisen). Auf Chloride und Bromide prüft die U. S. dadurch, dass sie **1 g** Salz in **10 g** Ammoniak löst, mit einer Lösung von **1,3 g** Silbernitrat in **20 g** Wasser schüttelt und das Filtrat (welches noch etwas Silbernitrat im Ueberschuss enthalten muss) mit Salpetersäure (13 g von 1,185) übersättigt, wodurch innerhalb 10 Minuten keine Trübung entstehen darf, widrigenfalls der Gehalt an Chloriden und Bromiden die zulässige Grenze von $\frac{1}{2}\%$ überschreitet. Ausserdem ist die völlige Flüchtigkeit und die Abwesenheit von Schwefelsäure zu constatiren.

Maximale Einzel- und Tagesgabe 0,60 und 2,0 (Russ.).

Aufbewahrung: vorsichtig, in kleinen, luftdicht verschlossenen Fläschchen, im Dunkeln.

141. Ammonium nitricum.

Ammonii Nitras Brit., U. S., Nitrum flammans, Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammonium.



80

26

54

Verdünnte Salpetersäure wird mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat neutralisirt, zur Krystallisation verdampft und die Krystalle bei

einer 320° F. (160° C.) nicht überschreitenden Temperatur geschmolzen, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen (Brit.).

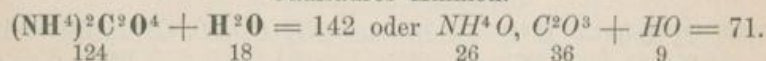
Das weisse, an der Luft zerfliessliche, bitter und scharf schmeckende Salz bildet verworren krystallinische Massen (Brit.), oder ein krystallinisches Pulver (Russ.), oder lange, dünne, rhombische Prismen (U. S.). Es schmilzt bei 160° (Brit.), bei 165–166° (U. S.) und zerfällt bei etwa 185° (U. S.), bei 177–232° (Brit.) ohne Rückstand in Stickstoffoxydulgas und Wasser; doch treten je nach dem Hitzegrade auch andere Zersetzungsproducte auf. In Wasser und in schwächerem Spiritus ist es leicht löslich; Spiritus von 0,820 löst bei 15° nur 5, beim Siedepunkt 33% seines Gewichtes. Mit Schwefelsäure entwickelt das Salz salpetersaure, mit Alkali Ammoniakdämpfe.

Die Lösung in 8 Th. Wasser darf durch Silbernitrat und durch Chlorbaryum nicht getrübt werden (Brit.); ganz besonders hat man auf die Abwesenheit von Chloriden zu achten, wenn das Salz zur Darstellung von einzuathmendem Stickstoffoxydulgas dienen soll. Ausserdem hat man sich von der vollständigen Flüchtigkeit bei langsam gesteigerter Hitze zu überzeugen.

Aufbewahrung: in luftdicht verschlossenen Flaschen.

142. Ammonium oxalicum.

Oxalsaures Ammon.



Eine Auflösung von 1 Th. reiner Oxalsäure in 2 Th. Wasser wird mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt; die nach einiger Zeit angeschossenen Krystalle werden gesammelt; die Mutterlauge liefert nach geeignetem Eindampfen neue Mengen derselben.

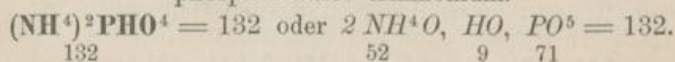
Büschelförmig vereinigte Krystallnadeln oder Säulen, welche beim Erhitzen zunächst ihr Krystallwasser verlieren, dann sich unter vollständiger Zersetzung verflüchtigen. Die wässrige Lösung ist klar und farblos, entwickelt auf Zusatz von Aetznatron Ammoniak und giebt mit Gypswasser einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium dürfen die wässrige Lösung (1 + 19) verändern; die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf weder durch Baryumnitrat, noch Silbernitrat getrübt werden (Schwefelsäure, Salzsäure), Alkalien lassen einen weissen Rückstand beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Aufbewahrung: vorsichtig.

143. Ammonium phosphoricum.

Ammonii Phosphas Brit., U. S., Ammoniumphosphat, phosphorsaures Ammonium.



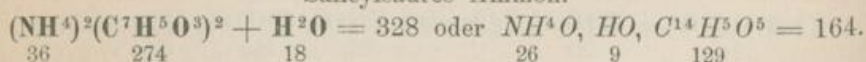
Reine Phosphorsäure wird mit starkem Ammoniak bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt, die auch während des nachfolgenden Verdampfens bis zur Krystallisation durch zeitweisen Zusatz von etwas Ammoniak zu erhalten ist; die hiernach in der Kälte abgeschiedenen Krystalle werden auf Filtrirpapier, das man auf poröse Ziegeln gelegt hat, rasch getrocknet (Brit.).

Grosse, farblose, durchscheinende, monokline Prismen oder weisses Krystallpulver, geruchlos, von kühlend-salzigem Geschmack und neutraler oder schwach alkalischer Reaction, in 4 Th. kalten und in 0,5 Th. kochenden Wassers, nicht in Alkohol löslich. An der Luft verliert das Salz langsam Ammoniak und wird dadurch sauer. Mit Kalilauge entwickelt es Ammoniak; mit Silbernitrat giebt es einen gelben, sowohl in Ammoniak wie in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag.

Die wässrige Lösung muss gegen Schwefelammonium (Metalle) und nach Ansäuerung mit Salpetersäure gegen Silber- und Baryumnitrat (Chloride und Sulfate) indifferent sein, auch nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff weder sogleich noch binnen Tagesfrist eine farbige Fällung (Metalle, namentlich Arsen) erleiden. Auch kann auf Arsen speciell unter Ansäuerung nach S. 261 geprüft werden. — Zum Nachweis der richtigen Zusammensetzung lassen die Brit. und U. S. 2 g des Salzes in Wasser lösen, durch Magnesiamixtur (S. 239) fällen, den krystallinischen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak auswaschen, trocknen und glühen, wonach das rückständige Magnesium-Pyrophosphat 1,68 g betragen muss. Aufbewahrung: in fest verschlossenen Flaschen.

144. Ammonium salicylicum.

Salicylsaures Ammon.



Wird durch Verdunstung einer noch sehr schwach sauer reagirenden Lösung von Salicylsäure in starkem Ammoniak bei etwa 50° gewonnen.

100 Th. Salicylsäure erfordern 12,32 Th. wasserfreies Ammoniak und geben 118,8 Th. Salz.

Weisses krystallinisches Pulver oder feine Krystallnadeln von sehr schwach saurer Reaction, geruchlos, sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Spiritus und Aether, nicht in Chloroform. In der Hitze ist es vollständig flüchtig; beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt es Ammoniak; Eiweisschlorid färbt seine verdünnte wässrige Lösung violett; Salzsäure erzeugt in der concentrirten Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Salicylsäure (Russ.).

Röthlich oder grau gefärbte Salze sind zersetzt oder durch Eisen verunreinigt; schäumt das Salz beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure, so ist kohlen-saures Salz zugegen; färbt sich die Lösung in Schwefelsäure röthlich oder bräunlich, was am besten auf einem Uhrglase, welches auf weisses Papier gestellt ist, zu erkennen ist, so liegen organische Verunreinigungen vor. Auf Sulfate und Chloride prüft man die angesäuerte wässrige Lösung (1 + 19) mit Baryum- und Silbernitrat.

Aufbewahrung: in wohl verschlossenen Gefässen.

145. Ammonium sulfo-ichthyolicum.

Ichthyolsulfosaures Ammonium. Ichthyol.

Das Ammoniumsalz der Ichthyolsulfosäure.

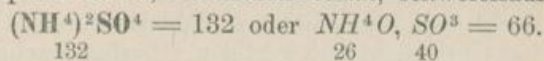
Ein bei Seefeld in Tyrol in mächtigen Lagern vorkommendes bituminöses Gestein, welches nach in ihm enthaltenen Petrefacten die organischen Ueberreste von vorgeschichtlichen Fischen und Seethieren enthält,

liefert bei der trocknen Destillation ein flüchtiges Oel, das rohe Ichthyolöl, über dessen chemische Natur zur Zeit noch sehr wenig bekannt ist. Die Analyse desselben ergab die folgende chemische Zusammensetzung: Kohlenstoff 77,25%, Wasserstoff 10,52%, Schwefel 10,72%, Stickstoff 1,10%. Durch Behandlung mit überschüssiger conc. Schwefelsäure geht unter freiwilliger Erhitzung bis zu 100° und reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure dieses Rohichthyolöl in Ichthyolsulfosäure über. Man wäscht das Reactionsproduct zur Entfernung der freien Schwefelsäure und der schwefligen Säure mit conc. Kochsalzlösung, in welcher die in Wasser leicht lösliche Ichthyolsulfosäure unlöslich ist. Diese bildet eine dunkle extractartige Masse und besitzt nach BAUMANN und SCHOTTEN eine der Formel $C^{28}H^{56}S^3O^6H^2$ entsprechende Zusammensetzung; sie ist eine zweibasische Säure. Durch Neutralisation mit stärkstem Ammoniak erhält man das Ichthyolsulfosaure Ammonium.

Rothbraune, syrupdicke, klare Flüssigkeit von brenzlich-bituminösem Geruche und Geschmacke, beim Erhitzen verkohlend und dann vollständig verbrennend. In Wasser löst sie sich zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit von schwach saurer Reaction, in Spiritus und in reinem Aether ist sie nur theilweise, in einer Mischung aus gleichen Vol. Aether und Spiritus klar löslich. Mit Natronlauge erhitzt, entwickelt das I. Ammoniak; trocknet man die Mischung mit Natronlauge ein und erhitzt den Rückstand, so erhält man eine hepatische Kohle, die mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt. Salzsäure scheidet aus der wässrigen Lösung eine dunkle harzige Masse aus, die, nach dem Absetzen getrennt, sich in Aether, sowie in Wasser auflöst, aus letzterer Lösung aber durch Salzsäure und Kochsalz wieder gefällt wird. Beim Eintrocknen auf dem Wasserbade verliert das I., welchem nachweislich die Formel $C^{28}H^{56}S^3O^6(NH^4)^2$ zukommt, etwa 45% seines Gewichtes.

146. Ammonium sulfuricum.

Ammonii Sulphas U. S., Ammoniumsulfat, schwefelsaures Ammonium.



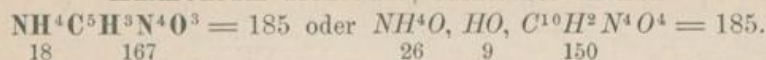
132 26 40

Wird im grossen Massstabe durch Behandlung der bei der Leuchtgas-Fabrikation abfallenden ammoniakalischen Nebenproducte mit Schwefelsäure gewonnen, und ist im Kleinen durch Neutralisation von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat mit verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und Krystallisation herzustellen.

Das Salz bildet farblose, durchscheinende, luftbeständige, geruchlose, rhombische Prismen von scharf salzigem Geschmack und neutraler Reaction. Es löst sich in 1,3 Th. kaltem und in 1 Th. kochendem Wasser, wenig in Spiritus, gar nicht in absolutem Alkohol. Die Lösung entwickelt beim Erwärmen mit Alkali Ammoniak und giebt mit Barytsalzen einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Das Salz schmilzt beim Erhitzen auf etwa 140°, zersetzt sich bei etwa 280° und hinterlässt bei fortgesetzter Erhitzung keinerlei Rückstand. Gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium muss die Lösung indifferent sein; durch Silbernitrat darf die 1%ige Lösung nach der U. S. höchstens opalisirend werden.

147. Ammonium uricum.

Ammonium uranicum, harnsaurer Ammon.

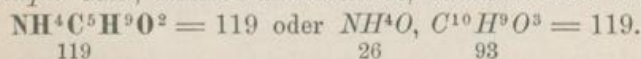


Durch Uebergiessen von Harnsäure mit Ammoniak oder durch Fällung einer warmen Lösung von Harnsäure in verdünnter Kalilauge durch überschüssiges Chlorammonium und Auswaschen des Niederschlages darzustellen.

Feine Krystallnadeln oder ein weisses lockeres Pulver, geruchlos und fast geschmacklos, in 1600 Th. kalten Wassers löslich, beim Kochen mit Wasser und beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickelnd.

Verdampft man eine mit Salpetersäure befeuchtete Probe zur Trockne, so färbt sich der Rückstand durch eine Spur Ammoniak — es genügt die Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes — purpurroth, und auf Zusatz von Natronlauge violett. Diese Reaction beruht auf der Bildung des Murexids, des Ammon- resp. Natronsalzes der Purpursäure.

148. Ammonium valerianicum.

Ammonii Valerianas U. S., Valeras Ammoniae Belg., *Valérianate d'ammoniaque* Gall., Ammoniumvalerianat, baldriansaurer Ammonium.

Baldriansäure wird in eine flache Schale gegossen, welche die Belg. in ein luftdicht zu verschliessendes Gefäss stellt, das eine pulverförmige Mischung von 1 Th. Salmiak und 2 Th. Kalkhydrat enthält, wogegen die Gall. die Schale mit einer tubulirten Glocke bedeckt und durch den Tubus einen Strom trocknes Ammoniakgas einleitet. Die entstandene krystallinische Masse wird nach 24 Stunden verkleinert und den Ammoniakdämpfen wiederholt ausgesetzt, bis sie vollkommen trocken erscheint (Belg.), und dann sogleich in einer trocknen Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel verwahrt.

Das in festen, weissen Prismen krystallisirende Salz ist neutral, sehr hygroskopisch, riecht nach Ammoniak und Baldriansäure (Belg.; vorwiegend nach letzterer), hat einen leicht zuckerartigen, scharfen Geschmack; ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich unter Entwicklung von Ammoniak- und Baldriansäure-Dämpfen ohne Rückstand. Die concentrirte wässrige Lösung scheidet beim Uebersättigen mit Schwefelsäure eine ölige Schicht von Baldriansäure an der Oberfläche ab; beim Erwärmen mit Alkali entwickelt sie Ammoniak.

Die wässrige Lösung muss gegen Schwefelammonium (Metalle) und nach Ansäuerung mit Salpetersäure gegen Baryum- und Silbernitrat (Sulfate, Chloride) indifferent sein; Eisenchlorid darf die neutrale Lösung nicht roth färben (Essigsäure), Kupferacetat die concentrirte Lösung nicht fällen (Buttersäure).

149. Amygdalae amarae.

Almendra amarga Hisp., *Amandes amères* Gall., Semen Amydali amarum, bittere Mandeln.

Prunus Amygdalus STOKES.

Unsymmetrisch eiförmige, abgeplattete, spitz genabelte, am entgegengesetzten Ende stumpf abgerundete und verdickte Samen mit brauner,

schülfriger, von wenig verzweigten Gefässbündeln durchzogener Samenhaut, welche sich nach dem Einweichen in Wasser von den rein weissen, stark bitter schmeckenden, Amygdalin haltenden Cotyledonen leicht abziehen lässt. Mit Wasser geben sie eine bitter schmeckende Emulsion von der Blausäure ähnlichem Geruch. — Im Allgemeinen sind sie breiter, kürzer und nach dem stumpfen Ende hin mehr verdickt, als die süssen Mandeln; nach der Germ. sollen sie etwa 2 cm lang, durchschnittlich 1,5 cm breit und am dicken Ende bis 1 cm dick, nach der U. S. etwa 2,5 cm lang sein, welche Dimensionen nicht immer zu erreichen sind. Nach der Russ. enthalten sie etwa 45% fettes Oel, 2% Amygdalin und 35% Eiweiss.

Für den pharmaceutischen Gebrauch müssen sie von Bruchstücken und Steinschalen befreit und auf einem Drahtsieb oder in einem groben Sack tüchtig abgerieben, zur Bereitung von Emulsionen auch sorgfältig abgewaschen oder geschält werden. Im Uebrigen müssen sie trocken, zerbrechlich, nicht ranzig oder wurmfressig, auch nicht mit süssen Mandeln untermischt sein.

150. *Amygdalae dulces*.

Almendra dulce Hisp., *Amandes douces* Gall., Semen Amygdali dulce, süsse Mandeln.

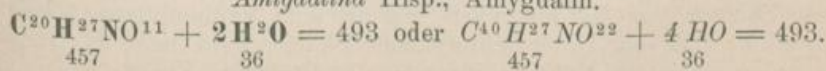
Prunus Amygdalus STOKES.

Sie sind den vorigen (Nr. 149) sehr ähnlich, jedoch im Allgemeinen länger, flacher, verhältnissmässig schmaler und an dem abgerundeten Ende weniger verdickt; sie schmecken mild ölig, zugleich etwas süss und schleimig, enthalten kein Amygdalin und geben mit Wasser eine mild, nicht bitter schmeckende und nicht blausäureartig riechende Emulsion. Nach der Germ. sollen die grösseren Sorten von durchschnittlich 2,5 cm Länge und mindestens 1,5 cm Breite gewählt werden; nach der Brit. sollen sie einen Zoll (= 2,54 cm) und darüber lang sein; doch sind diese Maasse Ausnahmen und auf durchschnittlich 2 cm Länge und 1,25 cm Breite bei 0,6—1,1 cm grösster Dicke zu beschränken. Nach der Russ. enthalten sie bis 55% fettes Oel und bis 25% Eiweiss.

Sonstige Beschaffenheit und Behandlung für den pharmaceutischen Gebrauch wie oben (Nr. 149). Eine etwaige Untermischung bitterer Mandeln kann nicht leicht absichtlich vorkommen, da sie sich beim Gebrauch sogleich verrathen würde, was umgekehrt weit weniger der Fall ist. Das Vorräthighalten geschälter Mandeln ist nicht zu empfehlen, weil bei dem hierzu erforderlichen Einweichen die Mandeln gegen 10% Wasser aufnehmen, welches ihre Haltbarkeit wesentlich beeinträchtigt, wenn es nicht durch Austrocknen in der Wärme, welche nicht eben günstig einwirkt, wieder entfernt wird. Auch ist zur Bereitung von Emulsionen das Schälen der Mandeln durch sorgfältiges Abwaschen mit völlig ausreichendem Erfolge zu ersetzen.

151. *Amygdalinum*.

Amigdalina Hisp., Amygdalin.



Findet sich am reichlichsten in den bitteren Mandeln und den Pfirsichkernen, dann in den Kernen der Aprikosen, Pflaumen, Kirschen und in

anderen Theilen vieler zu den Pomaceen, Amygdaleen und Spiräaceen gehörigen Pflanzen.

Behufs der Darstellung werden bittere Mandeln fein gestossen, durch kaltes oder warmes Auspressen möglichst vom fetten Oel befreit, der Rückstand wieder pulverisirt, in einem Destillirapparat mit **2—3 Th.** starkem Alkohol (von 0,817 *Hisp.*, 0,832 *Suec.*) übergossen und im Wasserbade eine Stunde lang unter zeitweisem Rückgiessen des überdestillirenden Alkohols im Kochen erhalten, dann rasch kolirt, der Rückstand noch heiss ausgepresst und der Presskuchen mit neuem Alkohol nochmals ebenso behandelt. Die Auszüge werden gemischt, das etwa ausgeschiedene Amygdalin durch Erwärmung wieder gelöst (1 Stunde lang bei einer Temperatur von 60° der Ruhe überlassen, *Hisp.*), durch Papier filtrirt und von **6 Vol.** Filtrat **5 Vol.** Spiritus abdestillirt. Der Destillationsrückstand wird in eine Flasche gebracht, nach hinreichendem Erkalten mit seinem gleichen Vol. Aether durchgeschüttelt und 24 Stunden der Ruhe überlassen, dann das von der überstehenden Flüssigkeit getrennte Amygdalin zwischen Leinwand scharf ausgepresst und durch nachherige Lagerung zwischen Fliesspapier von dem noch anhängenden fetten Oel möglichst befreit. Endlich wird der Rückstand in der nöthigen Menge Spiritus von 0,880 durch Kochen gelöst, heiss filtrirt und das Filtrat durch langsame Abkühlung zum Krystallisiren gebracht, welches Verfahren zu wiederholen ist, wenn die Krystalle nicht hinreichend weiss und rein sind, worauf man an der Luft trocknen lässt (*Hisp.*).

Das so gewonnene Amygdalin enthält **2**, wenn es aber aus schwachem Weingeist oder Wasser krystallisirt ist, **3 Mol.** H^2O , was übrigens bei dem hohen Moleculargewicht von keiner grossen Bedeutung ist. Die Krystalle mit $3 H^2O$ verlieren davon 1 Mol. beim Austrocknen über Schwefelsäure; wasserfrei wird das Amygdalin erst bei $110-120^{\circ}$.

Das Amygdalin bildet weisse, perlgänzende, geruchlose, schwach bitter schmeckende, neutrale Schuppen oder ein blättrig-krystallinisches Pulver; es löst sich bei 10° in etwa 12 Th. Wasser, in 150 Th. Spiritus von 0,94 und in 900 Th. von 0,82 spec. Gew., bedarf aber beim Siedepunkt von letzteren beiden nur 11—12 Th., während es sich in kochendem Wasser in jeder Menge löst; in Aether ist es unlöslich. Es schmilzt beim Erhitzen über 120° hinaus, beginnt bei 160° sich zu bräunen und giebt unter Verbreitung von Caramelgeruch eine reichliche, leicht verbrennliche Kohle. — Durch das Emulsin der Mandeln zerfällt bei Gegenwart von Wasser das Amygdalin rasch in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker, so dass eine aus süssen Mandeln bereitete Emulsion mit 0,85 Amygdalin (die Berechnung gründet sich ursprünglich auf wasserfreies A.) annähernd 0,05 wasserfreie Blausäure und 0,15 Bittermandelöl (*Hisp.*) liefert. In Verbindung mit Emulsion kann also das für sich nicht giftige Amygdalin leicht gefährliche Wirkungen hervorbringen.

Eine Verunreinigung mit fettem Oel erzeugt bald einen ranzigen Geruch und Geschmack. Zucker und Salicin lassen sich leicht durch kalten Spiritus von 0,9 ausziehen und in dem Verdampfungsrückstande nachweisen; das sehr bitter schmeckende Salicin giebt beim Eintrocknen mit starker Salpetersäure eine citronengelbe Färbung; Zucker wird durch Verdampfen mit Schwefelsäure im Wasserbade geschwärzt.

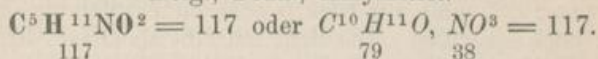
Maximale Einzel- und Tagesgabe 0,05 und 0,10 (*Rom.*), in

Verbindung mit Emulsion 0,02 und 0,06 (Russ.); maximale Tagesgabe in Verbindung mit Emulsion 0,18 (Hung.).

Aufbewahrung: vorsichtig, in gut verschlossenen Flaschen.

152. Amylium nitrosum.

Amyl Nitris Brit., U. S., *Éther amylnitreux* Gall., Nitris amylicus Belg., Fenn., Amylnitrit.



117

79

38

Nach der Belg. wird in einem gläsernen Destillirapparat, der mit einer guten Kühlvorrichtung versehen ist, ein Gemenge von 4 Th. Amylalkohol (Nr. 113) mit 1 Th. Salpetersäure von 1,33 erwärmt, bis Gasblasen aufzusteigen beginnen; dann entfernt man vom Feuer und lässt die Reaction weiter verlaufen. Die (hierbei freiwillig) überdestillirte Flüssigkeit wird mit 1 Th. gebrannter Magnesia versetzt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, bis ein Tropfen der überstehenden Flüssigkeit, auf blauem Lackmuspapier verdampft, dieses nicht mehr röthet, worauf man dekantirt und die obere Schicht filtrirt. (Auf die mit dem Einathmen der Dämpfe verbundene Gefahr für die Gesundheit und sogar das Leben macht die Belg. nicht aufmerksam.) Das Product soll neutral, gelbgrünlich, von erstickendem Geruch und von 0,87 spec. Gew. sein, bei 95° kochen und sich ohne Rückstand verflüchtigen. Von Chlor wird es erst roth, dann grün gefärbt (Belg.).

Kann auch durch Einleiten von salpetriger Säure in erwärmten Amylalkohol, oder durch Destillation von Amylalkohol und Kaliumnitrit mit mässig verdünnter Schwefelsäure gewonnen werden, stets unter grösster Vorsicht vor Einathmung der entweichenden Dämpfe!

Nach den übereinstimmenden Anforderungen der Fenn. und Germ. ist das Amylnitrit eine klare, gelbliche, flüchtige, nicht unangenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit von brennendem, gewürzhaftem Geschmack, kaum löslich in Wasser, mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar, bei 97—99° siedend (bei 93° Russ., bei 95° Gall., 96° Helv., U. S.), angezündet mit gelber, leuchtender und russender Flamme verbrennend. Nach der Brit. sollen bei der Destillation zwischen 90—100° C. etwa 70% des Amylnitrits übergehen, wenn die Thermometerkugel nicht unter das Niveau des Destillationsrückstandes reicht. Spec. Gew. 0,87 Helv., 0,872—0,874 U. S., gegen 0,880 Brit., 0,900 Russ. Zerfällt bei Behandlung mit Kalilauge in Kaliumnitrit und Fuselöl, und giebt beim Eintröpfeln in geschmolzenes Aetzkali baldriansaures Salz.

Der für die Dauer kaum völlig auszuschliessende Gehalt an freier Säure wird von der Fenn., Germ. und U. S. dahin begrenzt, dass durch Schütteln von 10 ccm Amylnitrit mit 2 ccm einer 1%igen Ammoniaklösung die alkalische Reaction der letzteren nicht aufgehoben (doch aber wohl abgeschwächt?) werden, nach der U. S. das Gemisch nicht sauer reagiren soll. — Wird 1 Vol. Amylnitrit mit 1,5 Vol. absolutem Alkohol, 1,5 Vol. 10%igem Ammoniak und ein wenig Silbernitrat gelinde erwärmt, so darf keine Bräunung oder Schwärzung (durch Valeraldehyd, ein Product der vorgeschrittenen Zersetzung) eintreten (Fenn., Germ.). — Von Fuselöl und Amylnitrat, deren Siedepunkt erst bei etwa 132 und 148° liegt, soll das Präparat möglichst frei sein (Helv.); das schon bei 16° siedende, noch gefährlichere Aethylnitrit dürfte sich wohl nur in

Spuren darin vorfinden. Feuchtigkeit verräth sich durch Trübung bei Abkühlung auf 0° (U. S.).

Die Anwendung zur Inhalation erfordert grosse Vorsicht und soll dem Kranken niemals allein überlassen werden; auch soll man sie immer nur mit einem Tropfen beginnen, den man auf Papier, Watte oder dgl. verdampfen lässt, wenn auch manche Patienten weit mehr vertragen. Jedenfalls sind die von der Helv. für die Inhalation gegebenen Maximaldosen (0,25 und 1,0 oder 5 und 20 Tropfen pro Einzelfall und Tag) viel zu hoch gegriffen. Die Brit. schreibt als Dosis für Inhalation 2—5 Minims (0,10—0,26 g), für innerlichen Gebrauch $\frac{1}{2}$ —1 Minim (0,025—0,052 g) vor. Die Russ. bezeichnet als Maximaldosis, ohne auf den Unterschied von Einathmen und Einnehmen einzugehen, 1 und 6 Tropfen pro Gabe und Tag.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Lichtzutritt geschützt, über einigen Krystallen von Kaliumtartrat (Fenn., Germ., Russ.) oder über gebrannter Magnesia (Helv.).

153. Amylum.

Almidon Hisp., *Amidon* Gall., *Amydonu* Rom., *Amylum Tritici*, Stärkemehl, Weizenstärke.

Triticum vulgare L.

Mit Ausnahme der Brit., die mit dem Worte *Amylum*, *Starch*, ebenso das Stärkemehl von *Triticum vulgare* L., als von *Zea Mays* L. oder *Oryza sativa* L. bezeichnet, verlangen jetzt alle Phkk. bei Ermangelung einer näheren Angabe die Verwendung von Weizenstärke. Gewonnen wird dieselbe aus in Wasser eingeweichten und dann zwischen Walzen zerquetschten Weizenkörnern oder aus Weizenmehl durch Kneten und Auswaschen mit Wasser, Abseihen der trüben Flüssigkeit von dem zurückbleibenden Kleber, Zerstörung des dem abgeschiedenen Stärkemehl noch anhaftenden Kleberrestes durch saure Gährung, weiteres Auswaschen, Reinigen und Trocknen.

Kommt in Stücken, denen man nicht selten unter Zusatz von etwas Stärkekleister eine sog. stenglige oder anscheinend krystallinische Form zu geben sucht, oder als Pulver in den Handel und lässt sich in allen Fällen durch Druck leicht in ein sehr feines, zwischen den Fingern kaum fühlbares Pulver überführen. Dieses ist sehr weiss, geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser und in Spiritus unlöslich, so dass die nach Anreiben mit wenig kaltem Wasser erhaltene Mischung weder sauer noch alkalisch reagirt, noch ein Filtrat liefert, welches (zufolge eines Kleistergehaltes) durch Jodlösung blau gefärbt wird (Brit.). Beim Erhitzen mit Wasser quillt die Stärke auf und bildet, je nach dem gegenseitigen Verhältniss, einen mehr oder minder dicken Kleister oder Schleim. Durch Kochen mit 50 Th. Wasser giebt die Weizenstärke einen nach dem Erkalten dünnflüssigen, trüben (nach der Fenn. auch erkaltet völlig klaren) Schleim, der keinen besonderen Geruch und Geschmack besitzt und Lackmuspapier nicht verändert (Germ.); beim Einäschern darf sie höchstens 1% Rückstand geben (Belg., Fenn., Germ.).

Unter dem Mikroskop zeigt die mit Wasser angerührte Weizenstärke bei 150facher Vergrößerung wesentlich zwei Formen von einzelnen Körnchen; die weit überwiegende Anzahl ist sehr klein (5—7 Mikromm.) und annähernd kreisrund, die übrigen Körnchen sehr viel grösser (etwa

24—33 Mikromm.) und, wie sich bei Zusatz von etwas Spiritus zeigt, linsenförmig oder planconvex, während sich Körnchen mittlerer Grösse seltener vorfinden (Fenn., Germ.). Bei stärkerer Vergrösserung lässt sich, nicht immer deutlich, bei den grösseren ein centraler Kern und eine sehr zarte Schichtung unterscheiden.

Als normalen, bei 100° entweichenden Wassergehalt der Weizenstärke kann man 12—16% annehmen; er kann jedoch, ohne dass deshalb die Stärke merklich feucht erscheint, bis zu 35% steigen; bei 100° völlig ausgetrocknete Stärke zieht aus der Luft rasch wieder bis 10% Wasser an.

Die Maisstärke bildet nach der Brit. Körnchen von mehr übereinstimmender Grösse, die häufig vielkantig, etwas kleiner als die grossen Weizenstärkekörnchen (meist 10—18 Mikromm.), mit einem sehr deutlichen Hilum versehen sind, aber keine concentrischen Schichten zeigen. Die Reisstärke hat ausserordentlich kleine Körnchen (meist 4, 5—6 Mikromm.), die in der Grösse ziemlich übereinkommen, vielkantig (nicht rundlich) sind, ein kleines (meist wohl gar kein) Hilum und keine Schichtung erkennen lassen (Brit.).

In chemischer Beziehung entspricht die wasserfreie Stärke der empirischen Formel $C^6H^{10}O^5 = 162$, die man in den Verbindungen mit 2, 3 oder mehr zu vervielfachen hat. Sehr charakteristisch verhält sie sich gegen Jod (s. Nr. 154 und S. 147).

154. Amylum iodatum.

Joduretum Amyli, Jodstärke.

Eine sehr lose, schon durch Erwärmen oder Behandlung mit Alkohol zerfallende Verbindung von Jod und Stärkemehl, nach der Russ. $3\frac{1}{3}$, nach der Graec. und U. S. 5%, nach der nicht mehr officinellen Vorschrift der Belg. I. nahe an 10% Jod enthaltend. Stellt im trocknen Zustande ein dunkel- bis schwarzblaues Pulver vor, welches nach der Russ. nur *ex tempore* durch Lösung von 1 Th. Jod in 10 Th. Spiritus von 0,814, Zusatz von 29 Th. Amylum Tritici und Trocknen in gelinder Wärme zu bereiten ist. Die U. S. verreibt 1 Th. Jod mit etwas Wasser, setzt nach und nach 19 Th. Weizenstärke zu, fährt mit Reiben fort, bis das Gemisch eine gleichmässige, fast schwarzblaue Farbe angenommen hat, trocknet bei höchstens 40° und zerreibt den Rückstand zu feinem Pulver. — Man hat bisher die Jodstärke als eine bestimmte chemische Verbindung nicht anerkannt; nach den neuesten Untersuchungen von F. MYLIUS ist sie es aber doch, und zwar ist sie anzusehen als ein Additionsproduct aus Jod, Stärke und Jodwasserstoff nach der Formel $(C^6H^{10}O^5)_n J^4 JH$.

Aufbewahrung: in mit Glasstöpseln luftdicht verschlossenen Gläsern, im Dunkeln.

155. Amylum Marantae.

Amylum Arrow Dan., Norv., Succ., Arrow-root Austr., Belg., Graec., Arrow-Root de la Jamaïque Gall., Arrowroot, Marantastärke.

Maranta arundinacea L. und M. indica Tussac.

Das aus den geschälten und gemahlten Rhizomen durch Schlämmen mit Wasser gewonnene Stärkemehl bildet ein sehr weisses, zwischen den Fingern knirschendes, feines, geruch- und geschmackloses Pulver von dem allgemeinen Verhalten des Stärkemehls gegen Wasser, Spiritus und Rea-

gentien. Mit 100 Th. kochendem Wasser giebt es einen farb-, geruch- und geschmacklosen, durchsichtigen Schleim, der nach dem Erkalten hellbläulich opalisirend ist. Mit 10 Th. verdünnter Salzsäure von 1,08 zehn Minuten lang geschüttelt, scheidet sich die Marantastärke grösstentheils unverändert wieder ab, ohne (mit seltenen Ausnahmen) eine Gallerte zu bilden und ohne einen krautartigen, an frische unreife Bohnen erinnernden Geruch zu entwickeln. Aschengehalt weniger als 1%. Durchschnittlicher Wassergehalt 13—14%.

Unter dem Mikroskop erscheinen die Körnchen der Marantastärke im Umriss eiförmig oder oval mit drei- oder viereckigen, keulenförmigen oder rhombischen Körnern, deren mittlere Grösse zumeist 40—45 Mikromm. beträgt, während wesentlich grössere und wesentlich kleinere selten sind; sie zeigen deutlich über einander liegende Schichten und in der Gegend des breiteren Durchmessers eine Querspalte oder einen meist excentrischen Punkt. Nach der Gall. soll jedoch die Grösse nur 0,005 bis 0,007 mm (5—7 Mikromm.) betragen und das Hilum in der Mitte des Körnchens oder an seinem stumpferen Ende liegen.

Die Austr., Germ. I. und Neerl. führen als eine, von der ersteren nicht ausdrücklich verbotene, nach der letzteren etwa gleichwerthige Substitution das Curcuma- und Manihot-Stärkemehl an.

Das Curcumastärkemehl, *Amylum Indicum* der Neerl. oder das ostindische Arrowroot, stammt von *Curcuma leucorrhiza* und *angustifolia* ROXBURGH aus Malabar. Es bildet flache, eiförmige oder länglicheiförmige, am einen Ende stumpfe, am andern Ende spitze und an der Spitze mit einem äusserst excentrischen Punkt versehene Körnchen, welche sehr zahlreiche und zarte, halbmondförmige, anliegende Schichten zeigen. Die gewöhnlichste Grösse der Körnchen beträgt 50—60 (nur ausnahmsweise 70) Mikromm. Länge bei der halben Breite und noch weit geringeren Dicke.

Das Manihotstärkemehl, *Amylum Brasiliense* seu *Cassavae* der Neerl. kommt von einigen Manihot-Arten Brasiliens und anderer Tropenländer, besonders von *M. utilissima* POHL. Seine Körnchen hängen ursprünglich zu 2, 3 oder 4 zusammen, trennen sich aber beim Trocknen und zeigen darnach eine paukenförmige Gestalt; der Kern ist central, seltener excentrisch, die Schichtung mehr oder minder deutlich concentrisch. Gewöhnliche Grösse 15—20 Mikromm.

156. *Amylum Solani*.

Faecula Solani tuberosi Belg., *Fécule de pommes de terre* Gall.,
Kartoffelstärke.

Solanum tuberosum L.

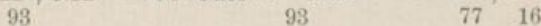
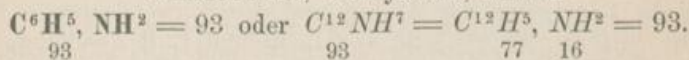
Wird aus den sorgfältig gewaschenen und durch besondere Maschinen zerriebenen oder zerquetschten, oder auch aus den in Scheibenform einem eigenen Gährungsprocess unterworfenen Kartoffeln durch Auswaschen mit Wasser gewonnen. Kommt in unregelmässigen oder auch in geformten Stücken, sowie als Pulver in den Handel, und bildet zerrieben ein feinkörniges, beim Druck knirschendes, beim Reiben zwischen den Fingern fühlbares, nicht völlig geruchloses, glänzendweisses Pulver mit einem schwach gelblichen Schein. Der daraus mit kochendem Wasser hergestellte Kleister hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack. Schüttelt man die Kartoffelstärke zehn Minuten lang mit 10 Th. Salzsäure von 1,08, so bildet sie damit eine dicke Gallerte von dem unangenehmen Geruch

frischer, unreifer Bohnenhülsen. Aschengehalt nicht über 1% (Belg.). Wassergehalt im lufttrocknen Zustande 16—18%.

Unter dem Mikroskop zeigt die Kartoffelstärke Körnchen von den verschiedensten Grössen bis zu 100 Mikromm. Länge und darüber; dieselben sind oft flachmuschelig, mehr oder minder eiförmig, nach dem einen Ende stumpf, an dem andern ziemlich spitzen Ende mit excentrischem Kern versehen, sehr deutlich, aber ziemlich unregelmässig concentrisch geschichtet.

157. Anilinum.

Amidobenzol, Phenylamin, Anilin.



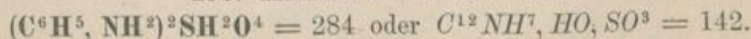
Kommt im Steinkohlentheer vor und wird durch Reduction des Nitrobenzols fabrikmässig hergestellt. Benzol wird durch Behandlung mit einer Mischung von conc. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure in Nitrobenzol verwandelt ($\text{C}^6\text{H}^6 + \text{HNO}^3 = \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{NO}^2 + \text{H}^2\text{O}$). Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, mit Wasser sehr gut gewaschen und sodann reducirt ($\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{NO}^2 + 3\text{H}^2 = \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{NH}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$). Als Reduktionsmittel dient Wasserstoffgas im status nascendi, erzeugt durch ein Gemisch von Eisenfeile und Salzsäure, mit welchem das Nitrobenzol in einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Kessel zusammen erwärmt wird. Sobald das Nitrobenzol in ein Gemisch von Anilin und salzsaurem Anilin durch Erwärmen umgewandelt ist, zerlegt man das letztere durch Zusatz von überschüssigem Aetzkalk und destillirt das Anilin mit Wasserdampf ab. Das Anilin des Handels enthält meist Toluidine (Amidotoluole) und Xylidine (Amidoxylöle), wenn das zur Darstellung dienende Benzol mit Xylol und Toluol verunreinigt ist.

Farblose, bei Luftzutritt jedoch gelb, roth und endlich braun werdende, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem aromatischem Geruche, aromatischem brennendem Geschmacke und 1,02 spec. Gew., bei starker Abkühlung erstarrend, aber schon bei -8° wieder schmelzend. Das A. siedet bei 184° und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und fetten Oelen ist es in allen Verhältnissen mischbar, aber erst in 35 Th. Wasser löslich. Die wässrige Lösung besitzt schwach alkalische Reaction, welche durch den Farbstoff der Dahlien, nicht durch Lackmus angezeigt wird. Die wässrige Lösung färbt sich durch eine Lösung von Chlorkalk oder unterchlorigsaurem Natrium purpurviolett, später schmutzigoth. Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird bei Zusatz von wenig gepulvertem chromsaurem Kalium erst roth, dann blau; nach einiger Zeit verschwindet die Färbung. Seine salzsaure Lösung färbt noch bei sehr starker Verdünnung Fichtenholz gelb; kaustische Alkalien scheiden aus der salzsauren Lösung Anilin ab, welches sich durch Aether ausschütteln lässt.

1 cem Normal-Salzsäure vermag 0,093 g Anilin zu sättigen.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Licht und Luft geschützt.

158. Anilinum sulfuricum.



Eine Lösung von 100 Th. Anilin in 600 Th. Spiritus wird mit einer in der Kälte und frisch bereiteten Mischung von 55 Th. Schwefel-

säure und 150 Th. Spiritus versetzt. Nach einigen Stunden werden der Mischung unter Umrühren 400 Th. Aether zugefügt und der entstehende Krystallbrei auf einem mit einem Glaswollebüschchen geschlossenen Trichter gesammelt und mit Aether ausgewaschen. Sodann wird der Krystallbrei an einem dunklen Orte ohne alle Wärmeanwendung, in dünnen Lagen ausgebreitet, getrocknet.

Kleine glänzende Blättchen oder Nadeln, welche anfangs farblos sind, später eine röthliche Färbung annehmen, nicht riechen und einen brennend salzigen Geschmack besitzen. In Wasser und verdünntem Spiritus sind sie leicht löslich, schwieriger lösen sie sich in starkem Alkohol, gar nicht in Aether.

Zeigt die Reactionen des Anilins und der Schwefelsäure.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Licht und Luft geschützt.

159. Antidota.

Gegengifte, im weiteren Sinne Gegenmittel.

Da bisweilen, wenn ärztliche Hülfe nicht rasch genug zu beschaffen ist, der Apotheker bei Vergiftungsfällen zu Rathe gezogen wird, haben einige Phkk. (die Belg., Graec., Rom. und Russ.) Verzeichnisse der am häufigsten vorkommenden Gifte und der gegen ihre Einwirkung anzuwendenden Mittel aufgestellt, die Belg. in der ausgesprochenen Absicht, dem Apotheker zu solchen Hülfeleistungen eine kurze, sachgemässe Anweisung und eine gewisse Autorisation zu geben. Nicht immer können diese, zum Theil schon vor langen Jahren empfohlenen Gegenmittel heute noch als zweckmässig gelten; ganz besonders aber ist zu warnen vor fettem Oel, Milch, Emulsionen bei Vergiftung durch Canthariden (Belg. L.), vor Chloralhydrat als Gegenmittel für Opiate (Rom.), vor fettem Oel und Magnesia bei Phosphorvergiftung (Graec., Rom., Russ.), vor Brechmitteln und Anwendung der Magenpumpe bei ätzenden Giften, welche die Magenwandung anzugreifen geeignet sind, wie ätzende Säuren und Alkalien, Antimonchlorid u. a. — Mit Benutzung wichtiger toxicologischer Arbeiten der Neuzeit, besonders von Th. HUSEMANN, dürfte für den hier vorliegenden Zweck Folgendes zu bemerken sein:

Man unterscheidet mechanische, chemische und dynamische Gegenmittel. Zu den ersteren, wenn es sich, wie in den meisten Fällen, um ein in den Magen gelangtes Gift handelt, gehört vor allen Dingen die Entleerung des Magens. Sie kann, falls keine Aetzung des Magens anzunehmen ist, durch die Magenpumpe und durch Brechmittel (Apomorphin subcutan bei narkotischen Vergiftungen) erfolgen und ist, nach Umständen unter Beibringung von reichlichem lauem Wasser oder Chamillenthee, zu wiederholen, so lange noch Gift im Magen zu vermuthen ist. Befördert wird das Erbrechen durch Kitzeln des Schlundes mit dem Finger oder einer Federfahne, durch Verschlucken von Salzwasser (zu vermeiden bei Quecksilber), Butterwasser, Oel (zu vermeiden bei Phosphor und Canthariden). Verdünnende und sog. einhüllende Mittel, welche die Magen- und Darmschleimhaut vor örtlicher Wirkung der Gifte schützen sollen, wie schleimige Flüssigkeiten, Eiweiss, Milch, sind oft wohlthätig, wirken zum Theil auch chemisch ein, reichen aber gewöhnlich nicht aus. Klystiere und Abführmittel dienen zur Entleerung des Darmes. Die Art des Giftes, wenn sie bekannt oder zu vermuthen ist, muss bei der Wahl dieser Mittel stets berücksichtigt werden. Als resorbirendes

Mittel, welches vegetabilische und mineralische Gifte aus ihren Lösungen niederschlagen vermag, ist die Kohle, und zwar die frisch geglühte thierische Kohle noch mehr als die Pflanzenkohle, zu beachten; sie muss in grösseren Mengen genommen und dann in nicht sehr langer Frist durch Brechen wieder beseitigt werden, damit sie nicht das nur mechanisch aufgenommene Gift allmählig wieder an die Magen- und Darmflüssigkeiten abgebe.

Ist die Vergiftung durch Einathmung staub- oder gasförmiger Stoffe erfolgt, so hat man den Patienten schleunigst an frische, reine Luft zu bringen, nicht bloss durch Oeffnung von Thüren und Fenstern die Luft allmählig zu erneuern. Wasserdampf, zerstäubtes Wasser, Niesemittel sind neben den chemisch wirkenden, flüchtigen Mitteln und Inhalationen zu empfehlen. — Vergiftungen durch äussere Verletzungen, namentlich durch Schlangenbiss, erfordern schleunigste Zerstörung des Giftes an der Wundstelle selbst durch das Glüheisen, Abbrennen von Schiesspulver oder Watte auf der Wundfläche, ausreichende Aetzung mit kaustischem Kali oder Antimonchlorid (Silbernitrat und Kupfersulfat sind nicht eingreifend genug). In Ermangelung solcher Mittel muss die Wunde schleunigst ausgewaschen, ausgedrückt oder ausgesaugt, und wenn sie sich an den Extremitäten befindet, unmittelbar oberhalb der Wunde eine Binde fest angelegt werden, um die Resorption des Giftes zu verhindern.

Die chemischen Gegenmittel bezwecken eine Zerstörung oder Umänderung des Giftstoffes in nicht oder weniger gesundheitswidrige Producte oder seine Bindung an die neu zugeführte Substanz, welche, soweit man die Art des Giftes kennt oder muthmasst, so zu wählen ist, dass die beabsichtigte Verbindung an sich unschädlich oder mindestens in den Magen- und Darmflüssigkeiten sehr schwer löslich ist, so dass ihre Resorption durch dieselben verhindert oder verzögert wird. Die Beseitigung der Producte durch Brech- oder Abführmittel ist, falls nicht schon ausgiebige freiwillige Entleerungen erfolgen, keinesfalls zu vernachlässigen. Selbstverständlich dürfen die Gegenmittel nicht selbst giftig wirken.

Sehr oft wird es bezeugt, dass man die Art des zu bekämpfenden Giftes nicht sogleich kennt, und dass man daher auch chemisch, wie mechanisch durch die Entleerung des Magens und Darmes, zu möglichst allgemein wirksamen Mitteln greift. Manche der seit alten Zeiten volksthümlichen gelten auch jetzt noch in vielen Fällen als zweckmässig, so besonders das Eiweiss, die Milch, die Gerbsäure und die Magnesia. Das Eiweiss von 4—6 Eiern wird mit erst wenig, dann mehr Wasser gut durchrührt (nach der Russ. zu Schaum geschlagen), so dass es sich damit zu einer gleichmässigen Flüssigkeit von 1—2 l verbindet, die man in reichlichem Maasse trinken lässt. Ausser der an sich schon vortheilhaften Verdünnung des Giftes und abgesehen von den einhüllenden Eigenschaften des Eiweisswassers schwächt dasselbe durch Bildung schwerlöslicher Verbindungen die Wirkung vieler Gifte wesentlich ab, so der Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Chromsäure, des Kalis, Natrons, Kalks und ihrer Sulfurete, des Chlors, Broms und Jods, des Quecksilber- und Kupferoxyds, des Alauns und zahlreicher Metallsalze, wie auch des Kreosots, wogegen es bei Arsen-, Phosphor-, Brechweinstein-, Anilin-, Coniin- u. a. Vergiftungen keine Hülfe leistet. — Dem Eiweisswasser ähnlich, wenn auch wegen der etwas grösseren Löslichkeit der Verbindungen des Caseïns mit den Metallen nicht vollkommen gleichwerthig wirkt die Milch. Sie ist jedoch ihres Fettgehaltes wegen bei Phosphor und Canthariden, wegen

ihrer alkalischen Reaction und dem dadurch gesteigerten Lösungsvermögen bei arseniger Säure zu vermeiden.

Die Gerbsäure, welche man, wenn in Substanz nicht vorhanden, durch Abkochungen von Eichenrinde, Galläpfeln, chinesischem Thee, ungebrauntem Kaffee u. a. gerbstoffhaltigen Mitteln ersetzen kann, ist von Bedeutung bei Vergiftung durch viele Vegetabilien und die daraus hergestellten Präparate, namentlich Pflanzenbasen und deren Salze, Digitalin, sowie bei Brechweinstein-, Zink- u. a. Metallsalzen. Jedoch kann die Gerbsäure selbst nicht unbedenklich in grösseren Mengen gegeben werden und ihre Verbindungen sind oft nicht in dem wünschenswerthen Grade unlöslich, werden sogar bisweilen durch überschüssige Gerbsäure wieder in Lösung gebracht.

Die Magnesia wird vorzugsweise in Form der von Kohlensäure und Wasser durch Erhitzen befreiten, sog. gebrannten Magnesia angewendet, die man theelöffelweise auf eine halbe Tasse Wasser schüttet und umrührt, sobald sie darin zu Boden gesunken ist. Giesst man umgekehrt die Flüssigkeit auf die trockne Magnesia, so bilden sich gern schwer zertheilbare, deshalb schlecht einzunehmende und minder wirksame Klumpen. Einige Phkk. halten auch Magnesiahydrat trocken (Belg., Gall., Graec.) oder feucht unter Wasser (Austr., Hung.) als Gegengift vorrätzig. Die Magnesia, an sich unschädlich und durch ihre löslichen Salze zugleich als Abführungsmittel wirkend, neutralisirt die freien Säuren und sauren Salze, hebt dadurch ihre ätzende Wirkung auf und schwächt die des Chlors, Broms und Jods wenigstens bedeutend ab; sie zersetzt viele Metallsalze und ist namentlich gegen arsenige und Arsensäure und deren Salze mit Erfolg anzuwenden, nicht gegen Phosphorvergiftung.

Sonstige häufig angewandte Gegenmittel sind gegen Alkalien und Erden Essig, verdünnte Citronen- oder Weinsteinsäure (bei Barythydrat durch sehr verdünnte Schwefelsäure zu ersetzen) und fette Oele; gegen Säuren Alkalicarbonate, Magnesia, in deren Ermangelung Kreide, Eierschalen, Seifenwasser; gegen Metallsalze Kaliumeisencyanür; gegen chromsaure Salze, Gold-, Quecksilberchlorid, Kupfersalze metallisches Eisen; gegen Silbersalze Kochsalz; gegen Blei- und Barytsalze Bitter- oder Glaubersalz; gegen Oxal- und Carbonsäure Zuckerkalk; gegen Arsen Eisenoxydhydrat, besonders das durch Magnesia frisch gefällte (Nr. 160); gegen Einathmung von Chlor und Brom Wasser- und Weingeistdampf und verdünntes Ammoniak; gegen Schwefelwasserstoffgas vorsichtige Einathmung von lufthaltigem Chlor.

Die dynamischen oder empirischen Gegenmittel sind zum Theil an sich unschädlich, zum Theil gehören sie den stark wirkenden oder geradezu giftigen Mitteln an und werden dann um so mehr als Gegengifte bezeichnet, als sie eine der ursprünglich vergiftenden Substanz entgegengesetzte Wirkung hervorbringen sollen, so dass beide zusammen einander gegenseitig aufheben, was freilich niemals im absoluten Sinne geschehen wird. Die einschlägige Behandlung geht über das Gebiet des Apothekers jedenfalls hinaus. Erwähnt sei nur, dass man z. B. die bereits in die Circulation übergegangenen Gifte durch harn- oder schweisstreibende Mittel fortzuschaffen, zu eliminiren, vielleicht sogar zu diesem Zweck wieder in Lösung zu bringen sucht, wie es bei Quecksilber- und Bleiablagerung durch Jod- und Bromkalium geschieht. Bei Kohlenoxyd- und Schwefelwasserstoff-Vergiftungen wendet man Entziehung von Blut und womöglich Ersatz desselben durch Transfusion an. Sauerstoff-Inhala-

tionen, künstliche Athmung, kalte Begiessungen kommen vielfach in Anwendung. Als Gegengift für Morphin gilt Atropin; für Muscarin, Physostigmin und Pilocarpin ebenfalls Atropin; für Strychnin, Brucin, Pikrotoxin das Chloralhydrat und Paraldehyd; für Strychnin und Alkohol-Delirien Opium u. s. w.; doch ist keinesweges diese Wirkung ohne Weiteres auch im umgekehrten Sinne als selbstverständlich zu betrachten und ist z. B. eine Chloralvergiftung durch Strychnin nicht zu beseitigen. Dass an sich giftige Mittel als auch Gegengifte mit aller Vorsicht anzuwenden sind und dass auch die rationellste Anwendung entgegengesetzt wirkender Gifte ihre Gefahr für Gesundheit und Leben nicht ausschliesst, darf man nie ausser Acht lassen.

Die wichtigsten, im Einzelfall anzuwendenden Mittel dürften folgende sein:

Acida mineralia et vegetabilia: gebrannte Magnesia, Kreide, Natriumcarbonat, Seifenwasser; Eiweiss, Milch, schleimige Getränke.

Acidum arsenicosum und andere Arsenverbindungen: Antidotum Arsenici, gebrannte Magnesia, Eisenoxydsaccharat, Ferrum sulfuratum hydratum (Gall.); Thierkohle; Kalkwasser.

Acidum carbolicum: Zuckerkalk, Calciumcarbonat, Natrium- und Magnesiumsulfat; Eiweiss, Milch.

Acidum carbonicum (auch Kohlenoxyd, Leuchtgas, Brunnengase) durch Einathmung: frische Luft; künstliche Respiration; Sauerstoffinhalation; Hautreiz, durch Senfspiritus (Russ.); kalte Begiessungen.

Acidum chromicum: Eiweiss, Magnesia in grossem Ueberschuss.

Acidum hydrocyanicum (Bittermandel-Wasser und Oel, Cyankalium): Antidotum Arsenici; Ferrum sulfuratum hydratum mit Magnesia; kalte Begiessungen; künstliche Respiration; Atropin.

Acidum hydrosulfuricum gasiforme: frische Luft, künstliche Respiration; vorsichtige Einathmung von etwas Chlorgas; Aether, Spirituosa; bei interner Vergiftung: Chlorwasser, schwache Chlorkalklösung.

Acidum oxalicum: Zuckerkalk, Kreide; Magnesia in grossem Ueberschuss.

Acidum picronitricum: Eiweiss; Magenpumpe; reichliches Wasser.

Aconitium nebst einer grossen Reihe anderer Alkaloide und Pflanzengifte und den giftigeren Stamppflanzen, wie Amanita, Belladonna, Cocculus, Colchicum, Colocynthis, Conium, Cytisus, Digitalis, Elaterium, Gratiola, Helleborus, Hyoscyamus, Nicotiana, Opium, Physostigma, Pilocarpus, Strychnos, Veratrum, auch Chinin und andere Chinabasen: im Allgemeinen Magenpumpe, Brechmittel, Tannin, Jodjodkalium, Thierkohle, künstliche Athmung; dazu Behandlung mit Opiaten bei Amanita, Atropin, Belladonna, Cicuta, Colchicum, Colocynthis, Gratiola, Hyoscyamus, Veratrum, mit Chloralhydrat bei Cicuta, Cocculus, Codein, Santonin, Strychnin, mit Atropin bei Morphin, Physostigmin, Pilocarpin, mit Paraldehyd und namentlich Urethan bei Strychnin und anderen Krämpfe erzeugenden Giften.

Alumen: Eiweiss, Milch, Leimwasser, Magnesia; Ammoniumcarbonat in schwacher Lösung.

Ammoniacum, Kali und Natrum causticum und carbonicum: Essig, Citronensaft, Weinsteinsäure; Fette und fette Oele; schleimige Getränke; bei Einathmung von Ammoniak: Wasserdampf.

Amylium nitrosum: Brechmittel, Magenpumpe, künstliche Athmung.

- Anilinum:** Magenpumpe, Brechmittel, Eiweiss; bei arsenhaltigen Anilinfarben auch Antidotum Arsenici oder Magnesia.
- Argentum nitricum:** Kochsalz, Eiweiss, Milch.
- Aurum chloratum:** Eiweiss, Magnesia.
- Baryta caustica:** stark verdünnte Schwefelsäure.
- Baryum chloratum:** Bittersalz, Glaubersalz.
- Bromum und Jodum:** dünner Stärkekleister, Mehlbrei, Eiweiss, Magnesia; bei Einathmung von Brom- und Joddämpfen: Inhalation von Wasserdampf.
- Cadmium sulfuricum:** Eiweiss, Milch; Magnesia, Natriumcarbonat; Thierkohle, schleimige Getränke.
- Calcaria chlorata:** Natrium oder Magnesium subsulfurosum; Eiweiss, Magnesia.
- Cannabis** nebst Extract: Brechmittel.
- Cantharides:** Brechmittel; schleimige Getränke (keine Oele, Milch oder Emulsionen!); nach der Belg. II. auch Campherwasser und Emulsion aus Gummi und Campherspiritus, auch salzige Klystiere. Statt des nutzlosen Camphers ist besser innerlich Bromkalium zu geben, äusserlich warme Wannen- oder Sitzbäder.
- Chloroformium:** Magenpumpe, äussere Hautreize, künstliche Respiration; bei Vergiftung durch Einathmen: Hervorziehen der Zunge; Riechen auf Ammoniak oder Amylnitrit, künstliche Athmung.
- Chlorum gasiforme:** Inhalation von Wasser oder Weingeist in Dampf- oder Staubform.
- Cuprum aceticum** und andere Kupfersalze: Kaliumeisencyanür, Ferrum sulfuratum hydratum, Magnesia; Eiweiss, Thierkohle, Eisenpulver.
- Ergotinum** und **Secale cornutum:** Brech- und Abführmittel, Magenpumpe; Amylnitrit; bei Krampfständen Chloralhydrat.
- Ferrum sesquichloratum** und **sulfuricum:** Eiweiss, Magnesia, Natriumcarbonat, Zuckerkalk; schleimige Getränke.
- Hydrargyrum bichloratum, nitricum:** Eiweiss, Milch; Ferrum sulfuratum hydratum, Ferrum pulveratum; Thierkohle, schleimige Getränke.
- Hydrargyrum cyanatum:** Ferrum sulfuratum hydratum, Eiweiss.
- Hydrargyrum oxydatum:** Eiweiss, Milch; Ferrum sulfuratum hydratum, schleimige Getränke.
- Kalium bichromicum:** Magnesia, Natriumcarbonat, Antidotum Arsenici.
- Kalium chloricum:** Brechmittel, Magenpumpe; diuretische Mittel.
- Kalium permanganicum:** Eiweiss, Milch, Leimwasser, schleimige Getränke.
- Kalium sulfuratum:** Magenpumpe; Zinkvitriol als Brechmittel und Antidot; Chlorwasser, schwache Chlorkalklösung.
- Kreosotum:** Magenpumpe, Eiweiss.
- Lactucarium:** Brechmittel, starker Kaffeeaufguss.
- Lobelia:** Tannin, Jodjodkalium, künstliche Athmung.
- Nitrobenzolum:** Magenpumpe; Brechmittel, Drastica, kalte Begiessungen, Hautreiz, Transfusion.
- Nitroglycerinum:** Magenpumpe, Brechmittel, künstliche Respiration.
- Petroleum:** Magenpumpe, Brechmittel, bei Asphyxie äusserer Hautreiz, künstliche Athmung.
- Phosphorus:** rohes, nicht rectificirtes Terpentinöl; Kupfervitriol als Brechmittel und Antidot; kohlen-saures Kupferoxydhydrat, welches den Phosphor erst mit Phosphorkupfer, später mit metallischem Kupfer umkleidet.

Plumbum acetium: Bittersalz, Glaubersalz, Natriumphosphat; sehr verdünnte Schwefelsäure, Thierkohle, Tannin; Ferrum sulfuratum hydratum.

Plumbum carbonicum: Lösung von Glaubersalz in Essig.

Santoninum: Brechmittel, Magenpumpe; Chloralhydrat.

Stannum chloratum: Eiweiss, Milch; Magnesia.

Stibium chloratum: Eiweiss, Magnesia, Alkalicarbonate; schleimige Getränke.

Tartarus stibiatus: Gerbsäure; Eichen- und Chinarindenabkochung.

Venenum viperinum: Ausbrennen der Bisswunde mit dem Glüheisen oder Aetzen derselben mit kaustischem Kali, Chlorzink oder Chlorantimon; Kaliumpermanganat, Chlorwasser oder Chlorkalklösung; Ammoniak zum Auswaschen der Wunde und innerlich.

Veratrinum: Jodjodkalium; Opium; Aether, Wein, Liquor Ammonii anisatus.

Zincum chloratum, sulfuricum u. a.: Tannin, gerbstoffhaltige Aufgüsse; Natriumcarbonat und Bicarbonat; Eiweiss, Milch.

Aeusserer Verletzungen der Haut durch kleine Thiere, wie Bienen, Mücken, Spinnen gehen oft ohne weitere Folgen vorüber, wenn man unmittelbar darauf die Wunde mit Ammoniak betupft. Bei Brandwunden, durch welche die Oberhaut zerstört ist, muss man hauptsächlich für Abschluss atmosphärischer Einflüsse sorgen, was dadurch geschieht, dass man die nöthigenfalls durch Abwaschen mit lauem Wasser gereinigte Wunde mit Eidotter, fettem Oel oder einem Liniment aus gleichen Theilen Kalkwasser und fettem Oel bedeckt, mit Mehl überstreut und mit Watte dicht verbindet, unter welchem Verbands oft die Heilung ohne Weiteres erfolgt. Ausgedehnte und tiefgehende Verbrennungen erfordern die sorgsamste ärztliche Behandlung. Bei Verbrennungen durch Phosphor sind Bäder in schwacher Chlorkalklösung empfohlen.

160. Antidotum Arsenici.

Ferri Oxidum hydratum cum Magnesia U. S., Hydras ferricomagneticus Suec., Gegengift der arsenigen Säure (Germ.).

Eine trübe, braune Schüttelmixtur, welche durch Zersetzung einer Eisenoxydlösung mittelst überschüssiger Magnesia im Augenblick des Bedarfs hergestellt wird und demgemäss aus frisch gefälltem Eisenoxydhydrat mit überschüssiger Magnesia und dem neu gebildeten, in Lösung gehenden Magnesiumsalz besteht. Als Eisensalz benutzte man früher meist das Chlorid, jetzt vorzugsweise das Sulfat; die Fenn. benutzt noch beide Salze, und zwar drolligerweise das letztere für den allgemeinen, das erstere für den Militär-Gebrauch. Es ist von grösster Wichtigkeit, dass das freie Eisensalz keine freie Säure enthält und ihm gegenüber die Magnesia in reichlichem Ueberschuss bleibt. Als gebrannte Magnesia ist, wo man die leichte und schwere Sorte führt, stets die leichte zu wählen. Für das Wasser ist die Hauptbedingung, dass es recht kalt sei und dass auch bei der Vermischung mit den übrigen Ingredienzien jede Erwärmung möglichst vermieden werde. Man benutzt deshalb die eine Hälfte des Wassers zur Lösung oder Verdünnung des Eisensalzes, die andere zur Suspension der Magnesia, welche man als feines Pulver

auf die Oberfläche des Wassers schüttet und erst dann, etwa nach Minutenfrist, umrührt, wenn sich das Pulver darin zu Boden gesenkt hat, worauf man nach und nach unter Umrühren oder Schütteln die verdünnte Eisenlösung zusetzt. Nach den officinellen Vorschriften hat man zu verwenden:

| | Liq. Ferri sulfur. oxydati | Ferrum sesquichloratum | Aqua | Magnesia usta levis | Aqua |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------|------|---------------------|------|
| Dan. | 6 v. 1,400 | — | 19 | 1 | 24 |
| Fenn., Germ. II. | 100 v. 1,429 | — | 250 | 15 | 250 |
| Germ. I., Helv. | 60 v. 1,318 | — | 120 | 7 | 120 |
| Russ. | 8 v. 1,400 | — | 30 | 3 | 30 |
| U. S. | 65 v. 1,320 | — | 130 | 10 | 1000 |
| Fenn. milit., Suec. | — | 23 crystallisatum | 135 | 7 | 135 |
| Neerl. | — | 30 liquid. v. 1,482 | 130 | 7 | 130 |

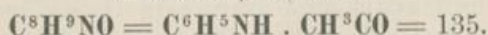
Die Ingredienzien zur Darstellung des Mittels sollen nach mehreren Phkk. stets in ausreichender Menge gesondert vorrätzig gehalten werden; die U. S. hält sogar die Mischung von Magnesia und Wasser bereit.

Höchst unzweckmässig ist die Vorschrift der Hisp., die eine Lösung von Magnesiumsulfat und Ferrisulfat durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge fällt, danach den Niederschlag auf dem Filter sammelt, auswäscht und trocknet.

Die Austr. und Hung. führen als **Antidotum Arsenici albi** oder **Magnesium hydro-oxdatum** eine jederzeit vorrätzig zu haltende Mischung von 70 g frisch gebrannter Magnesia mit 500 g destillirtem Wasser, welche zu verwerfen ist, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure aufbraust.

161. Antifebrinum.

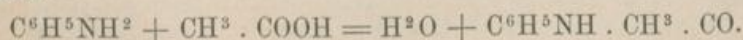
Antifebrin, Acetanilid.



Unter Aniliden versteht man die Derivate des Anilins (Nr. 157), welche an Stelle des oder der Wasserstoffatome der Amidgruppe (NH^2) Alkohol- oder Säureradiale enthalten; danach unterscheidet man Alkohol-anilide und Säureanilide. Das A. ist ein Säureanilid, und zwar Acetanilid, d. h. Anilin, in welchem 1 Atom Wasserstoff des Amids durch Acetyl $\text{CH}^3 \cdot \text{CO}$, das Radical der Essigsäure, vertreten ist.

Man erhält ein Gemisch von 100 Th. Anilin und 100 Th. Essigsäure (Acidum aceticum glaciale) am Rückflusskühler 1—2 Tage oder so lange im Sieden, bis eine Probe des Gemisches beim Eintragen in verdünnte Natronlauge kein Anilin mehr abscheidet. Darauf wird fractionirt destillirt und das bei 295° Ueberdestillirende als reine Verbindung aufzufangen, später durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas frisch geglühter Thierkohle, gereinigt. — Ausbeute 120 Th.

Anilin und Essigsäure vereinigen sich unter Austritt von Wasser zu Acetanilid:

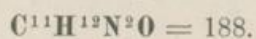


Farblose, geruchlose, neutral reagirende Blättchen oder rhombische Tafeln von seidenartigem Glanze und schwach brennendem Geschmacke; in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser, schwachem Alkohol, Alkohol und Aether löslich. Es schmilzt bei 112° und siedet ohne Zersetzung bei 295°.

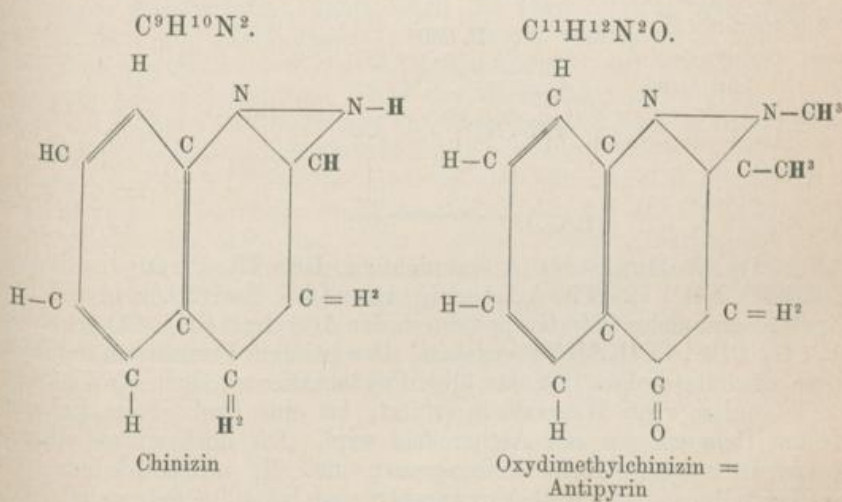
Das A. muss sich in etwa 50 Th. heissem Wasser klar lösen (unverändertes Anilin), darf befeuchtetes blaues Lackmuspapier nicht röthen (freie Essigsäure), muss den richtigen Schmelz- und Siedepunkt besitzen und auf dem Platinblech erhitzt, ohne Rückstand verbrennen (anorganische Körper).

Aufbewahrung: vorsichtig, fest verschlossen.

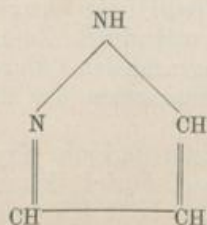
162. Antipyrinum.



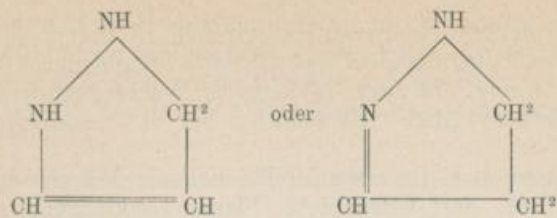
Das Antipyrin, eine zuerst von LUDWIG KNORR im Jahre 1884 dargestellte Base, wurde anfangs als ein Derivat des hypothetischen Chininzins und zwar als methyliertes Methyloxychinizin (Oxydimethylchinizin) bezeichnet.



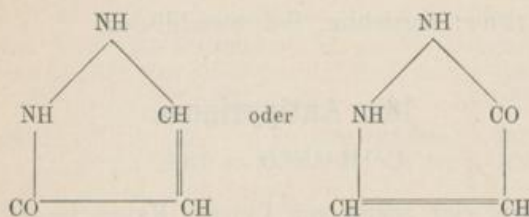
Es ist aber nach neuern Untersuchungen von KNORR als ein Derivat des Pyrazols =



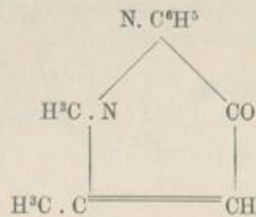
anzusehen. Aus diesem entsteht durch doppelte Hydrirung das Dihydropyrazol oder das Pyrazolin:



Wird nun eine CH^2 -Gruppe im Pyrazolin durch CO ersetzt, so entsteht ein sog. Pyrazolon:



Das Antipyrin soll nun ein solches Pyrazolon, in welchem je ein Imidwasserstoff durch Phenyl resp. Methyl und dann noch ein weiteres Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist, also Phenyl-Dimethyl-Pyrazolon sein.



Zur Darstellung des A. werden zu **100 Th.** Phenylhydrazin ($\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}^2$) **125 Th.** Acetessigäther [d. i. Essigäther, in welchem 1 Atom Wasserstoff der CH^3 -Gruppe durch den Acetylrest $\text{CH}^3 \cdot \text{CO}$ ersetzt ist ($\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COOC}^2\text{H}^5$)], gegeben. Das bei dem Vermischen gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Condensationsproduct etwa 2 Stunden oder so lange im Wasserbade erhitzt, bis eine Probe beim Erkalten oder beim Uebergiessen mit Aether fest wird. Die noch warme flüssige Masse wird in wenig Aether eingegossen und die ausgeschiedene rein weisse Krystallmasse mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Das so erhaltene Oxymethylchinizin wird mit gleichen Gewichtstheilen Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt. Aus der durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbten Reactionsmasse wird der Alkohol abdestillirt und durch Zusatz von Natronlauge das Antipyrin als schweres Oel abgeschieden. Durch Ausschütteln mit reichlichen Mengen Aether und Eindunsten der ätherischen Lösung wird es in reinem Zustande gewonnen.

Ansehnliche, säulenförmige, farblose Krystalle oder ein krystallinisches Pulver von beinahe weisser Farbe, kaum merklichem Geruche und milde bitterem Geschmacke, bei 113° ($110-113^\circ$ D. Ph.C.) schmelzend. Löslich in 1 Th. kaltem Wasser, 1 Th. Spiritus und 1 Th. Chloroform, aber erst in etwa 50 Th. Aether. Gerbsäure färbt die wässrige Lösung (1 + 99) weiss, Eisenchlorid bewirkt in der verdünnten Lösung (1 + 1000)

tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von conc. Schwefelsäure in eine hellgelbe übergeht. Salpetrige Säure bewirkt in der verdünnten Lösung blaugrüne Färbung, in conc. Lösungen Ausscheidung blaugrüner Krystalle. (Bildung von Isonitrosoantipyrin $C^{11}H^{11}N^3O^2$).

Die Reinheit des Antipyrins ergibt sich aus dem richtigen Schmelzpunkte, der durch geringe Verunreinigungen heruntergedrückt wird; durch die neutrale Reaction der farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten wässrigen Lösung, durch das Verbrennen von 0,5 g auf dem Platinblech ohne Rückstand (unorganische Beimengungen). Ferner müssen 2 ccm einer sehr verdünnten Lösung (1 + 1000) mit einem Tropfen Eisenchloridlösung tiefrothe Farbe annehmen, welche auf Zusatz von 10 Tropfen conc. Schwefelsäure in schwach gelb übergeht (Gegenwart anderer organischer Substanzen, welche bei dieser Behandlung entweder gar nicht gefärbt werden oder eine andere Färbung annehmen). Metalle geben sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoff zu der wässrigen Lösung zu erkennen.

163. Apiolum.

Apiol officinale Belg., Apiol.

Eine bisher nur von der Belg. aufgenommene, nach ihrem Verhalten zwischen den fetten und ätherischen Oelen stehende, gemengte Substanz, auf deren Eigenschaften daher auch die Darstellungsweise jedenfalls von Einfluss ist. Nach HOMOLLE und JORET, welche sie einführten, wird eine weingeistige Tinctur aus Petersilienfrüchten mit Thierkohle entfärbt, von dem Filtrat der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt, der Rückstand mit Aether oder Chloroform aufgenommen und das Lösungsmittel wieder vollständig verdunstet, das zurückbleibende Oel mit $\frac{1}{8}$ Bleiglätte zusammengerieben und nach 48 Stunden durch Kohle abfiltrirt. Die Eigenschaften des Productes entsprechen im Wesentlichen den von der Belg. geforderten, nach welcher das Apiol eine neutrale, gelbbraunliche, öartig-dicke Flüssigkeit von einem an die Petersilienfrüchte erinnernden Geruch, scharfem und stechendem Geschmack und 1,078—1,080 spec. Gew. darstellt, die sich beim Erhitzen zersetzt, ohne sich zu verflüchtigen und ohne Rückstand verbrennt; sie erzeugt auf Papier Fettflecke, löst sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Aether, Alkohol und Chloroform. — Nach den genannten Autoren ist das sonst mit dem vorstehenden übereinstimmende Apiol farblos, schwach sauer, in geringem Maasse linksdrehend; es trübt sich bei -12° , ohne zu erstarren, wird von conc. Schwefelsäure schön roth gefärbt und erstarrt damit; es verharzt mit Salpetersäure und giebt mit Alkalien, ohne sich zu verändern, Emulsion.

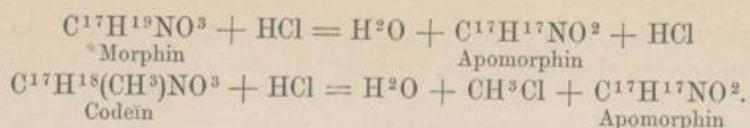
Manche verstehen unter Apiol den von dem vorstehenden gänzlich verschiedenen Petersiliencampher, der sich nicht selten in schönen Krystallen aus dem destillirten Petersilienwasser abscheidet, erst bei 30 bis 32° schmilzt, bei etwa 300° siedet, ein spec. Gew. von 1,015 besitzt und nach der Formel $C^{12}H^{14}O^4$ zusammengesetzt ist.

164. Apomorphinum.

Apomorphine Gall., Apomorphin.

$C^{17}H^{17}NO^2 = 267$ oder $C^{34}H^{17}NO^4 = 267$.

Wird gebildet beim Erhitzen von Morphinum oder von Codeïn mit überschüssiger Salzsäure:



Zur Gewinnung des Apomorphins wird **1 Th. Morphin** mit **10 Th. 25%iger Salzsäure** im zugeschmolzenen Rohre 2–3 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, der erkaltete Röhreninhalt mit Natriumbicarbonat im geringen Ueberschuss versetzt und unter möglichstem Luftabschluss mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt: unverändertes Morphin bleibt ungelöst. Zu der Lösung des Apomorphins im Aether oder Chloroform fügt man nun conc. Salzsäure, reinigt das sich ausscheidende krystallinische Hydrochlorat durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und scheidet die freie Base aus dem Salze durch Natriumbicarbonat aus.

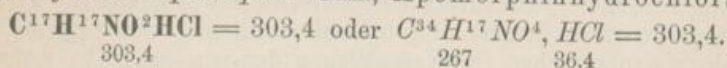
Rein weisse, amorphe Masse, schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; färbt sich an der Luft unter Oxydation rasch grün; das Product dieser Oxydation ist in Wasser und Alkohol mit schön grüner, in Aether und Benzol mit purpurrother, in Chloroform mit violetter Farbe löslich. Auch die wässrigen und alkoholischen Lösungen färben sich an der Luft bald grün. Eisenchlorid färbt die Lösungen zunächst rosenroth, alsbald violett und endlich schwarz.

Conc. Salpetersäure löst das A. mit dunkelrother bis violetter Farbe. Muss sich in Chloroform vollständig und ohne Färbung lösen.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Lichtzutritt geschützt.

165. Apomorphinum hydrochloricum.

Chlorhydrate d'apomorphine Gall., Apomorphinhydrochlorat.



Das nach der in Nr. 164 gegebenen Vorschrift dargestellte Salz bildet kleine, weisse, grauweisse oder grünlichweisse, glänzende Blättchen oder ein weisses, grauweisses oder grünlichweisses krystallinisches Pulver, ohne Geruch, von bitterem Geschmacke und neutraler (schwach saurer, U. S.) Reaction, löslich in 50 Th. Wasser oder Weingeist, fast unlöslich in Aether und Chloroform, beim Erhitzen verkohlend und schliesslich ohne Rückstand verbrennend. Von überschüssiger Natronlauge wird es vollständig gelöst, die Lösung nimmt an der Luft rasch eine rothe und allmählig eine schwarze Färbung an. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Natriumbicarbonat einen weissen, in Aether und Chloroform löslichen Niederschlag von den Eigenschaften des Apomorphins (Nr. 164) ab. Salpetersäure färbt das Salz, sowie dessen Lösung blauroth, Eisenchlorid die wässrige Lösung amethystroth, Silbernitrat wird von der mit Ammoniak versetzten Lösung sofort reducirt.

Die wässrigen Lösungen des A. färben sich, wie das A. selbst, durch Oxydation an der Luft rasch grün, indem durch den Ammongehalt der Luft (oder den Alkaligehalt des Glases) merkliche Mengen Apomorphin in Freiheit gesetzt werden; eine geringe Menge Salzsäure erhöht deshalb die Haltbarkeit derselben.

Die wässrige Lösung muss klar, neutral und farblos sein; ein Salz, welches mit 100 Th. Wasser eine smaragdgrüne Lösung giebt, ist zu verwerfen (Germ.); auch darf das Salz Aether oder Chloroform beim Schütteln

nicht färben (durch Oxydation grüngewordenes Salz); es kann ein so beschaffenes A. dadurch gereinigt werden, dass man es mit einer der beiden Flüssigkeiten schüttelt, abfiltrirt und den Rückstand rasch zwischen Fliesspapier im Dunkeln trocknet (U. S.).

Maximale Einzelgabe 0,01 (Germ.), 0,02 (Helv.); maximale Tagesgabe 0,05 (Germ.), 0,06 (Helv.); Maximum für Injectionen pro Einzelgabe 0,005, pro Tag 0,015 (Helv.).

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Licht geschützt, in fest verschlossenen Gefässen.

166. Apozemata.

Apozèmes Gall., Kräutertränke.

Die Gall. bezeichnet mit diesem Namen einige, nach Magistralformeln und nur für den unmittelbaren Gebrauch kalt oder heiss darzustellende Aufgüsse und Abkochungen, welche, im Gegensatz zu den Tisanen derselben Phk., einen verhältnissmässig starken Gehalt an Arzneistoffen besitzen, daher den Kranken nicht als gewöhnliches Getränk dienen sollen. Der Zweck dieser Mittel ergibt sich zum Theil schon aus ihren Benennungen: **Apozema laxativum, purgans, sudatorium**; dazu kommen als wurmtreibende Mittel ein Gemisch von gepulverten Kosoblüthen mit heissem Wasser und eine Abkochung von Granatwurzeln; schliesslich ein *Apozème blanc* (Decoctum album Sydenhami) und ein *A. de salsepareille composé* (Tisane de Feltz).

167. Aqua.

Agua Hisp., *Apa* Rom., *Eau* Gall., Wasser.

$H^2O = 18$ oder $HO = 9$.

Die allgemeine Benennung „Wasser“ wird von den verschiedenen Phkk. einer grossen Anzahl von Flüssigkeiten beigelegt, welche zum Theil äusserst verschiedene Eigenschaften besitzen. Nach dem Sprachgebrauch der deutschen Phkk., welchem wir hier folgen, rechnet man den „Wässern“ nur diejenigen Flüssigkeiten zu, in welchen wirklich das Wasser den quantitativen Hauptbestandtheil ausmacht, die dabei der Regel nach klar und farblos oder nur durch einen Ueberschuss an wenig löslichen Bestandtheilen, namentlich ätherischen Oelen, vielleicht auch nur vorübergehend und bei gewissen Temperaturgraden, getrübt oder schwach gefärbt sind, die überhaupt nur geringe Mengen von Arzneistoffen enthalten und, mit sehr wenigen Ausnahmen, chemisch völlig oder nahezu indifferent und auf den lebenden Organismus von milder Wirkung sind, daher auch vorzugsweise nur dazu dienen, wirksamere Arzneimittel aufzulösen, zu verdünnen, ihren Geruch und Geschmack zu verbessern.

Die Mehrzahl der hierher gehörigen Mittel wird durch Destillation gewonnen und bildet die Gruppe der sog. einfachen oder zusammengesetzten destillirten, häufig zugleich aromatischen Wässer, die man als spirituose oder weinige zu unterscheiden pflegt, wenn sie Spiritus in untergeordneter Menge enthalten. Eine andere Gruppe von Wässern stellt geringhaltige Lösungen fester, flüssiger oder gasförmiger Stoffe in Wasser dar, so die Lösungen von Kalk, Campher, Bleizucker, von Carbol, Kreosot, Theer, von Chlor, Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas; wieder eine andere bilden die meist gashaltigen sog. Mineralwässer. Ein Gemenge

von verhältnissmässig starker Wirkung und auffälliger Färbung, dem die Brit. nach der Art seiner Anwendung richtiger den Namen „Waschung“ beilegt, die sog. **Aqua phagedaenica**, wird von allen andern Phkk. unter den Wässern aufgeführt, soll deshalb auch hier nebst einigen andern, von denen Aehnliches gilt, ihnen zugezählt werden.

Durchaus unzweckmässig ist es, Mitteln von starker arzneilicher oder chemischer Wirkung (wie z. B. Aqua Ammoniae U. S., Agua fuerte und régia Hisp., Eau régale Gall., Aqua Rabelii Belg.), oder starken alkoholischen Lösungen (wie Aqua Coloniensis und Aqua Vitae camphorata Belg.), oder Flüssigkeiten, die weder durch ihre sinnlichen Eigenschaften noch durch ihre arzneiliche Wirkung an das Wasser erinnern (wie Aqua laxativa Viennensis Belg. und Aqua vulneraria Thedenii Graec.), die besonders in den Synonymen noch häufig vorkommende Bezeichnung als „Wasser“ beizulegen, die leicht zu der Annahme führen kann, dass man es mit einem Mittel von untergeordneter Bedeutung und Wirksamkeit zu thun habe.

Die Darstellung der meisten officinellen Wässer ist eine ziemlich einfache, durch Absorption, Lösung oder Destillation. Hinsichtlich der letzteren, der *Eaux distillées* oder *Hydrolats* der Gall., ist unter Hinweis auf die obige ausführliche Besprechung (s. S. 92—96) nur zu erinnern, dass man sich vor Beginn der Arbeit von der Reinheit der Destillirgeräthe und der Zulänglichkeit des Kühlwassers, von der Güte und nöthigen Frische wie ausreichenden Zerkleinerung der zu verwendenden aromatischen Mittel zu überzeugen, eine der Vorschrift oder dem Zweck angemessene, weder zu grosse noch zu kleine Menge Flüssigkeit anzuwenden und dieselbe mit den übrigen Ingredienzien gut zu durchmischen, Feuerung und Kühlung sorgfältig und sachgemäss zu überwachen, die Menge des Destillates ordnungsmässig zu begrenzen und das gesammte Destillat gut zu mischen hat. Nur einige wenige, besonders unangenehm riechende oder in nur kleinen Mengen gebräuchliche Wässer pflegt man aus Glasgeräthen zu destilliren, namentlich die unter Zusatz von *Asa foetida* und die aus Opium bereiteten.

Das fertige aromatische Destillat soll der Regel nach mit ätherischem Oel für gewöhnliche Temperatur gesättigt sein und ebenso, aber ohne Ueberschuss daran, dispensirt werden. Zur Herstellung eines gesättigten Wassers ist ein Ueberschuss von ätherischem Oel erforderlich, der sich meistens durch eine merkliche Trübung, wenn nicht durch tropfen- oder schichtweise Absonderung des Oeles zu erkennen giebt. Mitunter ist diese Absonderung so reichlich, dass man das Oel für sich sammeln kann; bildet es, wie gewöhnlich, nur einzelne, bisweilen in der Kälte erstarrende Tropfen oder eine kaum messbar dünne Schicht, so schüttelt man es mit dem Gesamtdestillat tüchtig durch, ohne es für die Dauer der Aufbewahrung davon zu trennen. Erst unmittelbar vor der Dispensation oder vor der Uebertragung in die Standgefässe der Officin hat man das ungelöste, in mit blossem Auge erkennbaren Tröpfchen abgeschiedene Oel dadurch zu beseitigen, dass man das Destillat durch ein mit Wasser vollständig angefeuchtetes Papierfilter filtrirt; Koliren durch Leinwand, Baumwolle, Wolle u. dgl. ist, weil diese Stoffe das Oel nur unvollständig zurückhalten, keinesfalls ausreichend, denn nicht selten ist ein einziger Tropfen Oel mehreren hundert Grammen des zugehörigen Wassers in Bezug auf Geruch, Geschmack und Wirkung gleichwerthig. Vor der Filtration hat man sich jedoch zu überzeugen, ob nicht etwa der Sättigungs-

grad des Wassers durch langes Stehen, Oxydation oder Verharzung und allzuniedrige Temperatur des Aufbewahrungsraumes unter den Normalzustand gesunken ist; in diesem Fall, wenn sonst das Wasser noch brauchbar ist und überschüssiges Oel enthält, muss man den Vorrath unter öfterem kräftigem Durchschütteln auf 20—25° erwärmen, um das Oel wieder in Lösung zu bringen, und dann erst durch befeuchtetes Papier filtriren.

Manche Phkk. maceriren die aromatische Substanz vor der Destillation ganz allgemein halbe oder ganze Tage lang mit der zugehörigen Flüssigkeit, was im Grunde nur dann erforderlich ist, wenn die Substanz nicht genügend verkleinert wurde und wenn sie in der Kochhitze nicht ausreichend erweicht und von der Flüssigkeit durchdrungen wird. Vielfach wird auch, angeblich zur Beseitigung des sog. Blasengeruches, verlangt, dass das Destillat vor der Verwendung einige Tage, nach der Gall. sogar 1—2 Monate lang dem Luftzutritt mehr oder minder ausgesetzt bleiben oder lagern soll, weil es erst dann die ganze ihm zukommende Annehmlichkeit erlange. Nach unserer Erfahrung sind es nur sehr wenige, an und für sich schwach riechende Wässer, deren Geruch sich innerhalb der ersten Tage nach der Destillation bei mässigem Luftzutritt verbessert, namentlich Aqua Rosae, Sambuci und Rubi Idaei, woran vielleicht die Säuerung betheilig ist, zu welcher diese Wässer sehr neigen. Den eigentlichen Blasengeruch, welcher demjenigen ähnelt, der sich bei minutenlanger Berührung von Kupferblech mit den Fingern entwickelt, halten wir durchaus für keine nothwendige Eigenschaft frisch destillirter Wässer, sondern nur für eine Folge ungenügender Reinigung der kupfernen Destillirgeräthe. Mit der beabsichtigten Geruchsverbesserung hängt es auch zusammen, dass von mancher Seite die Aufbewahrung der Wässer bei nur unvollständigem Ausschluss der Luft vorgeschrieben wird.

Sehr bemerkenswerth ist es, dass man keineswegs in allen Fällen die wässrigen Destillate, welche bei Darstellung ätherischer Oele als Nebenproduct abfallen, an Stelle der gleichnamigen aromatischen Wässer verwenden kann, da sie sich oft in Aussehen, Geruch und Geschmack wie auch Reaction und vermuthlich auch chemisch nachweisbar von den *ad hoc* dargestellten Wässern unterscheiden. Der Grund kann nur in den verschiedenen relativen Verhältnissen liegen, in denen man Substanz und Wasser anwendet, je nachdem man das eine oder das andere Product gewinnen will, sowie darin, dass das Destillat sehr oft keine einheitliche, sondern mehr oder minder verschiedenartige und in sehr wechselndem Grade in Wasser lösliche Verbindungen darstellt. Das wässrige Destillat ist daher keineswegs immer als eine blosse Lösung des gleichnamigen Oeles in Wasser zu betrachten, sondern von einer solchen Lösung oft sehr wesentlich unterschieden; daher muss es auch als ganz und gar unzulässig gelten, von einer gegebenen Menge Substanz mehr oder weniger Destillat abzuziehen, als die gesetzliche Vorschrift verlangt, oder ein vorschriftsmässig durch Destillation herzustellendes Wasser durch eine Lösung des entsprechenden Oeles in Wasser, wie man sie als **Aqua extemporanea** zu bezeichnen pflegt, ersetzen zu wollen und umgekehrt.

Die in mehrere Phkk. aufgenommenen sog. **Aquae extemporaneae** gewinnt man am einfachsten durch Schütteln des betr. ätherischen Oeles mit lauwarmem (35—45°) destillirtem Wasser (Fenn., Germ., Hung., Norv., Russ.), oder durch Schütteln einer alkoholischen Lösung des Oeles mit

Wasser (0,3 Oel, 2,7 Alkohol, 1000 Wasser, Belg.), oder durch Verreibung des Oeles mit Zucker (Graec.), Magnesia, Calciumphosphat, allmählichen Zusatz von Wasser und Filtration, oder nach der U. S. dadurch, dass man 4 Th. Baumwolle, gleichmässig mit 2 Th. Oel getränkt, fest in einen Verdrängungsapparat eindrückt und durch allmähliges Aufgiessen von Wasser auslaugt, bis das Filtrat 1000 Th. beträgt. Ob diese Wässer ungelöstes Oel enthalten dürfen oder nicht, ist nicht überall genügend deutlich ausgesprochen; wenigstens wäre bei ihnen der Ueberschuss an ungelöstem Oel, das bei der Dispensation durch Schütteln möglichst gleichmässig zu vertheilen sein würde, fest begrenzt.

Die sog. *Aquae concentratae* werden dadurch gewonnen, dass man von einer reichlichen Menge Substanz eine verhältnissmässig geringe Menge Destillat abzieht (Rom., Russ.), oder 100 Th. des in gewöhnlicher Weise frisch dargestellten aromatischen Wassers nach Zusatz von 2 Th. Spiritus nochmals destillirt, aber nun im Ganzen nur 10 Th. abzieht (Dan., Germ. I., Helv.), eine wenig empfehlenswerthe Methode. Die Verdünnung dieser Wässer findet erst bei der Dispensation statt.

Die destillirten aromatischen Wässer sollen den Geruch und Geschmack besitzen, welcher den ursprünglich vorhandenen oder bei der Destillation sich bildenden flüchtigen Bestandtheilen der Muttersubstanz zukommt. Sie sollen weder schleimig noch brenzlich, gegen Schwefelwasserstoff indifferent und mit wenigen, besonders anzufohrenden Ausnahmen, ungefärbt sein. Ihre Haltbarkeit ist eine sehr verschiedene; sie wird im Allgemeinen durch Licht, Wärme und reichlichen Luftzutritt beeinträchtigt, und pflegt bei denen geringer zu sein, die kein überschüssiges Oel enthalten; ein geringer Spiritusgehalt kann sehr zur Säuerung beitragen, ein grösserer, von etwa 10% und mehr, die Haltbarkeit erhöhen. Verdorbene, trübe, schleimig, sauer gewordene, ungehörig gefärbte oder brenzliche Wässer sind durch keinerlei künstliche Behandlung brauchbar zu machen, sondern zu verwerfen.

Aufbewahrung: nach Umständen in fest oder lose verschlossenen Glas- oder Thongefässen, vor direktem Licht und Frost geschützt, bei einer mittleren Temperatur von 5—15°.

Für eine Reihe hier und da officineller Wässer, die zu keinen sonstigen erheblichen Bemerkungen Anlass geben, wird ein kurzer Hinweis auf die quantitativen Verhältnisse genügen, welche die Phkk. bezüglich ihrer Darstellung anordnen. Es sind die folgenden:

Aqua Absinthii, *Aqua de ajenjo* Hisp., *Eau distillée d'absinthe* Gall. 1 Th. *Summitates Absinthii* im frischen Zustande giebt nach der Gall. 1 Th., im getrockneten nach der Hisp. 4 Th. Destillat.

Aqua albuminata, *Aqua albuminosa* Hisp., *Eau albumineuse* Gall. Das Weisse von 4 frischen Eiern wird in einer kleinen Menge Wasser vertheilt, dann allmählig mehr davon, im Ganzen 1000 g, zugesetzt, durch ein Tuch kolirt und die Kolatur nach der Gall. mit 10 g *Aqua Florum Aurantii*, nach der Hisp. mit 12 g *Aqua Florum Aurantii* und 60 g *Syrupus Corticis Citri* gemischt.

Aqua Anethi, Dillwasser. 1 Th. *Fructus Anethi cont.* giebt mit 20 Th. Wasser 10 Th. Destillat (Brit.).

Aqua Anisi stellati, *Eau distillée de badiane* Gall. 1 Th. *Fructus Anisi stellati cont.* giebt nach 12stündiger Maceration mit Wasser 4 Th. Destillat, das nach 24stündiger Ruhe durch Papier zu filtriren ist (Gall.).

Aqua Apii, Selleriewasser. 1 Th. *Radix Apii graveolentis* giebt mit 20 Th. Wasser 10 Th. Destillat (Belg.).

Aqua carminativa, Windwasser. 10 Th. *Flores Chamomillae Romanae* und je 3 Th. *Cort. Aurantii*, *Cort. Citri*, *Fol. Menthae crispae*, *Fructus Carvi*, *Coriandri* und *Foeniculi* werden zerschnitten und zerstoßen, und liefern nach 24stündiger Maceration mit 400 Th. Wasser 200 Th. Destillat (Austr.).

Aqua Castorei Rademacheri. 1 Th. *Castoreum Canadense minut. conc.* wird mit 1 Th. *Spiritus* von 0,832 und der nöthigen Menge Wasser 12 Stunden lang in der Retorte digerirt, wonach 8 Th. eines etwas trüben Destillates abgezogen werden (Helv.).

Aqua Cerasorum. Trockne, mit den Kernen zerstoßene saure Kirschen geben mit 16–20 Th. Wasser 8 Th. Destillat (Graec.). — Nach der Helv. eine Mischung von 1 Th. *Aqua Laurocerasi* mit 19 Th. *Aqua destillata*, deren man sich auch in Oesterreich als „Kirschwasser“ zu bedienen pflegt. — Vgl. auch Nr. 169.

Aqua Chamomillae Romanae, *Agua de manzanilla* Hisp., *Aqua Chamomillae* Belg. 1 Th. *Flores Chamomillae Romanae* giebt nach der Hisp. 4, nach der Belg. 5 Th. Destillat.

Aqua Chloroformi, Chloroformwasser. Durch kräftiges Schütteln bewirkte Lösung von 1 Vol. Chloroform in 200 Vol. destillirtem Wasser (Brit.), nach Gewicht 1 : 133,6.

Aqua Corticum Aurantiorum, *Agua de corteza de naranja* Hisp. 3 Th. trockne Orangenschalen geben nach der Neerl. 10 Th. Destillat. Die Hisp. macerirt 9 Th. frischer Schalen 2 Tage lang mit 1 Th. *Spiritus* von 0,835 und 18 Th. Wasser, und destillirt danach 9 Th. ab.

Aqua Corticum Citri, *Agua de corteza de cidra* Hisp., *Aqua Citri* Neerl. 3 Th. frischer Citronenschale geben nach der Neerl. 10 Th. Destillat. Nach der Hisp. wie *Aqua Cort. Aurant.* herzustellen.

Aqua Eucalypti, *Eau distillée d'eucalyptus* Gall. 1 Th. *Folia Eucalypti*, mit der nöthigen Menge Wasser angerührt, giebt durch Dampfdestillation 4 Th. Product.

Aqua Glandium Quercus Rademacheri. 5 Th. frische, von der Becherhülle (cupula) befreite und zerstoßene Eicheln geben mit 1 Th. *Spiritus* von 0,832 und der nöthigen Menge Wasser 7,5 Th. Destillat, welches klar und von Empyreuma frei sein muss.

Aqua gummosa, *Solucion de goma arábica*, *Tisane de gomme* Gall. Lösung von 1 Th. *Gummi Arabicum* in 46 (Hisp.) oder in 50 (Gall.) Th. Wasser. Die Gall. gestattet auch die Anwendung von *Gummi Senegal*.

Aqua haemostatica Pagliari, blutstillendes Wasser. 5 Th. Benzoë, 10 Th. Kalialaun und 20 Th. Sand werden sorgfältig gemischt, in einen Glastrichter gebracht, dessen Rohr durch einen Baumwollentopfen (nicht allzu fest) verschlossen ist, und mit heissem Wasser ausgezogen, bis die Lösung 100 Th. beträgt; sie wird dann bis zum nächsten Tage an einen kalten Platz gestellt und schliesslich filtrirt (Belg.).

Aqua Hyssopi, *Agua de hisopo* Hisp., *Eau distillée d'hysope* Gall. — 1 Th. *Summitates Hyssopi recentes* giebt, nach der Gall. unter Dampfdestillation, 1 Th. Destillat (Gall., Hisp.). Die Belg. stellt das Ysopwasser *ex tempore* durch Schütteln einer Lösung von 0,3 Th. *Oleum Hyssopi* in 2,7 Th. *Spiritus* von 0,8277 mit 1000 Th. *Aqua destillata* dar.

Aqua kalina effervescens, *Agua carbónica alcalina* Hisp., Liqueur

Potassae effervescens Brit. Lösung von 1 Th. **Kalium bicarbonicum** in 62,7 Th. **Aqua carbonica** (Hisp.), oder in 291,67 Th. Wasser unter nachfolgender Sättigung mit Kohlensäure bei etwa 4 Atmosphären Druck (Brit.).

Aqua Lactucae, *Aqua de lechuga* Hisp., *Eau distillée de laitue* Gall. 1 Th. **Herba Lactucae sativae florens, recens, cont.** (nach der Belg. von den unteren Blättern befreit, nach der Hisp. nur der Stengel) giebt 1 Th. Destillat (Belg., Gall., Hisp.).

Aqua Lithii effervescens, *Liquor Lithiae effervescens* Brit. — Lösung von 1 Th. **Lithium carbonicum** in 875 Th. Wasser, welche danach mit Kohlensäure bei etwa 4 Atmosphären Druck gesättigt wird.

Aqua Matico, *Eau distillée de matico* Gall. — 1 Th. **Folia Matico** giebt nach der Gall. 4, nach dem Anhang zur preuss. Arzneitaxe 10 Th. Destillat.

Aqua Meliloti, *Eau distillée de mélilot* Gall. 1 Th. **Flores Meliloti** (richtiger wohl die nach der Gall. officinellen blühenden Spitzen) giebt 4 Th. Destillat (Gall.).

Aqua Menthae viridis. Wird aus dem ätherischen Oel der **Mentha viridis** L. gewonnen, von dem die U. S. 2 Th. in der S. 378 geschilderten Weise in Wasser löst, so dass die Ausbeute 1000 Th. beträgt, während die Brit. 1,5 Fluid-Drachmen davon mit 1,5 Gallonen Wasser destillirt, bis 1 Gallone oder 160 Fluid-Unzen übergegangen sind, so dass hier auf 1 Th. Oel dem Gewicht nach etwa 950 Th. Destillat kommen.

Aqua Nicotianae Rademacheri. 5 Th. **Folia Nicotianae Tabaci** (in deren Ermangelung *Fol. Nicot. rusticae*) werden frisch zerquetscht und mit 1 Th. **Spiritus** von 0,832 und der nöthigen Menge Wasser destillirt, bis 5 Th. übergegangen sind (Helv.). Das Destillat soll nach der ursprünglichen Vorschrift nach frisch zerquetschten Tabaksblättern riechen, aber keineswegs stinken.

Aqua Nucum vomicarum seu Strychni Rademacheri. 100 Th. **Semen Strychni gr. m. pulv.** geben mit 10 Th. **Spiritus** von 0,832 und 200 Th. Wasser nach 24stündiger Maceration (Helv.), oder mit 18,75 Th. **Spiritus** von 0,832 und 225 Th. Wasser (Russ.) 150 Th. Destillat (Helv., Russ.).

Aqua Pimentae. 14 Th. **Fructus Pimentae cont.** geben mit 320 Th. Wasser 160 Th. Destillat (Brit.).

Aqua Plantaginis, *Aqua de llanten* Hisp., *Eau distillée de plantain* Gall. — 1 Th. der frischen Blätter von **Plantago major** (Hisp.) oder der blühenden Pflanze **Pl. major, media** oder **lanceolata** (Gall.) giebt, zerstoßen und mit 2 Th. Wasser übergossen, 1 Th. Destillat (Gall., Hisp.).

Aqua Pruni Padi. 1 Th. **Flores Pruni Padi recentes** giebt 2 Th. Destillat (Russ.).

Aqua Quassiae Rademacheri. 27,5 Th. **Cortex Quassiae** und 150 Th. **Lignum Quassiae** werden fein geschnitten, 2 Tage lang mit 50 Th. **Spiritus** von 0,832 und 250 Th. Wasser macerirt und (nach Zusatz der sonst noch erforderlichen Menge Wasser) 400 Th. klares Destillat abgezogen (Helv.).

Aqua Rutae. Eine Lösung von 0,3 Th. **Oleum Rutae** in 2,7 Th. **Spiritus** von 0,8277 wird bei Bedarf mit 1000 Th. **Aqua destillata** gemischt (Belg.).

Aqua Sodae effervescens, *Eau acidule bicarbonatée* Gall., *Liquor*

Sodae effervescens Brit., Solutio Supercarbonatis natrici Suec. **1 Th. Natrium bicarbonicum** wird nach der Suec. in **169**, nach der Gall. in **650 Th.** kohlen-sauren Wassers, nach der Brit. in **291,67 Th.** Wasser unter nachfolgender Sättigung mit Kohlensäure bei etwa 4 Atmosphären Druck gelöst.

Aqua sulfurata, *Agua mineral sulfurosa artificial* Hisp., *Eau sulfurée* Gall. — Lösung von **0,13 Natrium monosulfuratum crystallisatum** und **0,13 Natrium chloratum** in **354** (Graec.), in **650** (Gall.) destillirtem Wasser, das zuvor durch Kochen luftfrei gemacht ist. Nach der Hisp. eine Lösung von je **0,2 Natrium monosulfuratum crystallisatum**, **Natrium carbonicum** und **Natrium chloratum** in **1150** kochendem Wasser. — Nicht zu verwechseln mit **Aqua hydrosulfurata** (S. 148), *Acide sulfhydrique dissous* der Gall., welches Präparat diese Phk. sehr zweckmässig in einer Reihe WOLFF'scher Flaschen, etwa nach Fig. 19, S. 35 darstellt, zugleich aber sehr unzuweckmässig aus Schwefelantimon mit roher Salzsäure, die ein höchst übelriechendes, oft arsenhaltiges Gas entwickeln, während sie die Herstellung aus Schwefeleisen nur nebenbei als zulässig erklärt.

Aqua Thymi, *Eau distillée de thym* Gall. **1 Th. Summitates Thymi florentes recentes** giebt **1 Th.** Destillat (Gall.).

Aqua Turionum Pini, *Eau distillée de bourgeons de pin* Gall. **1 Th. Turiones Pini sylvestris** giebt nach 12stündiger Maceration mit Wasser **4 Th.** Destillat, welches nach 24stündiger Ruhe durch befeuchtetes Papier zu filtriren ist.

168. Aqua Amygdalarum amararum.

Agua de almendras anargas Hisp., Bittermandelwasser.

Bittere Mandeln werden von Staub, Bruchstücken, Steinschalen durch Abreiben, Absieben und Auslesen befreit, thunlichst fein pulverisirt, auf einen Siebboden von Blech (nicht Leder oder Papier) oder eine glasirte Schüssel abgeseiht (damit das Pulver an seine Unterlage kein fettes Oel abgebe), und mittelst einer wirksamen Presse möglichst scharf ausgepresst, was nach den meisten Vorschriften bei gewöhnlicher Temperatur geschehen soll, wenn auch eine Erwärmung der Pressflächen (nicht des Mandelpulvers) auf 30–40° ganz unschädlich ist. Die Bruchstücke können für sich allein gestossen und gepresst werden, um nicht durch die geringere Güte des in ihnen enthaltenen fetten Oeles auch das übrige zu verschlechtern. Die Presskuchen werden hierauf möglichst fein pulverisirt und mit kalkfreiem Wasser, dem die Fenn., Germ., Graec. und Russ. ein wenig Spiritus zusetzen, zu einem gleichmässigen Brei angerührt, der sogleich in eine von etwaigen Kalkabsätzen sorgfältig gereinigte Destillirblase gebracht wird. Je nachdem die Destillation über freiem Feuer oder mittelst Dampf erfolgen soll, hat man verschieden zu verfahren. Ueber freiem Feuer nimmt das Destillat sehr leicht einen durchaus unzulässigen brenzlichen Geruch an, wenn man den Mandelbrei nicht vom Boden und den Wänden der Blase isolirt. Dies geschieht am einfachsten dadurch, dass man auf das Diaphragma der Destillirblase oder in dessen Ermangelung auf eine Schicht gut ausgewaschenes Langstroh, womit man den Boden der Blase 3–5 cm hoch überdeckt, ein Stück grobe Leinwand (Sackleinwand) legt. Diese muss ihre Unterlage, die zuvor unter Wasser gesetzt ist, vollständig bedecken, sich noch etwas an der

Seitenwandung in die Höhe ziehen und am Schwimmen durch Beschwerung oder ein zweites Diaphragma verhindert sein. Auf die Leinwand bringt man den Mandelbrei, der so weit verdünnt sein muss, dass er sich gerade giessen lässt, verschliesst die Blase und destillirt bei gelindem Feuer. Die Dan. giesst statt dessen den dünnen Mandelbrei auf eine Schicht ausgewaschenen, nassen Sand, welcher den Boden der Blase fingerdick bedeckt. — Bei Dampfdestillation hat man zu beachten, ob die Blase frei oder in einem Wasserbade steht. Im letzteren Fall wird ihr Inhalt schon durch das Wasserbad nahezu auf den Kochpunkt erhitzt und vor äusserer Abkühlung gehütet, bedarf also nur wenig und nur schwach gespannten Dampf zur Vollziehung der Destillation. Im anderen Fall ist eine sehr grosse Menge Dampf gewöhnlicher Spannung erforderlich, um den Inhalt der Blase, der sich dabei durch Condensation des eingeleiteten Dampfes sehr wesentlich vermehrt, zum Kochen und Destilliren zu bringen. Hochgespannter Dampf, der den Vorgang bedeutend erleichtert, steht den pharmaceutischen Laboratorien selten zu Gebote. Zu beachten bleibt, dass bei Dampfdestillation weit leichter als über freiem Feuer ein Ueberspritzen einzelner Theilchen der emulsiven Flüssigkeit stattfindet, und dass im Verhältniss zu der ganzen zu erhitzenden Masse das Destillat nur sehr wenig beträgt; von etwa **90 Th.** dünnem Mandelbrei, der sich durch den eingeleiteten Dampf auf 150 Th. und darüber vermehrt, destillirt z. B. die Fenn. und Germ. nur **11 Th.** ab. Vielleicht in Rücksicht auf diesen geringen Nutzeffect wird nur von der Hisp. die Dampfdestillation ausdrücklich vorgeschrieben, von der Germ. empfohlen, von der Dan. gestattet, von den übrigen Phkk. gar nicht erwähnt. Dagegen ordnen mit Ausnahme der Helv. alle Phkk. eine 12- bis 24stündige Maceration des eingeteigten Mandelpulvers an, wodurch nach unseren vergleichenden Versuchen mit denselben fein gepulverten und sorgfältig gemischtem Mandelkuchen die Ausbeute nicht erhöht, vielmehr der Blausäuregehalt des Destillates noch um 5—10% verringert wird. Ein Zeitraum von 1—1½ Stunden, wie er erfahrungsmässig von der Einteigung an bis zum beginnenden Kochen erforderlich ist, genügt auch zur Lösung des Emulsins und Amygdalins und dessen Umsetzung, wenn nur die Mandeln gehörig fein pulverisirt sind.

Abweichend verfahren die Austr., Hung. und Rom., sowie die Norv. und U. S. Die 3 erstgenannten tragen nach PETTENKOFER $\frac{1}{12}$ des entölten Mandelpulvers allmählig in die etwa 15fache Menge Wasser ein, welches in der Destillirblase zum Kochen gebracht ist, und setzen nach beendetem Eintragen, während dessen nach dem gen. Autor das Kochen niemals unterbrochen werden soll, das Kochen noch einige Minuten fort. Nach dem Erkalten wird das letzte $\frac{1}{12}$ Mandelpulver zugesetzt, dessen Emulsingehalt zur Spaltung des gesammten darin enthaltenen und schon zuvor aus den ersten $\frac{1}{12}$ in Lösung gegangenen Amygdalins (S. 357) ausreicht, worauf man destillirt. Eine Mehrausbeute gegen obiges Verfahren haben vergleichende Versuche nicht constatirt.

Die Norv. mischt **50 Th.** 2%ige Blausäure, **4 Th.** blausäurefreies Bittermandelöl, **146 Th.** Spiritus von 0,903 und **520 Th.** Wasser, so dass **720 Th.** der klaren und farblosen Mischung **1 Th.** oder **0,139%** wasserfreie Blausäure enthalten. — Die U. S. löst **1 Th.** Bittermandelöl (das vermuthlich blausäurehaltig sein soll) in **999 Th.** Wasser.

Die für die Destillation von den Phkk. vorgeschriebenen Verhältnisse sind folgende:

| | Amygd. amar. | Wasser | Spiritus | Macerations- dauer | Destillat | 1000 Th. enthal- ten Blausäure |
|----------------------------|-----------------|--------|------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Austr., Hung., Rom. | 1 | 10 | — | 24 Stdn. | 2 | 0,6 Th. |
| Dan. | 6 | 36 | 1 v. 0,892 | 12 " | 6 | 1,36–1,40 Th. |
| Fenn., Germ. | 12 | 80 | 1 v. 0,832 | 12 " | 11 + 1 Spir. in d. Vorlage | 1 Th. |
| Graec. | 6 | 30 | 1 v. 0,840 | 12 " | 6 | 1,3 Th. |
| Helv. | 1 | 10 | — | — | 1 | 1 Th. |
| Hisp. | 1 | q. s. | — | 12 " | 1 | etwas über 0,833 Th. |
| Neerl. | 1 | 6 | — | 24 " | 1 | 1,006 Th. |
| Russ. | 6 | 30 | 1 v. 0,832 | 24 " | 5 | 1 Th. |
| Suec. | 10 | 60 | 2 v. 0,832 | 24 " | 9 | 1,3–1,4 Th. |

Gewöhnlich destillirt man nach Gewinnung der vorschriftsmässigen Menge noch etwas mehr ab, das man gesondert, als Nachlauf, auffängt und zu der in der Regel erforderlichen Verdünnung des ersten Destillates benutzt. Die Fenn. und Germ. bewirken diese Verdünnung durch eine Mischung aus 1 Th. Spiritus von 0,832 und 5 Th. Wasser.

Die Prüfung des Destillates auf seinen Blausäuregehalt erfolgt gewichtsanalytisch oder durch Titrirung. Der ersteren Methode bedienen sich die Austr., Helv., Hung., Rom., Russ. und Suec. durch Ueberführung in Cyansilber (in Berlinerblau die Graec.). Man überzeugt sich zuerst, ob die Reagentien und das Bittermandelwasser selbst (welches bei jahenden Falles beim Abdampfen mit etwas Ammoniak einen Rückstand giebt, der Salmiak oder eine sonstige Chlorverbindung enthält) frei von Chlorverbindungen ist, die hier durchaus unstatthaft sind. Hierauf wägt man in eine Stöpselflasche 25 g des Wassers ab, welches man, falls es sehr trübe ist, durch Zusatz von etwas Spiritus aufhellt, setzt eine Lösung von Silbernitrat im Ueberschuss (0,25 g AgNO_3 werden in der Regel ausreichen) und darauf sogleich so viel Ammoniak zu, dass die entstandene Trübung wieder verschwindet, fügt alsbald so viel Salpetersäure bei, dass nach kräftigem Umschütteln die Flüssigkeit schwach aber deutlich sauer reagirt, und sammelt das flockig ausgeschiedene Cyansilber auf einem doppelten Filter, dessen beide Theile von genau gleichem Gewicht sind. Nach vollständigem Auswaschen trocknet man beide Filter bei 100° , bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, bestimmt das Gewicht des im inneren Filter enthaltenen Cyansilbers unter Verwendung des äusseren Filters als Tara, und berechnet daraus den Blausäuregehalt. 134 Th. trocknes Cyansilber entsprechen 27 Th. wasserfreier Blausäure oder 5 Th. des ersteren fast ganz genau 1 Th. der letzteren. Wenn also z. B. die verwendeten 25 g Bittermandelwasser 0,175 g Cyansilber geben, so beträgt ihr Blausäuregehalt 0,03518 g, oder durch Multiplikation mit 4 auf $\frac{1}{10}$ -Procenete berechnet 1,407. Hiernach hat die etwa erforderliche, den Vorschriften der verschiedenen Phkk. entsprechende Verdünnung mit Wasser, mit wässrigem Spiritus (Fenn., Germ.) oder mit dem auf seinen Blausäuregehalt quantitativ geprüften Nachlauf (S. 383) stattzufinden.

Die Dan., Fenn., Neerl. und Norv. bestimmen den Blausäuregehalt nach der LIEBIG'schen Methode, indem sie 10 g des Wassers mit etwa 10 Tropfen Kali- oder Natronlauge und 2 Tropfen Kochsalzlösung (welche die Fenn. und Norv. weglässt) versetzen (worauf zweckmässig Verdünnung mit dem mehrfachen Vol. Wasser erfolgt), und nun unter

beständigem Umrühren erst rascher, dann Tropfen für Tropfen Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt eintragen, bis ein Tropfen eine bei fortgesetztem Umrühren nicht mehr verschwindende Trübung erzeugt. Hier bildet sich erst eine lösliche Doppelverbindung von Cyansilber und Cyankalium oder Cyannatrium, die aber durch weiteren Zusatz von Silbernitrat unter Abscheidung von Cyansilber zersetzt wird: $2\text{KCy} + \text{AgNO}_3 = (\text{AgCy} + \text{KCy}) + \text{KNO}_3$; $(\text{AgCy} + \text{KCy}) + \text{AgNO}_3 = 2\text{AgCy} + \text{KNO}_3$. 1 Mol. $\text{AgNO}_3 = 170$ zeigt also, durch den Beginn der Trübung, 2 Mol. $\text{HCy} = 54$ an, oder $1 \text{ AgNO}_3 = 0,3176 \text{ HCy}$. Am besten verwendet man zur Titrierung $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung, von welcher je 1 ccm je 0,0054 g HCy entspricht.

Nach der Germ. werden 27 g Bittermandelwasser mit 54 g Wasser verdünnt, breiförmiges Magnesiahydrat bis zur Undurchsichtigkeit, einige Tropfen Kaliumchromatlösung und hierauf erst rascher, dann tropfenweise $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung unter beständigem Umrühren zugesetzt, bis die durch das gebildete Silberchromat an der Einflusstelle entstehende rothe Färbung bei fortgesetztem Umrühren nicht mehr verschwindet; bei dem Normalgehalt von $\frac{1}{10}\%$ HCy sind dazu 10 ccm der gen. Silberlösung erforderlich. Nach den Untersuchungen von BECKURTS muss man dem Magnesiahydrat (von dem ein Ueberschuss beschleunigend wirkt) zur vollständigen Ueberführung des Cyanwasserstoff-Benzaldehyds in Cyanmagnesium $\frac{1}{2}$ Stunde, während deren mehrfach umzuschütteln ist, Zeit lassen, bevor man titrirt, weil sonst das Resultat zu klein ausfallen kann oder die rothe Färbung, die man schon für constant hielt, nach einer Weile wieder verschwindet. Bei dem statt des Magnesiahydrats von KUBEL empfohlenen basisch essigsäuren Magnesium findet die Umsetzung sofort statt; man stellt diese Verbindung durch Eintragen von 10 g chlorfreier gebrannter Magnesia in 25 g reine verdünnte Essigsäure (1,041) und 100 g Wasser, Erhitzen bis zum Kochen, wobei die überschüssige Magnesia in ein schleimiges Hydrat übergeht, und Verdünnung auf 150 g Endproduct her. — Hier tritt die dauernde Bildung von Silberchromat erst ein, nachdem alle Blausäure als Cyansilber ausgeschieden ist, also zeigt 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung 0,0027 g HCy an.

Das Bittermandelwasser soll klar oder fast klar (etwas trübe Russ., schwach milchig Austr., Hung., Rom.) sein, stark nach Bittermandelöl und Blausäure riechen und ersteren Geruch auch beibehalten, nachdem man die Blausäure durch Silbernitrat beseitigt hat. Brenzlicher Geruch macht das Präparat verwerflich. Der Geschmack ist bitterlich, brennend, nicht süß (Austr., Rom.). Es darf nach der Russ. und soll nach der Germ. an Stelle von Aqua Laurocerasi dispensirt werden, während umgekehrt mehrere Phkk. (Belg., Brit., Gall.) nur das letztgenannte führen.

Bei einer etwaigen Verfälschung mit Nitrobenzol würde das mit etwas Kalilauge versetzte Wasser beim Aufkochen gelb werden; durch nascirenden Wasserstoff wird Nitrobenzol in Anilin (Nr. 157) übergeführt. Im Uebrigen wären käufliche Präparate noch auf Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure zu prüfen.

Maximale Einzelgabe: 1,5 (Austr., Hung.), 2,0 (Fenn., Germ., Helv., Russ.), 3,0 (Suec.), 4,0 (Neerl.) oder 40 Tropfen (Austr., Hung.), 50 Tropfen (Norv.), 60 Tropfen (Dan.); maximale Tagesgabe: 5,0 (Austr., Hung.), 8,0 (Germ., Russ.), 10,0 (Helv.), 16,0 (Neerl.); alles unter Berücksichtigung des von den einzelnen Phkk. vorgeschriebenen Blausäuregehaltes.

Aufbewahrung: vorsichtig; zweckmässig in kleinen, vollgefüllten, fest verschlossenen Flaschen im Kühlen und Dunkeln.

169. Aqua Amygdalarum amararum diluta.

Das verdünnte Bittermandelwasser, dem die Germ. I. die unpassenden Synonyme Aqua Cerasorum seu Cerasorum amygdalata oder Kirschwasser beilegt, wird am besten *ex tempore* durch Mischung von 1 Th. Aqua Amygdalarum amararum mit 11 (Austr., Rom.), 19 (Dan., Germ. I., Suec.), 48 Th. Aqua destillata (Russ.) bereitet. 1000 Th. enthalten demnach 0,0204 (Russ.), 0,05 (Austr., Germ. I., Rom.), 0,065—0,070 (Suec.), 0,068—0,070 Th. Blausäure (Dan.). — Vgl. auch Aqua Cerasorum S. 379.

170. Aqua Anisi.

Agua de anis Hisp., *Eau distillée d'anis* Gall., Aniswasser.

1 Th. Fructus Anisi cont. giebt durch Destillation 4 (Gall.), 6 (Hisp.), 10 (Brit.), 20 Th. Aniswasser (Helv.). Die Abkühlung der Dämpfe darf hierbei nicht unter 20—15° sinken, damit sich kein Oel krystallinisch im Kühlapparat abscheidet.

Das fertige ätherische Oel verwenden die Belg., Russ. und U. S. Letztere löst 1 Th. davon, auf Baumwolle vertheilt, durch Deplacirung in 500 Th. Wasser; die Russ. schüttelt 1 Th. Oel mit 1500 Th. lauwarmem Wasser; die Belg. löst 0,3 Th. Oel in 2,7 Th. Spiritus von 92° (= 0,8277) und 1000 Th. Wasser.

171. Aqua aromatica.

Aqua cephalica seu Embryonum, Schlagwasser.

Die zerkleinerten Vegetabilien werden nach der Austr. 12, nach den andern Phkk. 24 Stunden lang mit der zugehörigen Flüssigkeit unter gutem Verschluss macerirt, dann bei gelindem Feuer destillirt:

| | Austr. | Germ. I. | Graec. | Helv. |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Caryophylli | 1 | — | — | — |
| Cort. Cinnam. Cass. | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Flor. Lavandulae | 2 | 2 | — | 4 |
| Stoechados | — | — | 2 | — |
| Folia Melissa | 2 | — | — | — |
| Menthae crisp. | 2 | — | — | — |
| pip. | — | 2 | 2 | 4 |
| Rosmarini | — | 2 | 2 | 4 |
| Salviae | 2 | 4 | 4 | 6 |
| Fructus Foeniculi | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Macis | 1 | — | — | — |
| Rhiz. Zingiberis | 1 | — | — | — |
| Semen Myristicae | 1 | — | — | — |
| Spiritus | 20 v. 0,833 | 26 v. 0,832 | 38 v. 0,900 | 40 v. 0,832 |
| Aqua | 160 | 130 | 120 | 200 |
| Destillat | 100 | 72 | 72 | 100 |

Das Destillat bildet eine fast milchig-trübe, auch bei langer Aufbewahrung trübe bleibende, wässrig-spirituöse Flüssigkeit von starkem, Beckurts und Hirsch, Handbuch der praktischen Pharmacie. 25

aromatischem Geruch und Geschmack. Spec. Gew. nach den Verhältnissen der Germ. I. 0,966—0,970.

172. Aqua caerulea.

Solucion de sulfato cúprico amónico Hisp., Blauwasser.

Die Bor. V. und Graec. maceriren **1 Th. Cuprum limatum**, **2 Th. Ammonium chloratum**, **48 Th. Aqua Calcariae** und **384 Th. Aqua destillata** 12 Stunden lang und filtriren. Die klare hellblaue Lösung enthält weniger oder mehr Kupfer, je nachdem die Kupferfeile gröber oder feiner war.

Die Hisp. löst **0,2 g** Kupfervitriol in **115 g** destillirtem Wasser und setzt der Lösung Ammoniak in kleinen Mengen zu, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder vollständig gelöst hat.

173. Aqua Calcariae.

Eau de chaux Gall., *Liquor Calcis* Brit., U. S., *Solucion de cal* Hisp., Kalkwasser.]

In Folge des Umstandes, dass der an verschiedenen Orten zu Gebote stehende Aetzkalk sehr verschiedene Reinheitsgrade, namentlich auch einen verschiedenen Gehalt an Alkalien zeigt, welcher letztere mit Leichtigkeit in wässrige Lösung geht, während reiner Kalk gegen 800 Th. Wasser zur Lösung bedarf, und weil die Phkk. den Kalk bald im rohen Zustande, bald mehr oder minder durch Auslaugen mit Wasser gereinigt verwenden, fällt das höchst einfache Präparat nicht selten merklich verschieden aus, obwohl es bei Verwendung des leicht zu beschaffenden und billigen gebrannten Marmors an Stelle des gewöhnlichen Kalkes überall von gleicher Beschaffenheit sein könnte, ohne dass es erst dazu eines Auswaschens der Substanz bedürfte.

Man übergiesst den Kalk, der noch feste, ätzende Stücke bilden, nicht bereits durch Anziehung von Wasser und Kohlensäure aus der Luft zerfallen sein muss, auf einmal mit der 4—6fachen Menge Wasser, womit er bei guter Beschaffenheit unter starker Erhitzung einen gleichmässigen weissen Brei bildet, den man alsbald mit einer grösseren Menge Wasser verdünnt und damit in einem gut zu verschliessenden Gefäss während einiger Stunden öfters durchschüttelt. Die Lösung, zu welcher auf **1 Th. Kalk** die Graec. **30**, die Dan. **50**, die Austr., Hung., Norv. und Rom. je **100 Th. Wasser** verwenden, bildet nach erfolgter Klärung das Kalkwasser der gen. Phkk. Die übrigen Phkk. beseitigen diese erste wässrige Lösung, wozu auf **1 Th. Kalk** die Russ. **10**, die Suec. **20**, die Neerl. **21**, die Belg. **30—40**, die U. S. **36**, die Gall. **40—53**, die Helv. **50**, die Fenn. und Germ. **54 Th.**, die Hisp. eine unbestimmte Menge, die Brit. so viel Wasser nimmt, bis eine abfiltrirte und mit Salpetersäure übersättigte Probe durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, und übergiessen den Rückstand mit **25** (Russ.) bis zu **300** (U. S.) **Th. Wasser**, um erst diesen zweiten, reineren Auszug nach hinreichender Sättigung zu benutzen. Dass der ungelöste Rückstand durch Uebergiessen mit neuen Wassermengen, so lange er sie mit Kalk zu sättigen vermag, immer neues Kalkwasser von zunehmender Reinheit liefert, lassen die Phkk. unerwähnt. Die meisten von ihnen heben das Kalkwasser über noch ungelöstem Kalk auf, um es immer möglichst gesättigt in Bereitschaft zu haben;

aber nur wenige betonen die Nothwendigkeit, es zu diesem Zweck mit dem Bodensatz öfter durchzuschütteln, was besonders dann geschehen muss, wenn man das abgegossene Kalkwasser durch reines Wasser ersetzt.

Die Dispensation darf nur in völlig klarem Zustande erfolgen, zu welchem Zweck man die Lösung von dem Bodensatz mittelst des Hebers (Fig. 26, S. 38) oder durch Filtration trennt, welche durch gut filtrirendes Papier, rasch, ohne Unterbrechung und bei durch Bedeckung mit einer Glasplatte beschränktem Luftzutritt geschehen muss.

Das Kalkwasser muss farb- und geruchlos, von stark alkalischer Reaction, bei der Dispensation vollständig klar sein, sich an der Luft bald mit einem Häutchen von Calciumcarbonat bedecken, durch Einblasen ausgeathmeter Luft sich milchig trüben und zum Zeichen der gehörigen Concentration durch Erhitzen oder Aufkochen eine Ausscheidung von Kalkhydrat erleiden, die sich weniger durch eine eigentliche Trübung als dadurch zu erkennen giebt, dass das zu der Probe benutzte Reagensglas an den stärker erhitzten Stellen vermöge jener Ausscheidung auf der Innenseite matt beschlägt. Besser ist es, den

Kalkgehalt durch Neutralisation zu bestimmen. Nach der Germ. soll eine Mischung von 100 ccm Kalkwasser und 3,5—4,0 ccm Normal-kleesäure, nach der Russ. eine Mischung von 90 Th. Kalkwasser und 1 Th. verdünnter Schwefelsäure von 1,113 nicht sauer reagiren, was einem Minimalgehalt von 0,098—0,102% (Germ.) oder 0,105% (Russ.) entspricht. Nach der Brit. sollen 437,5 g Kalkwasser 18 ccm Normal-kleesäure zur Neutralisation erfordern, d. h. 0,504 g oder 0,1152% CaO enthalten. Die Helv. verlangt einen Gehalt von etwa 0,125%, die Gall. die erreichbare Grenze von 0,1285%, die U. S. noch darüber hinaus etwa 0,15%.

Bezüglich der Reinheit schreibt die Brit. vor, dass das Kalkwasser nach Ansäuerung mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht gefällt werde, die U. S., dass seine alkalische Reaction vollständig verschwinden muss, wenn man es nach der Sättigung mit Kohlensäure zum Kochen erhitzt; bleibende alkalische Reaction würde fixe Alkalien verrathen.

174. Aqua camphorata.

Aqua Camphorae Brit., U. S., *Eau camphrée* Gall., Campherwasser.

Campher, in kleinen Stückchen in ein Musselinbeutelchen eingebunden und durch ein Stück Glas beschwert, um dadurch am Boden der Flasche festgehalten zu werden (Brit.), oder mit etwas Alkohol fein gerieben (Gall., Helv.), wird mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wasser übergossen, und damit einige Stunden lang unter öfterem Umschütteln (Helv.), mindestens 2 Tage lang (Brit.) macerirt und erst bei Bedarf (Brit., Gall.) die erforderliche Menge abgegossen oder abfiltrirt. — Auf 1 Th. Campher verwendet die Helv. 100, die Brit. 320, die Gall. 500 Th. Wasser.

Die U. S. löst 8 Th. Campher in 16 Th. Alkohol, durchtränkt mit der Lösung 16 Th. Baumwolle, lässt den Alkohol daraus an der Luft fast ganz verdunsten, und zieht dann die fest in einen Percolator eingedrückte Baumwolle mit Wasser aus, bis das Percolat 1000 Th. beträgt.

Die rein wässrige Lösung enthält etwa $\frac{1}{1000}$ Campher; durch die kleinen Spiritusmengen, welche nach obigen Vorschriften in die Flüssigkeit übergehen können, wird sie etwas reichhaltiger, vielleicht bis zu $\frac{1}{800}$.

175. Aqua carbolisata.

Acidum carbolicum solutum Russ., *Aqua fenicada* Hisp., *Soluté d'acide phénique* Gall., Carbolwasser.

Lösung von 1 Th. Acidum carbolicum crystallisatum in 32¹/₃ (Germ.), in 50 (Norv., Suec.), in 100 (Russ.), in 250 Th. Aqua destillata (Hisp.). Die Gall. verwendet im Allgemeinen äusserlich eine 2^o/_oige, innerlich eine ¹/₁₀^o/_oige Lösung. Prüfung auf vorschriftsmässigen Gehalt nach Nr. 48.

176. Aqua carbonica.

Eau gazeuse simple Gall., Solutio Acidi carbonici Suec., kohlensaures Wasser.

Reines Trinkwasser (Hisp., Suec.), besser destillirtes Wasser (Gall.) wird mit reiner, gewaschener, luftfreier Kohlensäure nur durch Schütteln unter Abkühlung (Suec.), besser unter angemessenem Druck (Hisp.), den die Gall. auf die übermässige Höhe von 7 Atmosphären (nach deutscher Berechnungsweise, die den gewöhnlichen atmosphärischen Druck nicht auf 1, sondern auf 0 setzt, also nur den Ueberdruck zählt, = 6 Atm.) steigert, während die Hälfte vollauf genügt, gesättigt, und unter festem Verschluss im Kühlen aufbewahrt. Vgl. Nr. 209.

177. Aqua Chamomillae.

Eau distillée de camomille Gall., Kamillenwasser.

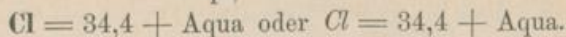
1 Th. Flores Chamomillae vulgaris giebt mit der nöthigen Menge Wasser 3¹/₃ (Neerl.), 4 (Gall.), 5 (Hung.), 7 (Suec.), 10 (Austr., Dan., Germ. I., Graec., Helv.) Th. Destillat, wobei nicht zu stark gekühlt werden darf. Das Wasser ist im frischen Zustande durch sehr fein suspendirtes ätherisches Oel entschieden bläulich gefärbt, wird aber, auch bei sorgsamster Aufbewahrung im Dunkeln und Kühlen, nach einigen Wochen schwach gelblich, bildet einen flockigen Bodensatz und verliert merklich an Geruch.

Die Rom. hält ein concentrirteres, rein wässriges, die Russ. ein zugleich spirituöses Destillat vorräthig, welches erst bei Bedarf verdünnt werden soll; 1 Th. Kamillen giebt nach der Rom. 1, nach der Russ. 1¹/₄ Th. concentrirtes und in der angegebenen indirekten Weise nach der Rom. 4, nach der Russ. 10 Th. einfaches Kamillenwasser. Auch die Dan., Germ. I. und Helv. führen ein solches concentrirtes Wasser, welches sehr unzweckmässig dadurch gewonnen wird, dass von 100 Th. einfachen frischen Kamillenwassers nach Zusatz von 2 Th. Spiritus von 0,832 durch neue Destillation 10 Th. abgezogen werden; 1 Th. dieses Destillates giebt dann durch Mischung mit 9 Th. Wasser wieder einfaches Kamillenwasser.

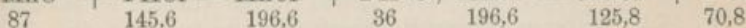
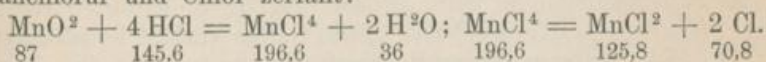
Nicht zu übersehen ist, dass die Aqua Chamomillae der Belg. (S. 379) aus römischen Kamillen hergestellt wird.

178. Aqua chlorata.

Chlore dissous Gall., *Liquor Chlori Brit.*, Fenn., Helv., *Solucion de cloro* Hisp., Chlorwasser.

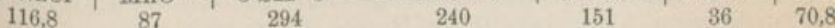
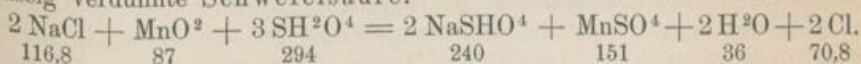


Eine mehr oder minder gesättigte Lösung von Chlorgas in Wasser. Das Chlorgas wird, auch nach den Phkk., meist durch Erwärmung von Braunstein, d. i. Mangansuperoxyd, mit Salzsäure gewonnen, wobei sich erst Manganchlorid bildet, das aber schon in gelinder Wärme in Manganchlorür und Chlor zerfällt:

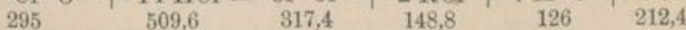
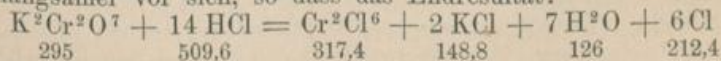


Der Braunstein wird in etwa nussgrossen Stücken oder in Pulverform angewandt. Im ersten Falle füllt man damit einen starkwandigen, langhalsigen Kolben bis fast zur Oeffnung, giesst starke Salzsäure hinzu, welche den kugligen Theil des Kolbens bis zu $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ füllen kann, wäscht nach Austreibung des Gases den erkalteten Rückstand im Kolben selbst mit Wasser aus und stellt dann den Kolben nebst Inhalt, nöthigenfalls unter Hinzufügung von etwas neuem Braunstein, zum nächsten Gebrauche zurück. Hier ist der Braunstein immer in sehr grossem Ueberschuss und überragt die Flüssigkeit um ein Bedeutendes, so dass man auf vollständige Zersetzung der Salzsäure wie auch darauf rechnen kann, dass sich dem entweichenden Chlorgas keine, etwa zuvor im freien Raum des Kolbens verbreiteten Salzsäuredämpfe beimischen. Weit grösser ist diese Gefahr bei Verwendung von gepulvertem Braunstein, der in der Regel von den zu verwendenden 3—4 Th. Salzsäure von 1,16—1,18 völlig bedeckt wird, daher eine Exhalirung ihrer Dämpfe nicht ausreichend verhindern kann, besonders dann nicht, wenn die Säure sehr concentrirt und, etwa nach der irrthümlichen Vorschrift der Brit. (6,96 Th. von 1,16 Brit.), noch dazu im Ueberschuss angewandt wird. Das immer zweckmässige, im ersten Falle jedoch nicht absolut nöthige Waschen des Chlorgases darf im zweiten Falle durchaus nicht unterbleiben.

Bedarf man eines lange anhaltenden Chlorstromes, so entwickelt man ihn aus einem Gemenge von Chlornatrium und Braunstein durch mässig verdünnte Schwefelsäure:



Eine praktische Vorschrift dazu ist die Uebergiessung eines Gemenges von 4 Th. Kochsalz und 4 Th. Braunsteinpulver mit einer erkalteten Mischung von 10 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Wasser. Sie setzt voraus, dass der Braunstein mindestens 75% MnO^2 enthält; bei einem geringeren Gehalt muss seine Menge entsprechend erhöht werden, z. B. bei einem 60%igen Braunstein auf 5 Th., damit sich dem Chlorgas keine Salzsäuredämpfe beimischen. — Braucht man hingegen nur kleinere Mengen Chlor, so kann man sie sehr rasch durch Uebergiessung von 1 Th. grob gepulvertem Kaliumbichromat mit 5 Th. Salzsäure von etwa 1,16 bei gelinder Erwärmung entwickeln; doch geht die Chlorbildung nur anfangs rasch, dann wegen Bildung von Kaliumchlorochromat, $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^6\text{Cl}^2$, immer langsamer vor sich, so dass das Endresultat:



in der Praxis nicht erreicht wird.

Die in allen Fällen nothwendige, immer aber nur gelinde Erwärmung findet im Wasser- oder Sandbade oder auch bei der letzterwähnten Methode direkt über einer kleinen Flamme statt; zur Reinigung des Gases genügt es, dasselbe eine Wasserschicht von etwa 5—15 cm Höhe, je nach dem Quantum, durchstreichen zu lassen. Die Salzsäure wird gewöhnlich im rohen Zustande verwendet; die Belg., Brit., Hisp. und U. S. schreiben jedoch reine Säure vor.

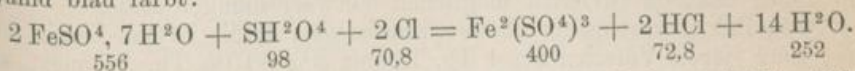
Die Absorption findet bei Ausschluss des direkten Sonnenlichtes und bei einer nicht unter $+5^{\circ}$, nicht über $+15^{\circ}$ liegenden Temperatur (s. u.) am vollständigsten in dem Apparat Fig. 19 S. 35 durch reines destillirtes Wasser statt; das letzte offene Gefäß enthält Sodalösung oder Kalkmilch. Bei anderen Absorptionsmethoden muss man in einem gut ventilirten, geschlossenen Raum oder an freier Luft arbeiten, um den schädlichen Einflüssen des frei entweichenden Gases zu entgehen. Unter den mancherlei gebräuchlichen empfiehlt sich die, das Gas in nur zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flaschen entweder nur bis zum Wasserspiegel (Belg.) oder bis nahe zum Boden zu leiten, bis die atmosphärische Luft durch das schwere gelblichgrüne Chlorgas verdrängt scheint; dann wird rasch eine zweite Flasche an Stelle der ersten gebracht, diese unter bisweiliger Lüftung des Stöpsels kräftig durchgeschüttelt, wiederum Chlor eingeleitet und wie vorher wiederholt verfahren, bis das Wasser mit Chlor gesättigt ist, was nach 3—4maliger Behandlung der Fall zu sein pflegt. Die Flüssigkeit saugt dann nach dem Durchschütteln beim Oeffnen des Stöpsels keine Luft mehr an, lässt vielmehr einen schwachen Druck nach aussen wahrnehmen, und enthält etwa ihr 2—2,5faches Vol. Chlorgas. Je nach der Vollständigkeit der Entwicklung und Absorption, sowie nach dem Sättigungsgrade des Productes kann man annehmen, dass 1 Gew.-Th. Chlor, welches der Theorie nach frei werden soll, 100—150 Gew.-Th. fertiges Chlorwasser liefert; der Berechnung nach würde 1 Th. Chlor 250 Th. Chlorwasser von 0,4% Gehalt geben.

Durch Sonnenlicht wird das Chlorwasser in Chlorsäure, Chlorwasserstoff und Sauerstoff zerlegt: $10\text{Cl} + 5\text{H}^2\text{O} = \text{ClHO}^3 + 9\text{HCl} + 2\text{O}$. In der Kälte, schon einige Grade über 0° , bildet sich darin festes Chlorhydrat, $\text{Cl}, 5\text{H}^2\text{O}$, welches bei der Darstellung die Gasleitungsröhren verstopfen kann; mit zunehmender Wärme vermindert sich die Löslichkeit des Gases im Wasser, welches letztere z. B. bei 10° 2,585, bei 15° 2,368, bei 20° nur noch 2,156, bei 30° 1,750 Vol. Chlor aufnimmt.

Das Chlorwasser bildet eine klare, blass gelbgrüne, erstickend riechende Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier sofort bleicht, ohne es zuvor zu röthen, falls es nicht durch irgend eine freie Säure, namentlich Salzsäure, verunreinigt ist. Mit überschüssigem metallischem Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruches geschüttelt, soll es nach der Belg., Neerl. und U. S. nicht oder nur in sehr geringem Grade sauer reagiren, also ganz oder fast ganz säurefrei sein. Aus den wässrigen Lösungen der Jod- und Brommetalle macht es bei vorsichtigem Zusatz Jod und Brom frei, welche Chloroform beim Schütteln violett, bezw. gelb färben.

Der Gehalt an Chlor soll nach der Belg. deutlich ein gleiches Volum, also etwa 0,32%, mindestens 0,32% (Dan., Norv., Suec.), mindestens 0,362% (Neerl.), mindestens 0,4% (Fenn., Germ., Russ., U. S.), 0,606% (Brit.) betragen; die übrigen Phkk. schreiben keinen bestimmten Gehalt vor. Behufs der quantitativen Feststellung löst die Germ.

1 g Jodkalium in Wasser, setzt ein wenig Stärkelösung und 25 g Chlorwasser zu und titirt mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. 25 g Chlorwasser sollen (mindestens) 0,1 g Cl enthalten, welche 0,358 g J frei machen und zu dessen Bindung 28,2 ccm (1 ccm = 0,0127 g J) der gen. volumetrischen Lösung bedürfen; also darf davon nicht weniger als 28,2 ccm zur Entfärbung gebraucht werden. — Die Fenn. mischt (das Atomgewicht des Cl = 35,5 setzend) 35,5 ccm ihres Chlorwassers mit 40 ccm volumetrischer arseniger Säure unter Zusatz von ein wenig Natriumbicarbonat, wonach 1 Tropfen der Mischung mit 1 Tropfen Jodkaliumstärkelösung noch eine blaue Färbung erzeugen, also noch einen Ueberschuss an Cl enthalten muss. — Andere bedienen sich des Eisenvitriols, der in einer Stöpselflasche in stark verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit einer dem Sollgehalt an Cl entsprechenden Menge Chlorwassers tüchtig durchgeschüttelt wird, wodurch die vollständige Oxydation erfolgen muss, so dass das Endproduct weder entfärbend auf Kaliumpermanganat wirkt, noch eine frisch bereitete Lösung von Kaliumeisencyanid blau färbt:



1 g Eisenvitriol erfordert also zur vollständigen Oxydation 0,1273 g Chlor, welche in 31,9 g Chlorwasser von 0,4% enthalten sind, so dass 32 g davon schon einen kleinen Ueberschuss an Cl ergeben.

Aufbewahrung: vor Licht geschützt; zweckmässig auch und von vielen Phkk. ausdrücklich gefordert, in kleinen, vollgefüllten, mit Glasstöpseln fest verschlossenen Flaschen, liegend oder umgestürzt.

179. Aqua Cinnamomi simplex.

Aqua Cinnamomi, *Eau distillée de cannelle* Gall., Zimmtwasser.

Ein im frischen Zustande trübes, bisweilen fast milchig-trübes Wasser, das nicht selten am Boden grosse Oeltropfen und bei längerer Aufbewahrung oberhalb des Flüssigkeitsspiegels nadelförmige Krystalle von Zimmtsäure und Harzpartikelchen abscheidet. Mit der Zeit wird es beträchtlich klarer. Geruch kräftig aromatisch, Geschmack süsslich gewürzhaft und etwas brennend. Es wird nach den Phkk. theils aus chinesischem, theils aus Zeylon-Zimmt hergestellt, und giebt 1 Th. Zimmt 4—20 Th. Destillat, wie folgt:

| | Cort. Cinnam. Cass. | Cort. Cinnam. Zeyl. | Aqua | Macerations- dauer | Destillat |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|-------|-----------------------|-----------|
| Gall. | — | 1 | q. s. | 12 Stunden | 4 |
| Hung. | 1 | — | 10 | 12 " | 5 |
| Brit. | — | 1 | 16 | — | 8 |
| Graec. | 1 | — | 19 | 24 " | 9 |
| Belg., Neerl. | — | 1 | q. s. | — | 10 |
| Dan. | 1 | — | 15 | — | 10 |
| Austr., Rom., Russ. | 1 | — | 20 | 12 " | 10 |
| Germ. I. | 1 | — | q. s. | — | 10 |
| Helv. | 1 | — | q. s. | — | 20 |

Die U. S. trinkt mit 2 Th. Zimmtöl, welches aus Zeylon- oder chinesischem Zimmt stammen kann, 4 Th. Baumwolle, und zieht dieselbe durch Verdrängung mit Wasser aus, bis das Filtrat 1000 Th. beträgt.

180. Aqua Cinnamomi spirituosa.

Aqua de canela Hisp., Aqua Cinnamomi Fenn., Germ., spirituöses Zimmtwasser.

Im frischen Zustande trübe, bisweilen fast milchig-trübe, am Boden öfter grosse Oeltropfen abscheidend und mit der Zeit sich langsam aufhellend. Abscheidung von Harz und von krystallinischer Zimmtsäure konnte hier nicht wahrgenommen werden. Geruch stark aromatisch, etwas geistig, Geschmack stark, süsslich gewürzhaft und etwas brennend. Spec. Gew. je nach dem grösseren oder geringeren Spiritusgehalt 0,960—0,985. — Mit Unrecht haben die Fenn. IV. und Germ. II. die von ihren früheren Auflagen gebrauchte Bezeichnung als spirituöses Wasser weggelassen und geben dadurch zu leicht möglichen Verwechslungen Anlass.

Die Phkk. verwenden theils chinesischen, theils Zeylon-Zimmt und giebt nach ihren Vorschriften 1 Th. Zimmt $3\frac{1}{3}$ — $10\frac{1}{3}$ Th. Product, wie nachstehend:

| | Cort. Cinnam. Cass. | Cort. Cinnam. Zeyl. | Spiritus | Aqua | Macerations- dauer | Destillat |
|------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|----------------|-----------------------|---|
| Hung. | 1 | — | 1 v. 0,832 | $5\frac{2}{3}$ | 12 Stunden | $3\frac{1}{3}$ |
| Hisp. | — | 1 | $\frac{3}{8}$ v. 0,835 | 7,5 | 48 " | 4,5 |
| Austr., Rom. . . | 1 | — | 1,25 v. 0,892 | 20 | 12 " | 5 |
| Graec. | 1 | — | 2 v. 0,900 | 16 | 24 " | 8 |
| Russ. | 1 | — | 2 v. 0,892 | 15 | — | 9 |
| Fenn., Germ. . . | 1 | — | 1 v. 0,832 | q. s. | 12 " | 10 |
| Helv. | 1 | — | 2 v. 0,832 | 20 | — | 10 |
| Dan. | 1 | — | 5 v. 0,892 | 15 | — | 10 |
| Suec. | — | 1 | 2 v. 0,903 | 20 | — | 10, worin 0,2 Zucker zu lö- sen sind. |

181. Aqua communis.

Der Gebrauch des natürlichen Wassers wird von den Pharmakopöen mehr und mehr beschränkt; an seiner Stelle wird das destillierte Wasser angewendet. Je nach Landstrichen, Bodenverhältnissen und Ursprung ist die Qualität des natürlichen Wassers eine sehr verschiedene, weshalb mit Recht mehrere Phkk. die Wahl zwischen Quell-, Fluss- und Regenwasser freistellen, und nur das reinste verfügbare natürliche Wasser verlangen. Die Wahl des zu verwendenden Wassers wird nicht allein durch den relativen Reinheitsgrad desselben, sondern auch durch den Zweck der Verwendung bestimmt. Dieser wird von den einzelnen Phkk. vernachlässigt, so viel Berücksichtigung derselbe auch verdient, da z. B. ein stark kalkhaltiges Wasser zur Herstellung von Extracten ungeeignet, zur Bereitung von Kali- und Natronlaugen unbedenklich verwendbar ist.

Für pharmaceutische Zwecke brauchbar ist nur solches Wasser, welches klar, farblos und geruchlos ist, keinen ungewöhnlichen Geschmack

besitzt, neutral reagirt, gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sich indifferent verhält, keine durch das Auge wahrnehmbare Verunreinigungen zeigt und sich bei ruhigem Stehen und unter Einfluss des Lichtes weder trübt, noch an der Oberfläche oder am Boden sichtbare Ausscheidungen bildet. Ist es nicht hinreichend rein, so muss es mittelst Filtration durch Papier, Sand oder Kohle gereinigt werden. Die Dan. schreibt für den Gebrauch in der Receptur ausschliesslich gekochtes und nach dem Erkalten filtrirtes Wasser vor; die Graec. zieht in Glas- oder Thongefässen gesammeltes Regenwasser vor, lässt auch filtrirtes, nicht zu viel fremde Substanzen enthaltendes Flusswasser zu, gestattet aber nicht das von ihr als unrein bezeichnete und mit Salzen, namentlich Kalksalzen beladene Quellwasser anders als auf ausdrückliche Verordnung zu dispensiren. Nach der U. S. dürfen **10,000 Th.** Wasser höchstens **1 Th.** fester, nicht flüchtiger Bestandtheile enthalten. Auch sollen sich 100 ccm, welche mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure von 1,067 spec. Gew. zum Kochen erhitzt und dann durch eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat deutlich roth gefärbt sind, durch fünf Minuten lang fortgesetztes Kochen nicht vollständig entfärben.

Die Germ. versteht unter „Wasser“ ganz allgemein, auch zur Anfertigung von Infusionen, Decocten und Extracten destillirtes Wasser und schreibt „gewöhnliches Wasser“ nur zur Herstellung von Aqua Amygdalarum amararum, Cinnamomi, Foeniculi und Menthae vor.

Die Beurtheilung der Güte eines Trinkwassers wird durch die chemische und durch die mikroskopische Untersuchung angestrebt. Die Beurtheilung auf Grund der chemischen Untersuchung geht von der Thatsache aus, dass überall dort, wo eine faulige Zersetzung stattfindet, Ammoniak, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff auftreten, gleichzeitig auch eine Vermehrung der Salpetersäure, oft auch eine Vermehrung der Kohlensäure bei Abnahme des Sauerstoffs erfolgt, wozu sich noch, falls eine Verunreinigung durch die Abwässer des menschlichen Haushalts stattfindet, Chloride, Sulfate, Phosphate, Calcium- und Magnesiumsalze gesellen. Die Beurtheilung durch die mikroskopische Untersuchung geschieht auf Grund der Qualität und Quantität der durch diese ermittelten Mikroorganismen.

Für die Beurtheilung der Brauchbarkeit eines natürlich vorkommenden Wassers als Trinkwasser sind deshalb die folgenden Eigenschaften massgebend: Ein gutes Trinkwasser soll, frisch geschöpft, klar, farb- und geruchlos, letzteres auch beim Erwärmen, sein, einen erfrischenden, nicht faden Geschmack, eine kühle, auch während der verschiedenen Jahreszeiten keinen allzu grossen Schwankungen unterworfenen Temperatur besitzen, frei von Ammoniak, salpetrigsauren Salzen, Schwefelwasserstoff, arm an Pilzen, Bacterien sein und, ausser Spuren von Eisen, keine dem Organismus Nachtheil bringende Metalle, wie Blei, Kupfer etc., enthalten. Die Gesamtmenge der in **1000 ccm** enthaltenen fixen organischen und anorganischen Bestandtheile soll **500 mg** nicht erheblich übersteigen; die Menge der in **1000 ccm** Wasser enthaltenen organischen Substanzen, der Salpetersäure, der Schwefelsäure und des Chlors soll sich innerhalb der folgenden Zahlen bewegen:

| | |
|-------------------------------|----------|
| Organische Substanz | 30—50 mg |
| Salpetersäure | 4—10 „ |
| Schwefelsäure | 83—90 „ |
| Chlor | 8—50 „ |

Die Gesamthärte soll 18 deutsche Härtegrade nicht übersteigen. Jedoch sind bezüglich der zulässigen Mengen Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure und der Härte die geologischen und hydrographischen Verhältnisse jener Orte zu berücksichtigen, von welchen das Wasser stammt. Die Aufstellung von Grenzzahlen für die Zulässigkeit eines Wassers als Trinkwasser ist deshalb eigentlich nur mit Berücksichtigung der lokalen Verhältnisse statthaft.

Drei bis vier Flaschen zu je einem Liter Gehalt sind zu einer Wasseruntersuchung erforderlich. Die nach sorgfältiger Reinigung mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllten Glasflaschen sind mit gut schliessenden Glasstöpseln oder mit noch nicht benutzten Korkstöpseln zu verschliessen und mit durchfeuchtetem Pergamentpapier zu überbinden. Der Inhalt der Flaschen ist möglichst bald nach dem Eingange auf Klarheit, Farb- und Geruchlosigkeit, sowie auf den Geschmack zu prüfen. Gelindes Erwärmen lässt oft einen eigenthümlichen Geruch deutlich hervortreten; bei längerem Stehen der Wässer, namentlich in warmen Räumen und selbst bei gut geschlossenen Flaschen, verlieren sich oft schwache Gerüche. Bei Wahrnehmung eines dumpfen oder moderigen Geruches ist stets der Stöpsel der Flasche zu prüfen, aus welcher die Probe stammt, ob nicht von ihm der eigenthümliche Geruch herrührt. Solches kann schon bei ungebrauchten, aus grobem Kork gefertigten Stöpseln, leichter noch an solchen Stöpseln, welche früher schon anderen Zwecken gedient hatten, der Fall sein. Nur klares Wasser darf zur chemischen Untersuchung benützt werden; sämtliche Bestandtheile sind auf mg pro L oder auch auf 100,000 Th. berechnet anzugeben.

1. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes. Eine abgemessene Menge (200—500 ccm) Wasser wird auf dem Wasserbade an einem staubfreien Orte in Schälchen von Glas, Nickel oder Platin verdampft und bei 100° im Trockenkasten bis zum constanten Gewichte getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

2. Die Bestimmung des Chlors, resp. Kochsalzes geschieht nach der MOHR'schen Methode durch Titration mit Silberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator. 200 ccm Wasser werden in einem Becherglase mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung bis zur schwachgelblichen Färbung versetzt und dann aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung zufließen gelassen, bis eine bleibende röthliche Färbung eintritt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter ist alsdann mit 0,00354, um die entsprechende Menge Chlor, oder mit 0,00584 zu multipliciren, um die entsprechende Menge Kochsalz zu erhalten.

3. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht auf gewichtsanalytischem Wege, und zwar durch Fällern mit Chlorbaryum in salzsaurer Lösung in Gestalt von Baryumsulfat. Je nach dem Gehalte des Wassers an Schwefelsäure werden 500—1000 ccm direkt oder nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen mit Salzsäure angesäuert und in der Siedhitze mit Chlorbaryumlösung versetzt. Der abfiltrirte, ausgewaschene und geglühte Niederschlag wird gewogen. 100 Th. BaSO_4 entsprechen 34,335 Th. Schwefelsäure (SO_3).

4. Zur Bestimmung der Salpetersäure dient die Indigomethode in der durch MAYRHOFER vorgenommenen zweckmässigen Modification.

Erforderlich sind behufs Ausführung derselben: a) Eine Lösung von 0,0962 Kaliumnitrat auf 1 l Wasser; 5 ccm dieser Lösung entsprechen 0,0002915 NHO_3 oder 0,000257 N^2O_5 . b) Eine Indigolösung, von welcher

5 ccm der gleichen Menge obiger Salpeterlösung entsprechen. Zur Darstellung derselben wird 1 g Indigotin mit 20—30 g reiner Schwefelsäure innig verrieben, die Mischung 24 Stunden macerirt und dann in 1½ l Wasser gegossen. Die durch Absetzenlassen und Filtriren geklärte Lösung wird mit Wasser noch so weit verdünnt, dass 5 ccm derselben 5 ccm obiger Salpeterlösung, welche mit 5 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt sind, eben blaugrün färben.

5 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in Glaskölbchen von 25—30 ccm Inhalt mit 5 ccm reiner conc. Schwefelsäure vermischt und der noch heissen Mischung in rasch auf einander folgenden Tropfen die Indigolösung aus einer Glashahnbürette zufließen gelassen, bis die Flüssigkeit eine blaugrüne Farbe angenommen hat. Aus der verbrauchten Menge Indigolösung berechnet sich leicht das vorhandene Quantum Salpetersäure, da ja 1 ccm der Lösung 0,0000583 Salpetersäure (NHO^3) oder 0,0000514 Salpetersäureanhydrid (N^2O^5) entspricht. Bei der Titration ist Sorge zu tragen, dass ein momentaner Ueberschuss der Indigolösung vermieden wird, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden. Bei Wässern, die sehr arm an Salpetersäure sind, muss man die Indigolösung sehr langsam zufließen lassen; an Salpetersäure reiche Wässer werden zweckmässig mit destillirtem Wasser so weit verdünnt, dass auf 5 ccm des verdünnten Wassers annähernd 5 ccm Indigolösung verbraucht werden, weil sonst in Folge der grösseren Menge der zuzuführenden Indigolösung eine Temperaturerniedrigung der Mischung eintritt, welche, wenn nicht das Ende der Reaction durch Erwärmen beschleunigt wird, einen zu geringen Verbrauch an Indigolösung gegenüber der vorhandenen Menge Salpetersäure veranlasst. Auch ist bei an Salpetersäure reichen Wässern in Folge der stark gelben Färbung der Uebergang in Grün nicht sehr deutlich zu erkennen. — In jedem Falle muss die Bestimmung der Salpetersäure mittelst Indigo mehrmals wiederholt werden, um sich von der Uebereinstimmung der gewonnenen Resultate zu überzeugen.

Die Methode der Bestimmung von Salpetersäure ist in der Regel genau genug, da es für die Beurtheilung eines Wassers gleichgültig ist, ob einige Milligramm Salpetersäure mehr oder weniger gefunden werden. Handelt es sich um eine sehr genaue Feststellung des Gehaltes an Salpetersäure, so lässt sich dieser auch mittelst des von F. SCHULZE angegebenen, von F. TIEMANN modificirten Verfahrens bestimmen. Dieses beruht auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür in salzsaurer Lösung zu Stickoxydgas, dessen Messung und Gewichtsbestimmung. (Das Verfahren ist genau beschrieben in KUBEL-TIEMANN, Anleitung zur Trinkwasseruntersuchung. 2. Auflage. Vieweg, Braunschweig 1879.)

5. Auf salpetrige Säure prüft man in 100 ccm Wasser durch Zusatz von Jodzinkstärkelösung (Liquor Amyli vol.) oder noch besser von einem Körnchen Jodkalium nebst frisch bereitetem Stärkekleister und nachherigem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure. Tritt sofort oder nach einigen Minuten eine violette oder blaue Färbung ein, so ist salpetrige Säure vorhanden. Es beruht diese Reaction auf der Fähigkeit der durch Essigsäure frei gemachten salpetrigen Säure, aus Jodkalium oder Jodzink Jod frei zu machen, welches sich dann schon in geringsten Spuren durch Bildung blauer Jodstärke anzeigt: $2\text{HNO}^2 + 2\text{KJ} = \text{J}^2 + 2\text{NO} + 2\text{KOH}$. Ist eine Blaufärbung entstanden, so ist noch zu untersuchen, ob dieselbe nicht von Eisenoxydsalzen herrührt. Zu diesem Zwecke engt man eine der zur Prüfung auf salpetrige Säure verwandten gleiche Menge Wassers

auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen ein, säuert mit Salzsäure an und versetzt mit Ferrocyankaliumlösung. Ist Eisen vorhanden, was übrigens selten der Fall, so prüft man eine neue Probe des Wassers auf salpetrige Säure mittelst Metadiamidobenzol, dessen farblose Lösung salpetrige Säure enthaltenden, farblosen Flüssigkeiten eine gelbliche bis bräunliche Färbung ertheilt, indem Triamidoazobenzol entsteht: $2(C^6H^8N^2) + NO^2H = C^{12}H^{13}N^5 + 2H^2O$. Diese Reaction ist nur der salpetrigen Säure eigenthümlich und wird von Eisenoxydsalzen nicht hervorgerufen. Zur Prüfung versetzt man 100 ccm Wasser in einem Cylinder mit 1–2 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm einer frisch bereiteten Lösung (5 + 1000) von Metadiamidobenzol (Phenylendiamin, $C^6H^4(NH^2)^2$). Es entsteht je nach der vorhandenen Menge der salpetrigen Säure eine gelbe bis bräunliche Färbung.

Gefärbte Wasserproben müssen zunächst entfärbt werden, ehe sie mittelst der Metaphenylendiaminreaction auf salpetrige Säure geprüft werden können. Dieses gelingt meist in der Art, dass man dem Wasser einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Aluminium oder Alaun zusetzt, von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat mit wenig Sodaauslösung versetzt und abermals filtrirt.

Der qualitative Nachweis der salpetrigen Säure wird in der Regel genügen; soll eine quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure ausgeführt werden, so kann diese mit annähernder Genauigkeit auf colorimetrischem Wege geschehen, unter Benutzung einer sehr verdünnten, stets frisch zu bereitlebenden Lösung von reinem Natriumnitrit (durch Wechselerzeugung von reinem salpetrigsaurem Silber und Kochsalz erhalten). Man löst 0,0405 g salpetrigsaures Silber in Wasser, fällt aus der Lösung das Silber mit Kochsalz als Chlorsilber aus und verdünnt das Filtrat auf 1000 ccm, wovon jeder Cubikcentimeter 0,01 mg, d. s. 0,00001 Salpetrigsäureanhydrid (N^2O^2) enthält. Es werden nun je 100 ccm von dem zu prüfenden Wasser in einem Cylinder mit 1 ccm verdünnter Essigsäure und 2 ccm Jodzinkstärkelösung resp. mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 2 ccm Metadiamidobenzollösung versetzt und die entstehenden Färbungen verglichen mit derjenigen einer gleich grossen Menge reinen Wassers, dem je 0,2, 0,5 und 1 ccm jener Natriumnitritlösung und obige Reagentien in gleicher Menge zugesetzt sind.

Da die Färbungen erst nach einigen Minuten ihre volle Intensität erreichen, so dürfen die entstandenen Farbennüancen nicht sofort verglichen werden. Viel salpetrige Säure enthaltende Wässer sind mit gemessenen Mengen von salpetrigsäurefreiem Wasser zu verdünnen, weil die Intensität der blauen oder braunen Färbung einen Vergleich mit einer andern blauen oder braunen Nüance nicht mehr zulassen würde.

6. Die Prüfung auf Ammoniak und Ammoniakverbindungen geschieht mittelst des NESSLER'schen Reagens. Dieses, eine alkalische Lösung von Jodquecksilberkalium, erzeugt in Ammon enthaltenden Wässern gelbe bis röthlichbraune Färbungen, Trübungen oder Niederschläge in Folge der Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung $HgJNH^2 + HgO$.

Zur Darstellung des Reagens löst man 35 g Jodkalium und 13 g Quecksilberchlorid in etwa 800 ccm siedendem Wasser, setzt zu der Lösung tropfenweise eine kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung so lange, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, fügt 160 g Aetzkali und noch einige Tropfen Quecksilberchloridlösung hinzu und verdünnt nach geschehener

Auflösung zu 1 l. Die über dem nach einiger Zeit sich absetzenden Bodensatz befindliche klare Lösung wird decantirt oder durch Glaswolle oder langfaserigen Asbest filtrirt. Bei der grossen Empfindlichkeit des Reagens empfiehlt sich die Aufbewahrung in kleinen Gefässen für den laufenden Bedarf. Man muss dasselbe von Zeit zu Zeit auf seine Empfindlichkeit prüfen; 2 ccm müssen in 50 ccm Wasser, welche $\frac{1}{50}$ mg Ammoniak enthalten, sofort eine gelbbraunliche Färbung hervorrufen.

Zur qualitativen Prüfung auf Ammoniak werden 50 ccm des zu untersuchenden Wassers in einem 2—3 cm weiten Cylinder von weissem Glase mit 1—2 ccm Nessler's Reagens versetzt. Ammoniak giebt sich durch mehr oder minder intensive Gelbfärbung zu erkennen. Stark kohlen-säurehaltige Wässer sind vor dem Zusatz des Reagens mit etwas Natron-lauge zu versetzen.

Die quantitative Bestimmung geschieht auf colorimetrischem Wege. Man vergleicht die Farbennüance, welche der Zusatz einer bestimmten Menge des NESSLER'schen Reagens zu einer bestimmten Menge des zu prüfenden Wassers hervorgebracht hat, mit den Schattirungen, welche auf Zusatz derselben Menge NESSLER's Reagens zu derselben Menge genau gekannte, kleine Mengen von Ammon enthaltenden Wassers entstanden sind. Man sucht aus der Reihe der Proben von bekanntem Ammongehalte diejenige heraus, deren Färbung mit der zur Untersuchung vorliegenden Wasserprobe übereinstimmt; beide enthalten die gleichen Mengen Ammon. Soll aber eine Schätzung des Ammongehaltes aus dem Farbenunterschiede oder der Farbengleichheit zweier gleich grosser, mit denselben Mengen NESSLER's Reagens versetzten Wassermengen noch möglich sein, so dürfen die vorhandenen Ammonmengen nach oben und nach unten nicht über gewisse Grenzen hinausgehen. Diese Grenzen sind für 100 ccm Wasser 0,1 mg Ammoniak nach oben und 0,005 mg nach unten. Es muss deshalb bei einem Wasser, welches weniger als 0,005 mg Ammoniak für 100 ccm enthält, auf eine quantitative Bestimmung des Ammoniaks verzichtet und bei einem solchen, welches mehr als 0,1 mg in 100 ccm enthält, eine entsprechende Verdünnung mit ammonfreiem Wasser vorgenommen werden. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von Chlorammonium, welche 0,157 g in einem Liter destillirten ammonfreien Wassers enthält; 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,05 mg Ammoniak (NH^3). Zur Ausführung der Bestimmung werden 300 ccm des betreffenden Wassers mit 2 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung und 1 ccm Natronlauge versetzt, von dem entstehenden Niederschlage abfiltrirt, und 100 ccm des Filtrats in einem weissen Glasylinder von 3—5 cm Weite mit 1 ccm NESSLER's Reagens vermischt. Je 100 ccm ammonfreies destillirtes Wasser werden sodann in Glasylindern derselben Weite mit

| | | |
|------------------------------------|---|------------------------|
| 0,1 ccm obiger Chlorammoniumlösung | = | 0,005 mg NH^3 |
| 0,2 " " | = | 0,010 " " |
| 0,5 " " | = | 0,025 " " |
| 1,0 " " | = | 0,050 " " |
| 2,0 " " | = | 0,100 " " |

und dann mit je 1 ccm NESSLER's Reagens versetzt. Die in diesen Cylindern zu beobachtende Gelbfärbung wird dann mit der Färbung verglichen, welche in dem zu untersuchenden, ev. schon verdünnten (siehe oben) Wasser entstanden ist, und so annähernd der Gehalt desselben an Ammoniak ermittelt. Bei dem Vergleich der Färbungen stehen die Cylinder auf einem Blatte weissen Papiers.

HEHNER benutzt Cylinder, welche 110 ccm fassen, von unten nach oben in 100 ccm eingetheilt sind, vom hundertsten Theilstrich bis zum flachen Boden die gleiche Höhe von etwa 20 cm besitzen und unten seitlich mit einer durch Glashahn absperrbaren Ausflussröhre versehen sind. Man lässt bei dem Versuche aus dem Cylinder, der das zu untersuchende Wasser enthält, so viel Flüssigkeit ausfließen, bis der Inhalt mit einer anfangs lichter nancirten Vergleichsprobe gleich gefärbt erscheint. Die Menge des noch zurückgebliebenen Wassers enthält dann gleichviel Ammoniak, wie die Vergleichsprobe. Enthielten z. B. 100 ccm der letzteren 0,01 mg NH^3 und blieben von dem zu untersuchenden Wasser 60 ccm zurück, so enthalten diese 0,01 mg NH^3 oder 100 ccm Wasser $\frac{0,01 \times 100}{60} = 0,0167$ mg NH^3 .

Auf demselben Principe, dass sich der Gehalt an färbender Substanz umgekehrt wie die Länge der Flüssigkeitssäulen verhält, beruht auch der von C. H. WOLFF (Pharmac. Zeitung Nr. 76, 1879 und Dingler's Journal 236, 1880) construirte Colorimeter, der zweckmässig zur colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks und auch der salpetrigen Säure verwandt werden kann. Der Colorimeter besteht aus zwei gleichen Röhren, welche vermittelt fein geschliffener Glashähne tropfenweise ein Ausfließen in seitwärts darunter stehende Cylinder, ein genaues Ablesen des Höhenunterschiedes an seinen auf die Röhrenwandungen aufgetragenen Scalen und ein scharfes Beurtheilen der Intensitätsgleichheit der beiden Flüssigkeiten gestatten. Dieses geschieht dadurch, dass zwei spiegelnde Prismen über den Röhren, welche letztere von unten das Licht eines Spiegelglasbodens empfangen, die Bilder der Flüssigkeitssäulen zu zwei aneinandergrenzenden Hälften des durch ein Ocular betrachteten Gesichtsfeldes vereinen. Die Möglichkeit, zwei verschieden gefärbte Flüssigkeiten zu unterscheiden, wird durch diesen Apparat* in besonders hohem Grade gegeben, so dass von vielen farbigen Lösungen ein zu viel oder zu wenig abgelassener Tropfen einen merklichen Unterschied in der Intensität wahrnehmen lässt.

7. Die Bestimmung der leicht zersetzbaren organischen Substanzen geschieht auf indirektem Wege durch Ermittlung der durch dieselben bedingten Oxydirbarkeit des Wassers. Man bedient sich zweckmässig der Oxydation mittelst Kaliumpermanganats in saurer Lösung. Erforderlich sind:

$\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäurelösung (0,63 g Oxalsäure, $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, in 1 l), und eine annähernd $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung (0,32–0,34 g KMnO^4 in 1 l), welche auf die Oxalsäurelösung einzustellen ist.

10 ccm der Oxalsäurelösung werden mit etwa 100 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. + 3 Vol.) versetzt, zum Sieden erhitzt und mit der Kaliumpermanganatlösung bis zur eben beginnenden Röthung titirt. Man erfährt so den Wirkungswerth der Chamäleonlösung. Die verbrauchten Cubikcentimeter der letzteren entsprechen genau 63 mg Oxalsäure und enthalten genau 3,16 mg Kaliumpermanganat. Diese enthalten wiederum 0,3 mg zu Oxydationen verwendbaren Sauerstoffs.

Um die Oxydirbarkeit des zu prüfenden Wassers festzustellen, werden 100 ccm desselben in einem etwa 300 ccm fassenden Kölbchen mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und mit Kaliumpermanganat in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint, und die Färbung bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem man die

Flüssigkeit 10 Minuten im Sieden erhalten hat, setzt man 10 ccm der $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäure zu und titirt die dadurch farblos gewordene Flüssigkeit mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Röthung.

Man zieht von der Gesammtmenge der bei dem Versuche hinzugesetzten Cubikcentimeter Kaliumpermanganatlösung diejenige Anzahl Cubikcentimeter Kaliumpermanganatlösung ab, welche nach obiger Titerstellung von 10 ccm der zugesetzten $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäurelösung verbraucht werden, und multiplicirt die Differenz in Cubikcentimeter mit $\frac{3,16}{x}$, wenn man

die Theile übermangansaures Kalium, mit $\frac{0,8}{x}$, wenn man die Theile Sauerstoff erfahren will, welche zur Oxydation der in 100,000 Theilen Wasser vorkommenden organischen Substanzen nothwendig sind, wobei x diejenige Menge Kaliumpermanganatlösung in Cubikcentimeter bezeichnet, welche von 10 ccm $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäure in Anspruch genommen werden.

Da nach Ermittlungen von KUBEL 1 Th. Kaliumpermanganat 5 Th. organischer Substanz, wie sie sich im Cloakenwasser zu finden pflegt, entspricht, so kann man auch das Resultat der Untersuchung in der Weise zum Ausdruck bringen, dass man die bei der Multiplication des verbrauchten Kaliumpermanganats mit 5 sich ergebende Ziffer als die Menge der vorhandenen organischen Substanz bezeichnet.

8. Die Härte eines Wassers, bedingt durch die Menge der in demselben vorhandenen Kalk- und Magnesiumsalze, wird in sogenannten Härtegraden ausgedrückt, von denen deutsche und französische Grade zu unterscheiden sind. Ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Th. Calciumoxyd (CaO) in 100,000 Th. Wasser, ein französischer Härtegrad ist gleich 1 Th. Calciumcarbonat (CaCO₃) oder einer diesem äquivalenten Menge Magnesia oder Magnesiumcarbonat in gleichfalls 100,000 Th. Da sich Calcium- und Magnesiumsalze beim Zusammenbringen mit Seifenlösungen zu unlöslichen Calcium- und Magnesiumseifen umsetzen, mithin Seifenlösung beim Schütteln mit Wasser erst dann einen dichten Schaum bildet, nachdem die Calcium- und Magnesiumsalze vollständig ausgefällt sind, so kann man mit einer Seifenlösung von bekannter Concentration die Härte annähernd bestimmen. Die Ausführung der Bestimmung geschieht nach der von FAISST und KNAUSS modificirten CLARK'schen Methode, wozu man bedarf:

Baryumchloridlösung, welche 0,5223 g Chlorbaryum (BaCl₂ · 2H₂O) im Liter enthält. 100 ccm enthalten die 12 deutschen Härtegraden (12 mg CaO) entsprechende Menge Chlorbaryum.

Seifenlösung. Man löst 20 g Kaliseife in 1 Liter 56 vol. %igen Alkohols (spec. Gew. 0,922) und stellt diese Lösung gegen die Seifenlösung in folgender Weise ein:

Man giebt in ein Glas mit eingeriebenem Stöpsel von etwa 200 ccm Inhalt 100 ccm der Chlorbaryumlösung und lässt aus einer Bürette die Seifenlösung zufließen, anfangs rascher, dann langsamer. Nach jedesmaligem Zusatze wird gut umgeschüttelt und beobachtet, ob ein stehender, sich mindestens 5 Minuten unverändert haltender Schaum entsteht. Man liest die bis zu diesem Punkte verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung ab und verdünnt hiernach letztere mit Alkohol von 56 Vol. % soweit, dass 45 ccm genau 100 ccm Chlorbaryumlösung, d. s. 12 Härtegraden entsprechen.

Zu 100 ccm des zu untersuchenden Wassers lässt man nun im Schüttel-

glase so lange diese Seifenlösung fließen, bis ein stehender, 5 Minuten bleibender Schaum entsteht. Würden mehr als 45 ccm Seifenlösung verbraucht, so ist die Bestimmung zu wiederholen, nachdem man das zu untersuchende Wasser mit destillirtem Wasser entsprechend verdünnt hat. Bei an Kalk und Magnesia ärmeren Wässern unterliegt die Schaumbildung gewissen Verzögerungen. Deshalb wird die folgende, von FAISSÉ und KNAUSS entworfene Tabelle den Berechnungen zu Grunde gelegt:

| Verbrauchte Seifenlösung | Härtegrade |
|--|------------|
| 3,4 ccm | 0,5 |
| 5,4 " | 1,0 |
| 7,4 " | 1,5 |
| 9,4 " | 2,0 |
| (Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,25 Härtegraden.) | |
| 11,3 ccm | 2,5 |
| 13,2 " | 3,0 |
| 15,1 " | 3,5 |
| 17,0 " | 4,0 |
| 18,9 " | 4,5 |
| 20,8 " | 5,0 |
| (Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,26 Härtegraden.) | |
| 22,6 ccm | 5,5 |
| 24,4 " | 6,0 |
| 26,2 " | 6,5 |
| 28,0 " | 7,0 |
| 29,8 " | 6,5 |
| 31,6 " | 8,0 |
| (Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,277 Härtegraden.) | |
| 33,3 ccm | 8,5 |
| 35,0 " | 9,0 |
| 36,7 " | 9,5 |
| 38,4 " | 10,0 |
| 40,1 " | 10,5 |
| 41,8 " | 11,0 |
| (Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,294 Härtegraden.) | |
| 43,4 ccm | 11,5 |
| 45,0 " | 12,0 |
| (Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,30 Härtegraden.) | |

Zur genauen Bestimmung der Menge der die Härte bedingenden Calcium- und Magnesiumsalze ist es erforderlich, dieselben auf gewichtsanalytischem Wege quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke scheidet man aus 500—1000 ccm des Wassers zunächst das Calcium als Oxalat aus und bestimmt dann im Filtrate das Magnesium. Die Summe des Calcium- und Magnesiumoxyds soll 0,18 g pro Liter bei einem guten Trinkwasser nicht übersteigen.

9. Schwefelwasserstoff lässt sich durch den Geruch erkennen oder auch dadurch, dass man zwischen Kork und Hals der mit dem Wasser nicht vollständig gefüllten Flasche ein mit verdünnter Bleiacetatlösung getränktes Papier einklemmt. Ist Schwefelwasserstoff vorhanden, so schwärzt sich das Papier bei längerem Verweilen in der über dem Wasser befindlichen Atmosphäre.

10. Der Nachweis von Metallen, wie Blei, Kupfer, Zink geschieht in grösseren Mengen Wasser, 1—5 l, welche unter Umständen zur Trockne verdampft werden können, um den Trockenrückstand mit Säuren aufzunehmen und nach bekannten Methoden zu untersuchen.

11. Die Untersuchung der im Wasser enthaltenen Luft. Da in Zersetzung begriffene organische Substanzen den im Wasser vorhandenen Sauerstoff verbrauchen, so wird bei einem an solchem reichen Wasser auch eine Vermehrung der Kohlensäure bei Abnahme des Sauerstoffs wahrzunehmen sein. Man hat deshalb versucht, aus der Menge des vorhandenen Sauerstoffs die Brauchbarkeit eines Wassers als Trinkwasser zu bestimmen; jedoch ist die Bedeutung der Bestimmung des freien Sauerstoffs bei Trinkwasseruntersuchungen nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen noch nicht spruchreif.

12. Die Untersuchung des Wassers auf Mikroorganismen zerfällt a) in die direkte mikroskopische Prüfung des Wassers, b) in die Kultivierung der im Wasser befindlichen Keime in geeignetem Nährboden. Die direkte mikroskopische Untersuchung ist nur bei genügender Uebung mit Hilfe starker Vergrösserungen auszuführen, am zweckmässigsten, indem man den in geeigneter Weise gefärbten Verdunstungsrückstand eines Tropfens Wasser untersucht. Die Kultivierung der Keime geschieht in der Koch'schen Nährgelatine, durch deren Klarheit und Durchsichtigkeit die Möglichkeit gegeben ist, die Keime in der Form von entwickelten Colonien unseren Sinnen direkt wahrnehmbar zu machen. Speciellere Angaben über die mikroskopische Prüfung des Wassers auf Mikroorganismen finden sich in „F. HUEPPE, Methoden der Bacterienforschung“, „A. HILGER, Vereinbarungen über die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln“, ferner in der Pharm. Centralhalle XXIV, S. 401 und im Archiv d. Pharm. (3) XXIII, p. 69.

Uebrigens kann die bacteriologische Untersuchung nur in einem Falle ein unumstössliches Urtheil über die Schädlichkeit eines Trinkwassers abgeben, nämlich dann, wenn es ihr gelingt, pathogene Organismen nachzuweisen; in allen andern Fällen kann dieselbe nicht für sich allein, sondern nur im Vereine mit der chemischen Untersuchung zu einem Urtheil über die Brauchbarkeit eines Wassers als Genussmittel uns verhelfen.

182. Aqua destillata.

Aqua destillata simplex Austr., Hung., *Eau distillée* Gall.,
destillirtes Wasser.

$H^2O = 18$ oder $HO = 9$.

Möglichst reines Wasser, nach der Suec. am liebsten Regenwasser (welches aber zu diesem Zweck mit besonderer Sorgfalt gesammelt sein muss), wird in einem sorgfältig gereinigten, geruchfreien Destillirapparat zum Kochen gebracht und darin ohne Unterbrechung und ohne Nachfüllen von frischem Wasser unterhalten, bis etwa $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ der ganzen Menge übergegangen sind. Ist man der Reinheit und Geruchlosigkeit des Apparates nicht völlig sicher, so lässt man den Dampf bis zu Erreichung dieses Punktes unter mässiger Spannung unverdichtet hindurchgehen. Das Destillat wird als rein nicht früher aufgefangen, als bis es auf Bleizuckerlösung, Kalkwasser, Silbernitrat und Quecksilberchlorid nicht mehr trübend wirkt. Wenn man, um die Destillation fortsetzen zu können, frisches Wasser nachfüllen muss, so muss dasselbe

entweder unmittelbar zuvor gut ausgekocht sein, oder man muss die ersten Antheile des neuen Destillates wiederum beseitigen, bis das Product den obigen Forderungen entspricht.

Nicht immer liefert das zu Gebot stehende natürliche Wasser durch blosser Destillation ein genügend reines Product. Hauptsächlich sind es Ammoniak, Kohlensäure, Nitrite und organische Substanzen verschiedenster Art, welche bei verhältnissmässig reichlicher Menge den Gebrauch chemischer Agentien zu ihrer Beseitigung zweckmässig erscheinen lassen. So bindet man Ammoniak durch einen kleinen Zusatz von Alaun ($\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{1500}$, Dan., Norv., Suec.) oder Aluminiumsulfat ($\frac{1}{10000}$, Gall.), die beide in sehr geringem Ueberschuss anzuwenden sind; Kohlensäure wird durch Aetzkalk gebunden, der zugleich die Ammoniakverbindungen zerlegt und die rasche Austreibung des freigemachten Ammoniaks bewirkt; Nitrite oxydirt man, Organismen zerstört man durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche man nach und nach in kleinen Mengen zusetzt, bis die dadurch hervorgebrachte Färbung binnen 20—30 Minuten nicht mehr verschwindet; die Neerl. setzt dem so vorbereiteten Wasser dann noch Alaunlösung in geringer Menge und bis zu ganz schwach saurer Reaction zu, lässt in der Ruhe absetzen und unterwirft nur die klare Flüssigkeit der Destillation. Ein durch Organismen augenscheinlich gefärbtes oder substantiell verunreinigtes Wasser sollte nie ohne vorherige Behandlung mit Kaliumpermanganat und Filtration (durch Kohle und Sand) zur Destillation benutzt werden, da es sonst nur schwierig völlig geruchfrei, auch gegen Ende leicht brenzlich wird.

Die mannichfachste Veranlassung zur Gewinnung eines sehr unreinen destillirten Wassers als Nebenproduct geben die sog. Dampfapparate und Decoctorien, welche mit einer Kühlvorrichtung zur Verdichtung der überschüssigen Dämpfe verbunden sind, wie bei Fig. 10 und 11, S. 20, ohne dass der eigentliche Wasserbehälter, wie bei Fig. 12 und 13, S. 21 gegen allerhand zufällige Verunreinigungen geschützt ist. Solche Nebenproducte sind gewöhnlich nur frei von schwerflüchtigen Bestandtheilen, enthalten aber die flüchtigen Verunreinigungen des verwendeten Wassers oft in wesentlich erhöhtem Grade, neigen daher auch sehr zur Flocken- und Schleimbildung, geben ihre Unreinheit nicht selten schon sinnlich zu erkennen und sind zur arzneilichen Verwendung durchaus ungeeignet. Im Laboratorium können sie zu Präparaten verwendet werden, welche ein von festen Bestandtheilen freies Wasser, aber nicht die völlige Abwesenheit von Ammoniak, Kohlensäure, Riechstoffen und sonstigen flüchtigen Verunreinigungen fordern. Auch hier benutzt man solches Wasser am besten nur dann, wenn es erhitzt oder wieder verdampft werden kann. — Dagegen gewinnt man unter sonst gleichen Umständen mit grösster Leichtigkeit ein sehr reines Destillat aus dem Dampfentwickler (S. 22), wenn derselbe mit einem ausschliesslich zur Verdichtung der überschüssigen Dämpfe bestimmten Kühlapparat verbunden ist.

Ein besonders reines destillirtes Wasser, das man auch als **Aqua purissima** oder kaum zutreffend als **Aqua bisdestillata** bezeichnet, ist zur Anfertigung subcutaner Injectionen erforderlich. Man kann es, falls das natürliche Wasser Organismen und Nitrite oder Ammoniak enthält, nach der oben (S. 402) angegebenen Methode der Neerl. darstellen; falls aber das Destillat sich erfahrungsmässig chlorhaltig zeigt, weil das Wasser durch Calcium- und Magnesiumchlorid verunreinigt ist, diese Salze durch einen geringen Ueberschuss von kaustischem und kohlen-saurem Natron

zerlegen und erst nach der Beseitigung des Niederschlages die Destillation vornehmen. Von vielleicht noch grösserer Wichtigkeit ist es, das zur Darstellung solcher Mittel bestimmte Wasser erst unmittelbar vor der Verwendung für sich aufzukochen und, falls es danach nicht völlig klar sein sollte, es durch ein zuvor mit demselben kochenden Wasser gut auszuwaschendes Papierfilter zu filtriren.

Das destillirte Wasser muss vollkommen klar, farb-, geruch- und geschmacklos sein, beim Verdampfen einer etwas grösseren Menge (20 g Austr., Hung., Rom.) keinerlei Rückstand lassen und sich gegen Lackmuspapier, Quecksilberchlorid, Silber- und Baryumnitrat, Oxalsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium vollkommen indifferent verhalten. Freie Kohlensäure kann wohl kaum absolut ausgeschlossen werden; jedenfalls darf ihre Menge nur sehr gering sein, so dass zwar auf tropfenweisen Zusatz von Bleiessig noch eine schwache, aber beim Vermischen mit dem doppelten Volum Kalkwasser (Fenn., Germ.) keine Trübung entsteht. Mit Recht fordert die U. S. auch die Abwesenheit organischer Stoffe, zu deren Nachweis 100 ccm Wasser mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure von 1,067 zum Kochen erhitzt, darauf durch schwache Kaliumpermanganatlösung deutlich rosenroth gefärbt und 5 Minuten lang gekocht werden sollen, wobei die Färbung nicht völlig zerstört werden darf, auch nicht während der nachfolgenden 10 Stunden, wenn die Flüssigkeit während dieser Zeit unter gutem Verschluss gehalten wird.

Aufbewahrung der grösseren Vorräthe in sorgfältig verschlossenen Gefässen von Glas, Porzellan oder gut gebranntem Thon, im Kühlen, an einem vor sauren und ammoniakalischen Ausdünstungen geschützten Orte. Höchst zweckmässig erweisen sich dazu grosse Flaschen von sog. Steingutmasse, die einige Centimeter über dem Boden mit einer Tubulatur und einem Hahn von Steingut oder Hartgummi versehen sind, aus welchem das Wasser, ohne die Flasche zu bewegen, in die Standgefässe der Officin vollständig klar abgezogen werden kann. Den Hahn selbst kann man gegen Verstäubung und sonstige Verunreinigungen durch eine Kappe schützen; die Oeffnung der Flasche schliesst man fest mittelst eines durchbohrten Korkes, der in seiner Bohrung ein mit einer zolllangen Schicht Baumwolle locker verschlossenes Glasrohr trägt.

183. Aqua Florum Aurantii.

Agua de azahar Hisp., *Eau distillée de fleur d'oranger* Gall.,
Orangenblüthenwasser.

Wird durch Destillation der frischen Orangenblüthen mit Wasser gewonnen, und zwar verwendet auf 10 Th. Destillat 2 Th. Blüthen die Graec., 3 die Neerl., 3,5 die Belg., 4 die U. S., 5 die Gall., 8 nach zweitägiger Maceration die Hisp. Die Gall. und U. S. destilliren mit Hilfe von Dampf. Die übrigen Phkk. führen die Handelswaare, welche sie z. Th. als **Aqua triplex** oder **quadruplex** bezeichnen; doch schreibt nur noch die Russ. die Verdünnung derselben beim Gebrauch, und zwar mit gleich viel Wasser vor.

Das Wasser ist klar oder schwach opalisirend, farblos oder, wie die Brit. ausdrücklich gestattet, schwach grünlich gelb; es muss einen starken und sehr angenehmen Geruch nach Orangenblüthen zeigen, nach der Brit. bitter schmecken, darf nicht schleimig sein, Silber- und Barytsalze nach Zusatz von ein wenig Salpetersäure nicht verändern (Helv.), und muss sich namentlich gegen Schwefelwasserstoff indifferent verhalten; wenn es

letzterer Bedingung nicht entspricht, ist es nach der Helv. zu rectificiren, nach der Austr. zu verwerfen. Es reagirt gewöhnlich schwach sauer und wird neutrales Verhalten von keiner Phkk. mehr gefordert.

Aufbewahrung: vor Lichtzutritt geschützt (Fenn., Germ.).

184. Aqua Foeniculi.

Aqua de hinojo Hisp., *Aqua Feniculi* Russ., *Eau distillée de fenouil* Gall., Fenchelwasser.

1 Th. *Fructus Foeniculi cont.* giebt 4 (Gall.), 6 (Hisp.), 6²/₃ (Hung.), 8 (Graec.), 10 (Brit., Dan., Neerl., Suec.), 20 (Austr., Helv., Norv., Rom.), 30 Th. Destillat (Fenn., Germ.). Ganz unnöthigerweise lassen die Austr., Hung. und Rom. zuvor 12, die Hisp. 24 Stunden lang maceriren. Bei der Destillation darf nicht zu stark gekühlt werden.

Das Wasser soll ein wenig trübe sein (Fenn., Germ.); richtiger wohl kann man es schwach opalisirend nennen, wobei es einen deutlich bläulichen Schein zeigt. Ist es bei der Destillation zu stark gekühlt oder in der Folge zu kalt (unterhalb + 10°) aufbewahrt worden, so ist es vollkommen klar und farblos, aber zugleich von schwachem Geruch und Geschmack.

Die Belg., Russ. und U. S. führen nur eine wässrige Lösung von *Oleum Foeniculi*, welche ebenso wie das Aniswasser (Nr. 170) derselben Phkk. herzustellen ist. Als *Aqua Foeniculi extemporanea* verwendet die Fenn. milit. eine Lösung von 2 Tropfen Fenchelöl in 100 g Wasser.

185. Aqua foetida antihysterica.

Dieses nur noch selten gebräuchliche Wasser wird, da ihm die Germ. I. und die Gall. von 1866 mit Unrecht das Synonym „*Aqua Asae foetidae composita*“ beilegen, bisweilen mit diesem verwechselt. Deshalb mögen zur Uebersicht die Vorschriften für beide hier zusammengestellt werden:

| | Aqua Asae foetida comp. | | Aqua foetida antihysterica | | |
|------------------------|-------------------------|------------|----------------------------|--------------|--------------|
| | Belg. I. | Bor. VI. | Gall. v. 1866 | Germ. I. | Graec. |
| Asa foetida | 1 | 1 | 12 | 12 | 12 |
| Castoreum Canad. . . | — | — | 1 | 1 | 8 |
| Flores Chamomillae . . | — | — | — | — | 8 |
| Fl. Chamom. Roman. . | — | — | 8 | 8 | — |
| Folia Menthae pip. . . | — | — | 12 | 12 | 12 |
| Fructus Coriandri . . | — | — | — | — | 8 |
| Galbanum | — | — | 8 | 8 | 8 |
| Herba Serpylli | — | — | 8 | 8 | 8 |
| Myrrha | — | — | 6 | 6 | 6 |
| Radix Angelicae . . . | 1 | 1 | 4 | 4 | 4 |
| Valerianae | — | — | 16 | 16 | 16 |
| Rhizoma Calami | 1 | 1 | — | — | — |
| Zedoariae | — | — | 16 | 16 | 16 |
| Spiritus | 1 v. 0,837 | 1 v. 0,834 | 144 v. 0,838 | 150 v. 0,892 | 144 v. 0,840 |
| Aqua communis | q. s. | q. s. | q. s. | 300 | q. s. |
| | 15,384 | 16,667 | 288 | 300 | 288 |

Die zerkleinerten Species werden in der Retorte mit Spiritus und Wasser übergossen, 24 Stunden macerirt, dann bei gelindem Feuer aus

dem Sandbade in eine gut zu kühlende Vorlage destillirt, an welcher man das vorschriftsmässige Quantum zuvor nach S. 74 markirt hat.

Aqua Asae foetidae composita ist eine trübe, stark und vorwiegend nach Asa foetida riechende Flüssigkeit, aus der sich ein Theil des ätherischen Oeles in grossen Tropfen auszuschneiden pflegt.

Aqua foetida antihysterica ist trübe, im frischen Zustande fast milchig trübe, enthält reichliches ungelöstes Oel, zeigt nach der Gall. und Graec. ein spec. Gewicht von etwa 0,935, nach der Germ. I. von etwa 0,960, riecht und schmeckt sehr stark und kräftig, ohne dass die Asa foetida den zahlreichen übrigen Stoffen gegenüber so entschieden vorwaltet, wie bei dem anderen Destillat.

186. Aqua Kreosoti.

Aqua Creasoti U. S., *Solucion de creosota* Hisp., Kreosotwasser.

Eine trübe, unfiltrirte Lösung von **1 Th. Kreosot** in **100 Th. Wasser** (Germ. I., Helv.), ein wenig ungelöstes Kreosot enthaltend; oder eine mittelst Filtration durch zuvor befeuchtetes Papier geklärte, von überschüssigem Kreosot freie Lösung von **1 Th. Kreosot** in **99 (U. S.), 100 (Austr., Hung.), 172,5 Th. Wasser** (Hisp.); letztere Menge reicht zur vollständigen Lösung des Kreosots reichlich aus. Die Lösung muss unter sehr kräftigem Schütteln, und soll nach der Austr. und Hung. nur *ex tempore* erfolgen.

187. Aqua Laurocerasi.

Agua de laurel cerezo Hisp., *Eau distillée de laurier-cerise* Gall., Kirschlorbeerwasser.

Frische Kirschlorbeerblätter werden in einem steinernen Mörser zerstoßen, mit der 3—4fachen Menge Wasser, dem die Germ. I. und Graec. noch etwas Spiritus zusetzen, angerührt und, nach nur noch von der Belg. angeordneter 12stündiger Maceration, nach den übrigen Phkk. ohne dieselbe, bei gelindem Feuer oder mittelst Dampf der Destillation unterworfen, bis das Destillat die vorschriftsmässige Menge oder Stärke erreicht hat. Darnach wird es mit dem überschüssigen ätherischen Oel wiederholt tüchtig durchgeschüttelt, um es damit möglichst zu sättigen, nach der Brit., Gall. und Hisp. filtrirt, auf seinen Blausäuregehalt geprüft und nöthigenfalls durch Verdünnung mit Wasser oder auch nach der Brit. durch Zusatz von Blausäure auf die vorschriftsmässige Stärke gebracht. Die Vorschriften der Phkk. ergeben folgende Verhältnisse:

| | Fol. Laurocerasi | Wasser | Spiritus | Destillat | 1000 Th. enthalten Blausäure |
|----------------------|------------------|--------|--------------|-----------|---|
| Belg., Gall. | 12 | 48 | — | 18 | 0,5 Th. |
| Brit. | 12 | 37,5 | — | 12 | 1 " |
| Germ. I. | 12 | 36 | 1 v. 0,832 | 10 | 1 " |
| Graec. | 12 | 36 | 1,5 v. 0,840 | 18 | 1,3 " |
| Helv. | 12 | 36 | — | 12 | 1 " |
| Hisp. | 12 | 36 | — | 12 | etwas über 0,833 Th. nebst etwa 3,3 Th. ätherischem Oel |
| Neerl. | 12 | q. s. | — | 10 | 0,839 Th. |

Die Austr., Hung. und Rom. verlangen ein etwas trübes, gegen Schwefelwasserstoff indifferentes Präparat, welches in 1000 Th. 0,6 Th. Blausäure enthält; nach der Helv. soll das Wasser klar, nach der Germ. I. klar oder fast klar, nach der Graec. im frischen Zustande milchig sein, sich aber mit der Zeit klären; meist zeigt es deutliche Opalisirung. Geruch und Geschmack dem des Bittermandelwassers ähnlich, aber keineswegs gleich.

Die quantitative Prüfung auf den Blausäuregehalt findet wie bei Aqua Amygdalarum amararum (S. 383/4) statt. Anders verfährt die Gall.: sie mischt 100 ccm des Wassers mit etwa 10 ccm Ammoniak von 0,925 und fügt unter Umrühren soviel von einer Kupfersulfatlösung, die im Liter 23,09 g krystallisirtes Salz enthält, hinzu, bis eine bleibende, blauviolette Färbung eintritt; 1 ccm der hierzu verbrauchten Kupferlösung zeigt 0,001 g Blausäure an, indem das Cyan zur Hälfte in farblose Kupfercyanürlösung, zur Hälfte in Harnstoff übergeht.

Anstatt des Kirschchlorbeerwassers darf nach der Graec. und soll nach der Germ. Bittermandelwasser dispensirt werden, welche zwangsweise Substitution für viele an den Gebrauch des ersteren gewöhnte Personen unangenehm und für den internationalen Verkehr um so ungeeigneter ist, als mehrere Phkk. (Belg., Brit., Gall.) nur das Kirschchlorbeerwasser, das Bittermandelwasser aber gar nicht führen.

Maximale Einzelgabe: 1,5 oder 40 Tropfen (Austr., Hung.), 2,0 (Belg., Helv.), 6,0 (Neerl.); maximale Tagesgabe: 5,0 (Austr., Hung.), 8,0 (Belg.), 10,0 (Helv.), 20,0 (Neerl.); alles unter Berücksichtigung des von den einzelnen Phkk. vorgeschriebenen Blausäuregehaltes.

Aufbewahrung: vorsichtig; zweckmässig in kleinen, vollgefüllten, fest verschlossenen Flaschen im Kühlen und Dunkeln.

188. Aqua Magnesia effervescens.

Aqua Magnesia aërata Belg., *Eau magnésienne* Gall., Liqueur Magnesii Carbonatis Brit., Solutio Sulphatis magnesici carbonica Suec., kohlensaures Magnesiawasser.

Die Lösung von 1 Th. Magnesium sulfuricum in etwa 5 Th. Wasser wird kochendheiss durch eine ebensolche Lösung von nahezu gleichviel (Belg.), von 1,25 Th. (Brit.), von 1,32 Th. Natrium carbonicum (Gall.), also in jedem Fall durch einen reichlichen Ueberschuss des letzteren Salzes gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, noch feucht in reinem Wasser vertheilt und in einem Mineralwasserapparat unter einigen Atmosphären Druck durch Kohlensäure zur Lösung gebracht. Die Lösung erfolgt selten so vollständig, dass sie ganz klar würde; sie ist daher nach der Brit. und Gall. nach Ablauf von 24 Stunden oder mehr (während deren man sie durch öfteres Umrühren zu vervollständigen suchen muss) zu filtriren, das Filtrat nochmals mit Kohlensäure zu imprägniren und danach auf Flaschen zu ziehen. 10 Th. krystallisirtes Magnesiumsulfat, $MgSO^4 + 7 H^2O$, geben nach der Belg. 161,3, nach der Brit. gegen 105—110, nach der Gall. gegen 32—34 Th. kohlensaures Magnesiawasser, dessen Gehalt an Magnesia, MgO, nach der Belg. fast genau 1% beträgt, während in Rücksicht auf den ungelöst bleibenden Antheil die Brit. den Gehalt auf etwa 0,914% (ungefähr 4 Grains pro Fluidunze), die Gall. auf 4,8—5% setzt. Das Endproduct soll nach der Brit. klar sein, beim Oeffnen der Flaschen aufbrausen, nicht

bitter schmecken und beim Abdampfen einen Rückstand geben, der nach dem Glühen in Wasser unlöslich ist.

Die Suec. sättigt eine Lösung von Magnesiumsulfat in 5 Th. reinem Quellwasser mit Kohlensäure, anscheinend nur durch Schütteln bei gewöhnlichem Druck und etwas erniedrigter Temperatur.

189. Aqua Melissa.

Aqua de melisa Hisp., *Eau distillée de mélisse* Gall., Melissenwasser.

1 Th. **Folia Melissa** giebt 5 (Austr., Hung.), 10 (Germ. I., Graec., Helv.) Th. Destillat.

1 Th. der frischen blühenden Spitzen giebt nach der Gall., 1 Th. der frischen Blätter und Spitzen nach der Hisp. 1 Th. Destillat.

Das Wasser ist klar und farblos, von mildem und angenehmem Geruch, scheidet auch bei grösserer Concentration kein ätherisches Oel ab, nimmt mit der Zeit eine schwach saure Reaction an und ist unter gewöhnlichen Umständen kaum ein Jahr lang haltbar, wie die Herstellung aus der frischen Pflanze, die man nicht zu jeder Jahreszeit haben kann, im Grunde voraussetzt. Wesentlich besser hält sich ein concentrirtes Destillat mit einem Alkoholgehalt von wenigstens 20%.

Die Russ. löst 1 Th. **Oleum Melissa** in 3000 Th. lauwarmem Wasser; die Belg. mischt bei Bedarf die Lösung von 0,3 Th. **Oleum Melissa** in 2,7 Th. **Spiritus** von 92° mit 1000 Th. Wasser.

190. Aqua Menthae crispae.

Krauseminzwasser.

1 Th. **Folia Menthae crispae** giebt 5 (Hung.), 6²/₃ (Neerl.), 7 (Suec.), 10 (Dan., Germ., Graec.) Th. Destillat. Auch bei diesem letzteren Verhältniss ist das Destillat noch etwas trübe und enthält überschüssiges ätherisches Oel.

Die Russ. und Belg. stellen das Wasser ebenso wie bei Aqua Melissa (Nr. 189) aus dem ätherischen Oel dar.

191. Aqua Menthae piperitae.

Aqua Menthae Belg., *Eau distillée de menthe poivrée* Gall., Pfefferminzwasser.

1 Th. **Folia Menthae piperitae** giebt 5 (Austr., Hung.), 6²/₃ (Neerl.), 7 (Suec.), 10 (Dan., Fenn., Germ., Graec., Helv., Norv.) Th. Destillat, welches auch bei diesem letzteren Verhältniss noch etwas trübe ist und ungelöstes ätherisches Oel abscheidet.

Aus 1 Th. der frischen blühenden Spitzen gewinnen 1 Th. Destillat die Gall. und die Hisp.

Die Russ. löst 1 Th. **Oleum Menthae piperitae Anglicum** in 2000 Th. lauwarmem Wasser; die Belg. mischt *ex tempore* die Lösung von 0,3 Th. Oel in 2,7 Spiritus mit 1000 Th. Wasser, wie bei Nr. 170.

Die U. S. löst, wie bei Nr. 160, 1 Th. auf Baumwolle getropftes Oel in 500 Th. Wasser. Die Brit. destillirt 1,5 Fluidrachmen englisches Pfefferminzöl mit 240 Fluidunzen Wasser, bis 160 Fluidunzen übergegangen sind, so dass 1 Th. Oel etwa 950 Th. Destillat liefert.

Aqua Menthae piperitae extemporanea der Ph. Fenn. milit. ist eine Lösung von 2 Tropfen Pfefferminzöl in 100 g Wasser.

192. Aqua Menthae piperitae spirituosa.

Spirituöses Pfefferminzwasser.

1 Th. Folia Menthae piperitae, 1 Th. Spiritus von 0,892 und **10 Th. Wasser** geben nach der Germ. I. **5 Th. Destillat**, welches anfangs trübe, später klar ist; die Helv. destillirt von **1 Th. Folia Menthae piperitae, 2 Th. Spiritus** von 0,832 und **20 Th. Wasser 10 Th. ab**. Die Russ. löst **1 Th. Oleum Menthae piperitae Anglicum** in **144 Th. Spiritus** von 0,888 und **432 Th. Wasser**.

193. Aqua Opii.

Opiumwasser.

1 Th. Opium wird, grobgepulvert (Germ. I., Russ.) oder in dünnen, bei gelinder Wärme ausgetrockneten Scheiben, in einer Glasretorte mit **10 (12 Graec.) Th. Wasser** übergossen und davon **5 (6 Graec.) Th. abdestillirt**. Wenn man, wie hier meistens der Fall, die Destillation im Sandbade bewirkt, muss man den oberen, von Flüssigkeit freien Theil der Retorte vor Ueberhitzung schützen, weil sich beim Kochen oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ungelöste Opiumantheile an das Glas festzusetzen pflegen und, daselbst der trocknen Hitze ausgesetzt, leicht zur Bildung von Empyreuma Anlass geben können.

Gut vorbereitetes Opiumwasser besitzt einen kräftigen und charakteristischen Opiumgeruch, der von der Germ. I., Helv. und Russ. mit Unrecht als schwach oder unbedeutend bezeichnet wird; dagegen macht ein scharfer, brenzlicher Geruch das Präparat verwerflich.

194. Aqua Petroselini.

Petersilienwasser.

1 Th. Fructus Petroselini cont. giebt **5 (Fenn., Suec.), 8 (Graec.), 10 (Dan.), 20 (Germ. I., Helv.), 30 Th. Destillat** nach dem Anhang der preussischen Arzneitaxe. Starke Abkühlung der Dämpfe sowie des fertigen Destillats ist zu vermeiden.

Dasselbe ist, frisch bereitet, auch in den verdünnten Sorten, fast milchig trübe und klärt sich nur langsam; mit der Zeit wird es unter Abscheidung von Petersiliencampher in nadelförmigen Krystallen wasserhell, aber zugleich fast geruchlos und ist dann nicht mehr zu dispensiren.

Die Russ. löst **1 Th. Oleum Petroselini** in **1500 Th. lauwarmem Wasser**.

195. Aqua phagedaenica.

Agua fagedénica Hisp., *Eau phagédénique* Gall., *Lotio Hydrargyri flava* Brit., Phagedänisches Wasser, Altschadenwasser.

Hydrargyrum bichloratum wird zu einem sehr feinen Pulver zerrieben, besser nach der Gall. und Russ. in Wasser gelöst und mit Kalkwasser (welches nur die Neerl. nicht im Ueberschuss verwendet) versetzt, wodurch eine trübe, pomeranzengelbe (bei überschüssigem Queck-

silbersublimat mehr rothbraune) Flüssigkeit entsteht, die in der Ruhe unter Bildung eines ebenso gefärbten, anfangs sehr leicht, später minder leicht suspendirbaren Niederschlages langsam klar und farblos wird. Am besten wird das Mittel bei jedesmaliger Verordnung frisch bereitet (Dan., Germ. I., Helv., Hisp., Russ.); das etwa vorräthige ist bei der Dispensation, wie auch unmittelbar vor dem Gebrauch immer gut umzuschütteln. Senkt sich der Niederschlag darin rasch, d. h. schon binnen wenig Minuten, vollständig zu Boden; so ist das Ganze zu verwerfen. Die klare Flüssigkeit muss (mit Ausnahme des Präparates der Neerl.) deutlich alkalisch reagiren, da zur Zersetzung von 1 Th. Quecksilberchlorid 160—165 Th. gesättigtes Kalkwasser ausreichen. Die Vorschriften der Phkk. sind folgende:

| | Hydrargyr. bichlorat. | Aqua destillata | Aqua Calcariae |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|
| Neerl. | 1 | — | 144 |
| Graec. | 1 | — | 240 |
| Brit. | 1 | — | 243 |
| Dan. | 1 | — | 249 |
| Russ. | 1 | 20 | 280 |
| Germ. I., Helv. | 1 | — | 300 |
| Gall. | 1 | 25 | 300 |
| Gall. für Veterinär-Gebrauch . . . | 1 | — | 312,5 |

Die Hisp. reibt bei Bedarf 1 Th. *Hydrargyrum bichloratum* mit 4 Th. *Kalium carbonicum* in einem gläsernen Mörser zusammen und setzt nach und nach 345 Th. *Aqua destillata* hinzu.

Aufbewahrung: so weit als überhaupt statthaft, mit Vorsicht und im Dunkeln.

196. Aqua phagedaenica nigra.

Aqua mercurialis nigra Dan., *Lotio Hydrargyri nigra* Brit.,
Aqua nigra, schwarzes Wasser.

1 Th. *Hydrargyrum chloratum mite* (*praecipitatum* Dan.), zu dessen vollständiger Zersetzung 92—95 Th. gesättigtes Kalkwasser erforderlich sind, wird mit 60 (Germ. I., Helv., Russ.), 146 (Brit.), 240 (Graec.) 249 (Dan.) Th. *Aqua Calcariae* verrieben oder durchgeschüttelt. Da die unlösliche Quecksilberverbindung sich selbst aus glisirten Mörsern und Schalen schwierig vollständig herauspülen lässt und bei ihrem hohen spec. Gew. sich aus der Flüssigkeit so rasch absetzt, dass eine irgend gleichmässige Theilung des fertigen Mittels durch Ausgiessen auch bei gleichzeitigem Schütteln oder Umrühren nicht gelingt, sollte nicht allein, wie die Dan., Germ. I., Helv. und Russ. vorschreiben, die Anfertigung nur *ex tempore*, sondern auch unter Vermeidung jedes Zwischengefässes sogleich in der zur Dispensation bestimmten Flasche erfolgen. Zu diesem Zweck füllt man die tarirte Flasche zur Hälfte mit Kalkwasser, fügt das feinpulverige Colomel trocken hinzu, schüttelt einige Minuten lang sehr kräftig durch, bis der Bodensatz völlig gleichfarbig, pulvrig und von helleren Klümpchen frei erscheint, und setzt nun erst den Rest des Kalkwassers zu, wodurch in allen Fällen der Bodensatz vollkommen schwarz werden muss.

197. Aqua Picis.

Aqua de brea Hisp., *Apa de Pecura* Rom., *Aqua Pyrolei Pini* Norv.,
Eau de goudron Gall., *Infusum Pyrolei Pini* Suec., Theerwasser.

Ein in höchst mannichfaltiger Weise und mit einem sehr verschiedenen Gehalt an löslichen Theerbestandtheilen hergestelltes Mittel. So verwenden auf **1 Th.** Nadelholz-, Buchen- (Neerl.), Birkentheer (Russ.) **10 Th.** Wasser die Germ., Norv. und Suec., **20 Th.** die Helv. und Neerl., **25 Th.** die Hisp., **200 Th.** die Gall., und auf einem Umwege unter Mitwirkung von Natriumcarbonat etwa **133 Th.** die Belg., **1000 Th.** die Rom. Die Russ. giesst den ersten wässrigen Auszug des Theers weg und macht dadurch das eigentliche Lösungsverhältniss unbestimmbar. — Ausserdem sollen die Auszüge bald kalt, bald warm, bald in der Siedehitze, unter künstlicher Vertheilung des Theers oder ohne eine solche und in Zeitabschnitten hergestellt werden, die von 5 Minuten bis zu 10 Tagen schwanken; die Producte müssen also ein höchst verschiedenes Verhalten zeigen und dürfen stets nur nach der Landespharmakopöe angefertigt und ihr entsprechend dispensirt werden.

Auf kaltem Wege verfahren die Gall., Germ., Hisp. und Russ. Die Hisp. macerirt den Theer 10 Tage lang unter häufigem Schütteln mit **25 Th. Aqua communis**; die Germ. mischt ihn mit **3 Th.** ausgewaschenem und wieder getrocknetem Bimssteinpulver (gestattet auch das Vorräthighalten dieser Mischung, von welcher dann 4 Th. auf 10 Th. Wasser zu nehmen sind), setzt **10 Th. Aqua destillata** hinzu und schüttelt 5 Minuten lang; die Gall. durchmengt **1 Th.** Theer mit **3 Th.** Sägespänen und schüttelt während 24 Stunden öfter mit **200 Th. Aqua destillata** durch; die Russ. schüttelt den Theer mit **10 Th. Aqua communis** kräftig durch, giesst die wässrige Lösung weg und macerirt den Rückstand 8 Tage lang mit weiteren **30 Th. Aqua communis**. Dann wird in allen Fällen die Lösung abfiltrirt, am besten durch zuvor befeuchtetes Papier. Das Theerwasser der Germ., welches bei jedesmaligem Bedarf frisch zu bereiten oder doch nur für kurze Zeit vorräthig zu halten ist, soll klar, gelblich bis bräunlichgelb, vom Geruch und Geschmack des Theers sein. Die Reaction ist nach der Gall., auch bei der starken Verdünnung derselben, schwach sauer. — Dunkel, braun gefärbtes Theerwasser oder solches, welches schwärzliche Ausscheidungen oder einen Bodensatz gebildet hat, ist unter allen Umständen zu verwerfen.

Unter Mitwirkung von Wärme, welche jedoch die Zerstörung des vorhandenen Brenzcatechins begünstigt, findet die Darstellung nach der Helv., Neerl., Norv. und Suec. statt. Die Helv. setzt, wohl nur der Verflüssigung wegen, dem Theer erst **5 Th.** heisses, dann noch **15 Th.** kaltes destillirtes Wasser zu und macerirt damit unter öfterem Schütteln 3 Tage lang; die Neerl. übergiesst ihn mit **20 Th.** warmen, gemeinen Wassers und verfährt dann weiter wie die Helv.; die Norv. und Suec. setzen dem in einer Flasche enthaltenen Theer **10 Th.** heisses, destillirtes Wasser zu, verschliessen die Flasche und schütteln bis zum Erkalten. Dann wird wie oben filtrirt.

Die Belg. und Rom. führen eine concentrirte Theerlösung (Nr. 198), von welcher die Belg. **3 Th.** mit **97 Th.**, die Rom. **1 Th.** mit **24 Th.** destillirtem Wasser verdünnt, um das gewöhnliche Theerwasser herzustellen.

Aufbewahrung: in gut verschlossenen Flaschen, für nicht lange Zeit, im Dunkeln.

198. Aqua Picis concentrata.

Licoure de pice concentrata Rom., concentrirtes Theerwasser.

Die Belg. bringt **250 Th. Pix Norvegica** mit **15 Th. Natrium bicarbonicum** und **1000 Th. Aqua** in einen Kolben oder eine Retorte, die mit Rückflusskühler versehen sind, so dass die während 3stündiger Erhitzung im Sandbade unter öfterem Umschütteln entstehenden flüchtigen Producte in das erhitzte Gemenge zurückfliessen. Nach vollständigem Erkalten wird dekantirt und filtrirt.

Aehnlich verfährt die Rom. unter Verwendung von **1000 Th. Pix Norvegica**, **10 Th. Natrium carbonicum crystallisatum** und **4000 Aqua destillata**, die sie nach 2tägiger Digestion 3 Stunden lang zu schwachem Kochen erhitzt, das etwa Ueberdestillirende zurückgiesst, dann noch 2 Tage stehen lässt und durch Filtration **4000 Th.** kaffeebraunes Endproduct von eigenthümlich aromatischem Geschmack gewinnt.

199. Aqua Plumbi.

Aqua Goulardi Neerl., *Liquor Plumbi Subacetatis dilutus* U. S., *Lotion à l'acétate de plomb* Gall., Bleiwasser.

Eine Verdünnung von Bleiessig mit destillirtem oder unzweckmässig mit gewöhnlichem Wasser, die im ersten Fall nicht oder nur in geringem Grade trübe und durch ein wenig Essigsäure sehr leicht völlig klar zu machen ist, im zweiten Fall je nach Beschaffenheit des natürlichen Wassers eine leichte Trübung bis zu einem beträchtlichen Bodensatz zeigen kann, der, seiner Zusammensetzung (Blei-Carbonat, Chlorid oder Sulfat) entsprechend, in Essigsäure ganz, theilweis oder auch gar nicht löslich ist. Nach der Austr., Hung. und Russ. soll das Bleiwasser nur *ex tempore* dargestellt werden; vorräthig gehaltenes ist vor dem Gebrauch umzuschütteln, doch wird es bisweilen auch, namentlich zum Gebrauch als Augenwasser, völlig klar verlangt, was es freilich bei Luftzutritt nicht bleibt.

Von dem GOULARD'schen Wasser (Nr. 200) unterscheidet sich das Bleiwasser bestimmt dadurch, dass es keinen Spiritus enthält; es ist deshalb unrichtig, dass die Neerl. ihr spiritusfreies Gemisch als „Aqua Goulardi“ bezeichnet. Auch kann die Anordnung der Germ., Aqua Plumbi für Aqua Plumbi Goulardi zu dispensiren, nicht gebilligt werden, da auf den nicht unerheblichen Spiritusgehalt des letzteren von vielen Aerzten und Laien Gewicht gelegt wird und nur **9 Phkk.** das reinwässrige Bleiwasser, dagegen **15 Phkk.** das spiritushaltige Goulard'sche Wasser führen. Im Geltungsbezirk der Germ. wird man also den Spirituszusatz immer besonders fordern müssen, um das eigentliche Goulard'sche Wasser zu erhalten.

Bei den für beide Wässer bestehenden officinellen Vorschriften ist die Zusammensetzung und Stärke des Bleiessigs wesentlich zu beachten und darüber *Liquor Plumbi subacetici* zu vergleichen.

| | Liq. Plumbi subacetici | Aqua communis | Aqua destillata |
|--|---------------------------|------------------|--------------------|
| Neerl. | 1 v. 1,254 | 20 | — |
| Graec. (Aqua plumbica) | 1 v. 1,363 | 24 | — |
| Graec. (Plumb. subacet. liq. dilut.) | 1 v. 1,363 | — | 24 |
| U. S. | 1 v. 1,228 | — | 32 $\frac{1}{2}$ |
| Helv. | 1 v. 1,238 | 49 | — |
| Germ., Russ. | 1 v. 1,238 | — | 49 |
| Gall. | 1 v. 1,32 | 49 | — |
| Anstr. | 1 v. 1,235 | — | 50 |
| Hung. | 1 v. ? | — | 50 |

Aufbewahrung: vorsichtig.

200. Aqua Plumbi Goulardi.

Aqua vejeto-mineral Hisp., *Apa de Plumbu alcolica* Rom., *Aqua Goulardi propria* Helv., *A. Plumbi spirituosa* Russ., *A. vejeto-mineralis Goulardi* Austr., Belg., Hung., *Liquor Plumbi Subacetatis dilutus* Brit., *Lotion dite de Goulard* Gall., *Solutio (Liquor, Fenn.) Subacetatis plumbici diluta* Dan., Norv., Suec., *GOULARD'S Bleiwasser*.

Von dem vorigen (Nr. 199) wesentlich nur durch seinen Spiritusgehalt unterschieden und wie folgt zu mischen:

| | Liq. Plumbi subacetici | Spiritus | Aqua communis | Aqua destillata |
|----------------------|---------------------------|---------------------|------------------|--------------------|
| Fenn. | 1 v. 1,16 | 4 v. 0,894 | — | 45 |
| Fenn. milit. | 1 v. 1,16 | 4 v. 0,935 | — | 45 |
| Suec. | 1 v. 1,173 | 4 v. 0,935 | — | 45 |
| Dan. | 1 v. 1,173 | 4 v. 0,892 | — | 45 |
| Norv. | 1 v. ? | 4 v. 0,903 | 45 | — |
| Russ. | 1 v. 1,238 | 4 v. 0,888 | 45 | — |
| Germ. I. | 1 v. 1,238 | 4 v. 0,892 | 45 | — |
| Gall. | 1 v. 1,32 | 4 Spirit. vulnerar. | 45 | — |
| Rom. | 1 v. ? | 2,5 v. 0,892 | 46,5 | — |
| Helv. | 1 v. 1,238 | 1 v. 0,832 | 49 | — |
| Anstr. | 1 v. 1,235 | 2,5 v. 0,892 | 50 | — |
| Hung. | 1 v. ? | 2,5 v. 0,892 | 50 | — |
| Belg. | 1 v. 1,24 | 1,75 v. 0,8277 | — | 50 |
| Brit. | 1 v. 1,275 | 0,657 v. 0,838 | — | 61,2 |
| Hisp. | 1 v. ? | 1,75 v. 0,835 | — | 86,25 |

Ist nach der Austr., Hung. und Russ. nur *ex tempore* zu bereiten, sonst vor der Dispensation umzuschütteln.

Aufbewahrung: vorsichtig.

201. Aqua Rosae.

Eau distillée de rose Gall., *Rosenwasser*.

1 Th. *Flores Rosae centifoliae recentes* giebt 1 (Brit., Gall., Hisp.), 2,5 (Belg., Neerl., Rom., U. S.), 3 (Dan., Suec.), 5 (Graec., Helv., Norv.) Th. Destillat.

Statt der frischen Rosenblätter kann auch eine ihnen äquivalente Menge eingesalzener verwendet werden nach der Brit., Dan., Suec. und Norv., welche letztere aber eine ungenaue Angabe darüber macht.

1 Th. Oleum Rosae lösen in **4000 Th. Aqua destillata** die Austr. und Hung., in **6000 Th.** die Russ.; **4 Tropfen** Rosenöl in **1000 g** Wasser die Fenn. und Germ. Die durch mehrfaches kräftiges Schütteln mit dem lauwarmen Wasser bewirkte Lösung ist nach dem Erkalten zu filtriren.

Das Wasser muss klar und farblos, von sehr angenehmem Rosen-geruch und frei von Chlorverbindungen sein, die aus dem zum Einsalzen der Rosenblätter dienenden Kochsalz herrühren könnten.

202. Aqua Rubi Idaei.

Apā de Smeura Rom., Himbeerwasser.

Frische, reife Himbeeren verwenden dazu nur die Austr. und Rom., und zwar zieht die Austr. von **1 Th.** derselben und **10 Th.** Wasser **5 Th.** Destillat ab. Die Rom. macerirt **40 Th.** Himbeeren mit **1 Th.** Natriumcarbonat, **2 Th.** Spiritus von 0,833 und der nöthigen Menge Wasser 12 Stunden lang, und destillirt dann **10 Th.** ab.

Die Germ. I., Helv. und Russ. benutzen den nach Vergäherung der frischen Himbeeren behufs Saftgewinnung verbleibenden Pressrückstand, die sog. Himbeerkuchen, welche jedoch ein leicht säuerndes und wenig haltbares Destillat geben, wenn es nicht in concentrirterer Form unter Zusatz von Spiritus und nach der Russ. auch von etwas Alkali hergestellt wird.

Aus **100 Th.** frisch gepresster Himbeerkuchen gewinnt die Germ. I. **200 Th.** einfaches oder unter Zusatz von **4 Th.** Spiritus von 0,832 (5 Th. Helv.) gleich der Helv. **20 Th.** concentrirtes Himbeerwasser, welches letztere beim Gebrauch mit der **9fachen** Menge Wasser zu verdünnen ist. — Die Russ. macerirt **100 Th.** frische Himbeerkuchen mit **3 Th.** Natriumcarbonat, **4 Th.** Spiritus von 0,832 und der nöthigen Menge Wasser 24 Stunden lang, destillirt dann **20 Th.** ab und verdünnt das Destillat bei Bedarf mit der **7fachen** Menge Wasser.

203. Aqua Salviae.

Agua de salvia Hisp., Salbeiwasser.

1 Th. der frischen Salbeiblätter und Spitzen giebt mit **2,5 Th.** Wasser **1 Th.** Destillat (Hisp.).

1 Th. getrocknete Salbeiblätter giebt nach der Graec. S. nach der Germ. I. **10 Th.** Destillat. Dieses ist im frischen Zustande durch überschüssiges Oel trübe und von sehr kräftigem Geruch und Geschmack, besitzt aber dennoch keine grosse Haltbarkeit und ist deshalb besser unter Spirituszusatz in concentrirterem Zustande (S. 378) herzustellen, in welchem es milchigtrübe und besser haltbar ist.

204. Aqua Sambuci.

Agua de saúco Hisp., *Eau distillée de sureau* Gall.,
Flieder- oder Hollunderblüthenwasser.

1 Th. Flores Sambuci giebt **3 1/3** (Belg., Neerl.), **4** (Gall.), **5** (Helv., Hisp.), **10** (Dan., Germ. I., Graec.) **Th.** Destillat.

Im frischen Zustande oder eingesalzen werden die Blüten von der Brit. und Suec. verwendet, und zwar geben **1 Th.** frische oder dessen Aequivalent an eingesalzenen Blüten nach der Brit. **1**, nach der Suec. **3 Th.** Destillat.

Das klare oder nur sehr wenig trübe Wasser säuert leicht, ist von geringer Haltbarkeit und wird deshalb besser durch ein concentrirteres Präparat (S. 378) ersetzt. Ein solches stellt die Russ. dar, indem sie von **12 Th. Flores Sambuci** und **2 Th. Spiritus** von 0,832 mit der nöthigen Menge Wasser **15 Th.** Destillat gewinnt, von welchem bei Bedarf **1 Th.** mit **7 Th.** Wasser zu verdünnen ist.

205. Aqua sedativa.

Aqua sedativa Raspail, *Eau sédative* Gall., schmerzstillendes Wasser.

Eine Kochsalzlösung, die mit Ammoniak und etwas spirituöser Campherlösung versetzt ist. Der hierbei zum Theil wieder abgeschiedene Campher ist nach der Helv. und Russ. abzufiltriren, nach der Belg., Gall. und Hisp. bei der Dispensation durch Umschütteln gut zu vertheilen. — Die Hisp. unterscheidet (nach RASPAIL) drei, durch ihren Ammoniakgehalt verschiedene Grade der Mischung, und zwar kommen auf **3200 Th.** der campherhaltigen Kochsalzlösung beim ersten Grade **170**, beim zweiten **240**, beim dritten **300 Th.** Ammoniak von 0,923. — Die Vorschriften lauten:

| | Belg. | Gall. | Helv. | Hisp. I. Grad | Russ. |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Natrium chloratum . | 60 | 60 | 60 | 170 | 60 |
| Aqua | 1000 | 1000 | 1000 | 3000 | 900 |
| Spiritus camphoratus . . | 10 (aus 1 + 9) | 10 (aus 1 + 9) | 10 (aus 1 + 9) | 30 (aus 1 + 23) | 10 (aus 1 + 12) |
| Liquor Ammonii caust. | 60 v. 0,935 | 60 v. 0,925 | 100 v. 0,960 | 170 v. 0,923 | 200 v. 0,960 |
| | 1130 | 1130 | 1170 | 3370 | 1170 |

206. Aqua Tiliae.

Agua de flor de tilo Hisp., *Eau distillée de tilleul* Gall., Lindenblüthenwasser.

1 Th. Flores Tiliae giebt **4** (Gall., Hisp.), **5** (Helv.), **10** (Dan., Germ. I.) **Th.** eines klaren, wohlriechenden, ziemlich haltbaren Destillats. Die Russ. destillirt von **12 Th. Flores Tiliae** und **2 Th. Spiritus** von 0,832 mit der nöthigen Menge Wasser **15 Th.** ab, wovon bei Bedarf **1 Th.** mit **7 Th.** Wasser zu verdünnen ist. Auch die Germ. I. und Helv. halten, unnöthigerweise, ein nach S. 378 concentrirtes Wasser.

207. Aqua Valerianae.

Eau distillée de valériane Gall., Baldrianwasser.

1 Th. Radix Valerianae giebt **4** (Gall., Hisp.), **10** (Belg., Germ. I., Graec., Helv.) **Th.** Destillat, welches häufig etwas ätherisches Oel im

Ueberschuss enthält, ohne dadurch getrübt zu werden. Blaues Lackmuspapier wird von dem Wasser deutlich geröthet.

Die Russ. löst 1 Th. *Oleum Valerianae* in 1500 Th. lauwarmem Wasser.

208. Aqua vulneraria spirituosa seu vinosa.

Alcohol de salvia vulnerario Hisp., weisse Arquebusade.

Nach der Germ. I. und Russ. ein stark aromatisches, trübes Destillat, das erst nach längerer Zeit ziemlich klar wird und bei einem spec. Gew. von 0,958—0,962 etwa 28—30 Gew. % Alkohol enthält. Ihm verwandt ist das, mit weissem Wein hergestellte, etwa 15—20 % Alkohol enthaltende Präparat der Hisp., während die ähnlichen Destillate der Belg., Dan., Gall. und Helv. ihres wesentlich grösseren Alkoholgehaltes wegen unter den Spirituosen als *Spiritus vulnerarius* aufgeführt werden sollen. — Die zerkleinerten Vegetabilien werden 1 (Russ.) oder 2 (Germ. I.) Tage lang mit dem Spiritus und Wasser macerirt, dann bei gelindem Feuer destillirt, wie folgt:

| | Germ. I. | Russ. |
|-----------------------------|-------------|-------------|
| Flores Lavandulae | 1 | 1 |
| Folia Menthae pip. | 1 | 1 |
| Rosmarini | 1 | 1 |
| Rutae | 1 | — |
| Salviae | 1 | 1 |
| Herba Absinthii | 1 | 1 |
| Origani | — | 1 |
| Spiritus dilutus | 18 v. 0,892 | 18 v. 0,888 |
| Aqua | 50 | 50 |
| Destillat | 36 | 36 |

Die Hisp. digerirt 4 Tage lang je 170 g Folia Betonicae, Herba Agrimoniae und Herba Artemisiae, je 115 g Folia cum Summitatibus Salviae, Tanacetii und Hyperici, Herba Absinthii und Menthae crispae, sowie je 60 g Herba Scordii, Folia cum Summitatibus Majoranae, Rosmarini und Lavandulae mit 5520 g Vinum album und destillirt darauf im Wasserbade 2760 g ab.

209. Aquae minerales.

Eaux minérales Gall., Mineralwässer.

Als Mineralwässer bezeichnet man in erster Reihe solche natürliche Quellen, welche durch einen, das gewöhnliche Trinkwasser merklich übersteigenden Gehalt an mineralischen oder gasförmigen Bestandtheilen, mitunter auch nur durch einen ungewöhnlich hohen Temperaturgrad auf den Geschmack, nicht selten auch auf den Geruch und das Gefühl eine deutliche Wirkung äussern und demzufolge innerlich oder äusserlich oder in beiderlei Art zu Heilzwecken Anwendung finden. In zweiter Reihe sind es die auf wissenschaftlicher Grundlage kunstgemäss hergestellten Nachbildungen solcher natürlichen Quellen, welche als künstliche Mineralwässer im engeren Sinne namentlich durch die bahnbrechenden Arbeiten FRIEDRICH ADOLPH STRUVE's seit d. J. 1821 den

Arzneischatz bereicherten. Ihnen schlossen sich dann der Form nach ähnliche, künstliche Zusammensetzungen an, welche bestimmt waren, entweder gewisse Arzneistoffe als Heilmittel in angenehmer und leicht assimilirbarer Weise dem Körper zuzuführen, oder als Genuss- und Erfrischungsmittel zu dienen und als solche zugleich, in mehr oder minder bewusster Absicht, vortheilhafte diätetische Wirkungen hervorzubringen.

Die natürlichen Mineralwässer, wenn es sich nicht etwa um ihre wissenschaftliche Untersuchung handelt, kommen für den Apotheker nur insofern in Betracht, als sie nicht an ihrem Ursprungsorte selbst benutzt, sondern auf Flaschen gefüllt versendet werden, und hierbei sowie bei der Aufbewahrung Umänderungen von grösserer oder geringerer Bedeutung ausgesetzt sind. Die sinnlich auffälligsten Umänderungen bestehen in dem Verlust von Gasen, namentlich Kohlensäure, in der mehr oder minder vollständigen Ausscheidung des fast ausnahmslos vorhandenen und in der Regel als Ferrocarbonat gelösten Eisens, und in der Bildung riechender Zersetzungsproducte, namentlich des Schwefelwasserstoffgases; bisweilen treten noch Verunreinigungen hinzu, welche von mangelhaften Abfüllvorrichtungen oder von der schlechten Beschaffenheit der verwendeten Flaschen (namentlich Thonflaschen mit ungenügend gebrannter Salzglasur) und Korke herrühren.

Die chemischen Umänderungen, denen die Mineralwässer bei ihrer Aufbewahrung unterworfen sind, haben ihren Grund theils in Bestandtheilen, welche, wie mannichfache niedere Organismen, nicht eigentlich als normale angesehen, doch aber auch nicht absolut ausgeschlossen werden können und die mit der Zeit sich zersetzen, gelegentlich auch auf vorhandene Sulfate reducirend wirken, wodurch Trübungen, Abscheidungen, fremdartige und widerliche Gerüche entstehen; theils und zwar in den weitmeisten Fällen werden sie durch den atmosphärischen Sauerstoff herbeigeführt und äussern sich dann ganz besonders für das Auge und den Geschmack auffällig durch die Abscheidung von höher oxydirtem Eisen, welches dann gewöhnlich dunkle Flocken, bisweilen auch lehmige oder ockerartige Trübungen und Absätze bildet. Ist das Eisen, wie sehr häufig, in so geringer Menge vorhanden, dass ihm ein eigentlicher Heilwerth gar nicht beigelegt wird, so kann seine immerhin ungehörige Abscheidung möglicherweise als Geschmacksverbesserung aufgefasst werden; soll es hingegen eine arzneiliche Wirkung äussern, so muss es als Lösung vorhanden sein und ist keinesfalls durch wenn auch chemisch äquivalente Mengen ungelöster höherer Oxydationsstufen zu ersetzen.

Wässer, auf welche der atmosphärische Sauerstoff, von dem sie bisweilen schon in der Quelle selbst nicht frei sind, verändernd einwirkt, sollten davon sorgfältig befreit werden, bevor man sie auf Flaschen füllt, am besten durch Imprägniren mit reiner Kohlensäure unter hohem Druck, wie es bei Darstellung der künstlichen Mineralwässer geschieht.

Der Apotheker, welcher genöthigt ist, natürliche Mineralwässer zum Verkauf vorräthig zu halten, wird sie selten direct von der Quelle beziehen können, sondern meistens auf Zwischenverkäufer angewiesen sein. Er hüte sich dabei vor unreellen Geschäften, welche vielleicht statt der erwarteten und verlangten frischen Füllungen alte, verlegene liefern, wovor auch die üblichen, mit Jahreszahl versehenen Metallkapseln nicht schützen. Die Lagerung muss in kühlen, nicht dumpfigen Kellern unter Schutz vor Lichtzutritt erfolgen.

Die künstlichen Mineralwässer unterscheiden sich von den natür-

lichen sinnlich auffällig durch einen grossen Kohlensäuregehalt, der nicht allein für die Herstellung vieler von ihnen erforderlich, sondern auch für ihre dauernde Conservirung und für ihren Werth als diätetisches und Erfrischungsmittel von grosser Bedeutung ist. Wenn dieser Ueberschuss an Kohlensäure aus irgend einem Grunde vor der Verwendung beseitigt werden soll, geschieht es ganz einfach durch Stehenlassen an freier Luft, unter Umständen durch Vermischung mit warmer Milch oder heissem Wasser. Eine willkürliche, nur durch Geschmacksrücksichten bestimmte Zusammensetzung der künstlichen Mineralwässer ist ausschliesslich bei denen statthaft, die als sog. kohlen-saures Wasser, Sodawasser, Selterser Wasser nicht als Kurbrunnen, sondern nur als erfrischendes Getränk und sog. Luxuswasser Verwendung finden. Für solche Wässer, die bestimmte Arzneistoffe enthalten sollen, wie z. B. Ammonium-, Eisen-, Lithium-, Magnesiumcarbonat, pyrophosphorsaures Eisenoxyd u. s. w., muss man sich an erfahrungsmässig zweckentsprechende oder mit dem Arzt besonders vereinbarte Vorschriften halten. Wo es sich aber um Nachbildung natürlicher Quellen handelt, hat keine andere Rücksicht als die zu walten, ein der natürlichen Beschaffenheit möglichst gleiches Präparat zu schaffen, ganz unbekümmert darum, ob die natürliche Zusammensetzung eine zweckentsprechende ist oder nicht.

Eine grosse Schwierigkeit für diese Aufgabe liegt in der Unbeständigkeit der Quellen selbst, auch wenn sie vor dem Zutritt von Tagewässern und zufälligen Verunreinigungen auf das sorgsamste geschützt sind. Als Auslaugeproducte der von ihnen durchströmten Erdschichten und Gesteine müssen sie eine Zusammensetzung zeigen, welche unter Mitwirkung von Druck, Kohlensäure und Wärme den löslichen Bestandtheilen jener festen Stoffe entspricht. Diese Stoffe aber können selbst wechseln, sei es, dass minder ausgelaugte dem Angriff des Wassers, welches mit der Zeit in vielen Fällen enorme Quantitäten wegführt, freigelegt werden, sei es, dass gewisse Bestandtheile endlich völlig fortgewaschen sind oder neue Schichten von grösserer oder geringerer Mächtigkeit sich erschliessen. Thatsächlich zeigt die in verschiedenen Jahren oder auch nur Jahreszeiten vorgenommene Analyse derselben Quelle oft sehr erhebliche qualitative und quantitative Unterschiede, und ist der Fabrikant dadurch gezwungen, unter den Analysen, die ja jetzt nicht mehr ängstlich als Geheimniss gehütet werden, eine feste Auswahl zu treffen, wozu die einschlägige Literatur (FRIEDRICH RASPE, Heilquellenanalysen, B. HIRSCH, Fabrikation der künstlichen Mineralwässer) ausreichenden Anhalt bietet. Das Fabrikat kann freilich nicht jedem unvorherzusehenden, aber auch nur mit grossem Zeit- und Kostenaufwand nachweisbaren Wechsel in der Zusammensetzung der Quelle folgen, hat dafür aber, bei gewissenhafter Arbeit, den grossen Vorzug constanter Beschaffenheit.

Die weitere Aufgabe besteht dann darin, die durch die Analyse festgestellten Stoffe in wässrige Lösung überzuführen, was in sehr zahlreichen Fällen nur auf Umwegen erreichbar ist, soweit als thunlich so, dass man den an und für sich schwer oder gar nicht löslichen Stoff nicht als solchen zusetzt, sondern erst in der Flüssigkeit durch Wechselerzersetzung bildet, wonach bei der höchst feinen Zertheilung die Lösung gewöhnlich sehr rasch und leicht gelingt. Wären z. B. 100 Th. Calciumcarbonat zu lösen, so nimmt man statt ihrer 110,8 Th. Chlorcalcium und 106 Th. Natriumcarbonat und erhält als Nebenproduct 116,8 Th. Chlor-

natrium. Soll das Wasser ebensoviel oder mehr Chlornatrium enthalten, so wird die Menge dieses Nebenproductes davon in Abzug gebracht; andernfalls muss die Fällung für sich allein vorgenommen, das Chlornatrium durch Auswaschen beseitigt und das Calciumcarbonat noch feucht dem Wasser zugesetzt werden. — Die Analysen sind also so umzurechnen, dass dem Wasser womöglich alle Ingredienzien in gelöster oder doch leicht löslicher Form zugesetzt werden können.

Das Wasser selbst muss für alle Kurbrunnen ein sehr reines und geruchfreies destillirtes Wasser sein; für die sog. Luxuswässer kann auch ein wirklich gutes Trinkwasser genügen. Die Kohlensäure muss auf das sorgfältigste von etwa mechanisch mit fortgerissenen sauren oder salzigen, zu ihrer Entwicklung und Reinigung dienenden Stoffen befreit und soviel als möglich luftfrei sein. Ein jeder, den Ingredienzien, Apparaten, Flaschen oder Korken anhaftender fremdartiger Geruch macht sich in verstärktem Grade bemerklich, sobald man eine Flasche öffnet, indem die entweichende Kohlensäure ihn mit in die Atmosphäre überführt, während er dann in dem rückständigen Wasser oft kaum mehr wahrnehmbar ist. Die jetzt vielfach gebräuchliche flüssige Kohlensäure ist an und für sich von Luft und fremden Riechstoffen frei.

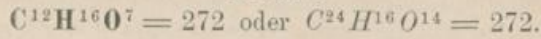
Der Druck, unter welchem die Mineralwässer mit Kohlensäure imprägnirt werden, wird oft ganz nutzlos übertrieben. Ist auch ein, den gewöhnlichen atmosphärischen Druck um etwa $4\frac{1}{2}$ Atmosphären übersteigender Druck erforderlich, um, was von grösster Wichtigkeit ist, ein durch wiederholtes Abblasen luftfreies Endproduct zu gewinnen, so ist dieses letztere vollauf kräftig genug, wenn es bei $2\frac{1}{2}$ —3 Atmosphären Ueberdruck mit Kohlensäure wirklich gesättigt und bei 3 — $3\frac{1}{2}$ Atmosphären Ueberdruck auf gewöhnliche Mineralwasserflaschen abgezogen ist. Nur die sog. Syphonflaschen bedürfen, um sich ohne erheblichen Rückstand zu entleeren, eines grösseren Druckes.

Die künstlichen Mineralwässer dürfen innerhalb der verschlossenen Flasche niemals trübe sein oder irgend welche Färbung und Ablagerungen zeigen; beim Oeffnen müssen sie unter lebhaftem Druck Kohlensäure ohne jeden fremdartigen Geruch (die seltenen schwefelhaltigen ausgenommen) ausströmen; beim Ausgiessen in ein Glas müssen sie sogleich oder innerhalb weniger Secunden klar, nicht milchig aussehen und das überschüssige Gas in einzeln erkennbaren, grossen, durchsichtigen Perlen, von denen eine Anzahl längere Zeit hindurch an dem Glase haftet und sich erneuert, aufsteigen und entweichen lassen. Milchiges Aussehen und rasch vorübergehende Entwicklung zahlreicher, sehr kleiner, einzeln kaum zu unterscheidender Gasbläschen zeigt Luftgehalt an; doch geben auch gut bereitete Wässer mit hohem, d. h. $\frac{3}{4}$ —1% erreichendem oder übersteigendem Salzgehalt anfangs eine ähnliche Erscheinung, klären sich aber rasch und entwickeln dann noch geraume Zeit grosse einzelne Gasblasen. Das Wasser muss direkt oder nach ausreichender Concentration die ihm zukommenden Bestandtheile qualitativ erkennen lassen und durch die Menge des Abdampfückstandes auch keinen Zweifel an der quantitativ richtigen Zusammensetzung hervorrufen, wenn man sich auch in vielen Fällen wird darauf beschränken müssen, nur die Hauptbestandtheile quantitativ festzustellen.

Aufbewahrung: in sehr fest verschlossenen, je nach Art des Verschlusses stehenden, liegenden oder umgestürzten Flaschen, im Kühlen und Dunkeln.

210. Arbutinum.

Arbutin.

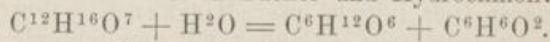


Ein in den Blättern der Bärentraube, *Arctostaphylos Uva Ursi*, und in anderen Repräsentanten der Familie der Ericaceen vorkommendes Glykosid.

Zur Darstellung desselben wird das wässrige Decoct der Bärentraubenblätter mit basisch essigsaurem Blei gefällt, das Filtrat vom Blei befreit und nach der Concentration der Krystallisation überlassen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Reinigen mit Thierkohle wird das Arbutin in reinem Zustande erhalten. Mineralsäuren sind bei der Darstellung zu vermeiden, da sie das Arbutin spalten (s. unten).

Weisse, glänzende Krystallnadeln ohne Geruch, von bitterem Geschmacke, bei 168° schmelzend, in höherer Temperatur ohne Rückstand verbrennend, in 8 Th. kaltem, 1 Th. siedendem Wasser, 16 Th. Weingeist zu neutralen Flüssigkeiten, kaum in Aether löslich.

Aus Wasser krystallisirt das A. mit 2H²O, wovon 1½ Mol. an der Luft, der Rest bei 100° entweichen. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene nach links, färbt sich auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchloridlösung blau, bei grösserem Zusatze grün. Beim Erhitzen von 1 Th. Arbutin mit 8 Th. Braunstein, 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser tritt der durchdringende Geruch nach Chinon auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Hydrochinon:



Deshalb vermag die wässrige Lösung des A. nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ammoniakalische Silbernitratlösung unter Abscheidung von Silber zu schwärzen und aus alkalischer Kupferlösung beim Erhitzen rothes Kupferoxydul auszuscheiden. In Schwefelsäure löst sich das A. farblos, nach kurzer Zeit röthet sich die Lösung, die eine Spur Salpetersäure gelbbraun färbt.

Ist zu prüfen auf Blei in der wässrigen Lösung (1 + 19) mit Schwefelwasserstoffwasser.

211. Argentum.

Ag = 108 oder Ag = 108.

Findet sich gediegen, besonders im Bleiglanz, welcher bei einem Gehalt von 0,5% lohnend auf Silber verarbeitet wird; reicher an Silber sind Silberglanz (Ag²S), Rothgültigerz (3Ag²S, As²S³), Fahlerze und andere Mineralien.

Weisses, glänzendes und klingendes Metall, welches bei einer 1000° etwas übersteigenden Temperatur schmilzt und ein zwischen 10,4 und 10,6 liegendes spec. Gew. besitzt, von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, und sich in Salpetersäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag (Chlorsilber, AgCl) giebt, löst.

Zur Gewinnung des reinen, für die Darstellung mehrerer Silberpräparate erforderlichen Silbers dient das aus der unreinen Lösung durch Salzsäure oder Chlornatrium gefällte Chlorsilber. Behufs Zersetzung rührt man das Chlorsilber mit der 4fachen Menge verdünnter Schwefel-

säure an, bringt ein Stück metallisches Zink, das im Ueberschuss vorhanden sein muss, hinzu, lässt bis zur vollständig beendeten Zersetzung stehen, trennt den pulverigen Absatz von der überstehenden Flüssigkeit, beseitigt die fremden Metalle durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, darauf noch unzersetztes Chlorsilber durch Auswaschen mit Ammoniak, wäscht endlich das reine Silber mit Wasser und trocknet. Das Product bildet ein graues bis grauschwarzes, in Salpetersäure leicht und vollständig, ohne Färbung lösliches Pulver.

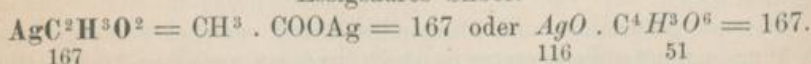
Auch kann man 1 Th. frisch gefälltes, etwas feuchtes Chlorsilber mit etwa einem halben Volum Zuckerpulver und dem 3fachen Volum Aetzkalkilauge von 1,3 spec. Gew. in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren zum Kochen erhitzen, bis keine weisslichen Chlorsilbertheilchen mehr erkennbar sind. Das durch Kali ausgeschiedene Silberoxyd wird durch den Zucker reducirt und in Form von metallischem Silber gefällt: das als grauweisses Pulver abgeschiedene metallische Silber wird mit Wasser ausgewaschen. Das frisch gefällte und noch feuchte Chlorsilber (1 Th.) ist auch durch Kochen mit 1 Th. Traubenzucker, 2 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat und 6 Th. Wasser zu reduciren, oder das getrocknete Chlorsilber mit seinem gleichen Gewichte wasserfreien Natriumcarbonats zu mischen, das Gemisch im Tiegel zusammenschmelzen, bis die Masse in ruhigen Fluss übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und das zu einem Stück zusammengeflossene Metall von der Schlacke getrennt. Bequem ist auch die Fällung des Silbers aus dem von freier Säure durch Schmelzen befreiten und dann in Wasser gelösten salpetersauren Salz mittelst metallischen Kupfers; der pulverige Niederschlag ist zunächst sehr sorgfältig mit verdünnter Salzsäure, dann mit starkem Ammoniak auszuwaschen, um ihn frei von Kupfer zu erhalten.

Reines Silber löst sich in reiner Salpetersäure klar und farblos, Antimon und Zinn bleiben als Oxyde ungelöst. Das in Salpetersäure unlösliche Chlorsilber löst sich in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt.

Bei Gegenwart von Kupfer ist die salpetersaure Lösung mehr oder minder bläulich oder grünlich gefärbt und färbt sich auf Zusatz von Ammoniak blau; ist die Lösung gelblich, so ist Eisen zugegen; bewirkt Ammoniak weisse Trübung, so sind Blei oder Wismuth anwesend, während Zink nach Ausfällung mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff aus dem mit Ammoniak übersättigten Filtrat durch Schwefelammonium mit weisser Farbe niedergeschlagen wird.

212. Argentum aceticum.

Essigsäures Silber.



Eine Lösung von 20 Th. Silbernitrat in 50 Th. destillirtem Wasser wird mit einer (etwas überschüssigen) Lösung von 17 Th. Natriumacetat in 150 Th. Wasser versetzt und der nach 1tägigem Stehen gesammelte Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und an einem kühlen Orte getrocknet. Ausschluss von Licht und atmosphärischen Stäubchen ist während des ganzen Verfahrens dringend nothwendig.

Kleine weisse Prismen, die am Lichte grauviolett werden, in 100 Th. kaltem und in 15 Th. kochendem Wasser löslich sind, beim Erhitzen

schmelzen, sodann verkohlen und schliesslich in der Glühhitze unter Hinterlassung von metallischem Silber verbrennen.

Aufbewahrung: vorsichtig und vor Licht geschützt.

213. Argentum chlorato-ammoniatum.

Ammoniumsilberchlorid, Silbersalmiak.

Frisch gefälltes und vollständig ausgewaschenes Chlorsilber wird in der hinreichenden Menge Salmiakgeist gelöst, und die Lösung in flachen Porzellanschalen im Exsiccator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium verdunstet. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden gesammelt.

Farblose oder weisse octaëdrische Krystalle oder ein bläulichweisses krystallinisches Pulver unbekannter Zusammensetzung, von ammoniakalischem Geruche und kaustisch metallischem Geschmack.

Aufbewahrung: vorsichtig, in kleinen, sorgfältig verschlossenen Gefässen, vor Licht geschützt.

214. Argentum chloratum.

Chlorsilber.

$AgCl = 143,4$ oder $AgCl = 143,4$.

Ein durch Lichteinfluss grau gefärbtes Chlorsilber findet arzneiliche Anwendung. Es wird durch Ausfällen einer Silbernitratlösung mit überschüssiger Salzsäure, Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlages dargestellt. In reinem Zustande bildet das Chlorsilber ein weisses Pulver, welches sich aber bald durch Einwirkung von Licht und atmosphärischen Stäubchen, welche nicht vollständig abgehalten werden können, grau färbt. Es ist unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure, löslich in Salmiakgeist und Natriumthiosulfatlösung.

Das **Argentum chloratum Rademacheri** ist von dem durch Lichteinfluss gefärbten Chlorsilber nicht verschieden, obwohl RADEMACHER glaubte, dass die Färbung durch Digestion mit verdünntem Spiritus bewirkt werde; er liess deshalb das aus 1 Th. Silbernitrat gefällte und ausgewaschene Chlorsilber mit 8 Th. Spiritus dilutus so lange digeriren, bis es grau geworden war.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Licht geschützt.

215. Argentum cyanatum.

Argenti Cyanidum U. S., Cyansilber.

$AgCN = 134$ oder $AgC^2N = 134$.

Wässrige Lösungen von Cyankalium oder von Blausäure werden so lange mit Silbernitratlösung versetzt, als nach jedesmaligem Umschütteln auf Zusatz von Silbernitrat noch eine Fällung entsteht. Der Niederschlag wird zunächst durch Dekantiren ausgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgesüsst und schliesslich an einem vor Staub geschützten Orte getrocknet.

Amorphes, weisses, schweres, im Lichte sich nicht färbendes [oder am Lichte allmählig braun werdendes (U. S.)] Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, und verdünnter, kalter Salpetersäure, löslich in kochender 25%iger

Salpetersäure und heisser, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure, unter Entwicklung von Blausäure; auch in Ammoniak und Cyankaliumlösung.

Aufbewahrung: sehr vorsichtig, im Dunkeln.

216. *Argentum foliatum*.

Blattsilber.

$Ag = 108$ oder $Ag = 108$.

Sehr dünne, stark glänzende Blättchen, welche sich in Salpetersäure ohne Rückstand zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die auf Zusatz von Salzsäure einen weissen käsigen Niederschlag abscheidet, lösen. Durch Chromsäurelösung werden sie purpurroth gefärbt.

Zur Darstellung des Blattsilbers wird ein gegossener Cylinder aus Silber ausgewalzt, in kleinere Stücke zerschnitten und diese zwischen Pergament, schliesslich zwischen Goldschlägerhäutchen (Blinddarm des Rindes oder der Katze) ausgeschlagen. Es kommt lose oder zwischen die Blätter eines kleinen Buches gelegt in den Handel und wird zum Versilbern von Pillen etc. benutzt.

Das Blattsilber muss sich in Salpetersäure klar und farblos lösen (weisser Rückstand zeigt Zinn, blaugrüne Färbung Kupfer an). Auf Zusatz von Ammoniak darf sich die Lösung nicht verändern; schwach bläuliche Färbung verräth Kupfer, weisse Trübung Blei oder Wismuth.

217. *Argentum iodatum*.

Argenti Iodidum U. S., Jodsilber.

$AgJ = 235$ oder $AgJ = 235$.

Zur Darstellung löst man 1 Th. *Argentum nitricum* in 10 Th. *Aqua destillata*, setzt etwas Ammoniak zu und fällt mit einer wässrigen Lösung von 1 Th. *Kalium iodatum*, wäscht den entstehenden Niederschlag aus und trocknet denselben. Fällung, Auswaschen und Trocknen geschieht unter Ausschluss des Lichtes. Enthält das Jodkalium kleine Mengen Chlor, so bleibt das aus diesem sich bildende Chlorsilber in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst und wird beim Auswaschen entfernt.

Schweres, amorphes, blass gelbliches Pulver, welches in reinem Zustande vom Lichte nicht verändert wird, gewöhnlich aber etwas grünlichgelb erscheint, geruch- und geschmacklos, in Wasser, Spiritus und verdünnten Säuren, sowie in Ammoncarbonatlösung unlöslich ist, sich aber in 2500 Th. starkem Ammoniak von 0,900 spec. Gew. löst. Beim Erhitzen auf etwa 400° schmilzt es zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weichen, gelben, schwach durchscheinenden Masse erstarrt. Auf Zusatz von Ammoniak wird es weiss unter Aufnahme sehr geringer Mengen Ammoniak, nimmt aber beim Auswaschen mit Wasser wieder seine gelbe Farbe an. Cyankaliumlösung löst das Jodsilber zu einer Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag giebt. Mit Chlorwasser geschüttelt und darauf filtrirt, resultirt ein Filtrat, welches auf Zusatz von Stärkelösung eine blaue Farbe annimmt.

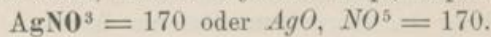
Die durch Schütteln von 1 Th. Jodsilber mit 20 Th. Ammoncarbonatlösung erhaltene Mischung muss ein Filtrat geben, in welchem durch Ueber-

sättigen mit Salpetersäure höchstens eine schwache Opalisirung erzeugt wird (Chlorsilber).

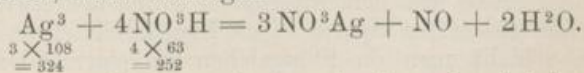
Aufbewahrung: vorsichtig und vor Licht geschützt.

218. Argentum nitricum.

Azotate d'argent Gall., Nitrato argéntico Hisp., salpetersaures Silber.



324 Th. reines metallisches Silber (s. Nr. 211) werden mit der erforderlichen Menge (800 Th.) reiner Salpetersäure von etwa 1,2 spec. Gew. übergossen, und die Lösung anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Hülfe von Wärme an einem Orte bewirkt, an welchem die entweichenden Dämpfe von Stickstoffoxyd, welche an der Luft in Stickstoffdioxyd übergehen, nicht belästigen.



Diese Auflösung geschieht am besten in einem langhalsigen Glaskolben, welcher etwa zur Hälfte mit der Säure gefüllt werden kann und auf dessen Oeffnung ein kleiner Glastrichter sitzt; oder in einer Porzellanschale, die mit einem umgewendeten Trichter bedeckt ist, damit die je nach der Lebhaftigkeit der Einwirkung mit dem entweichenden Stickoxyde mechanisch fortgerissenen kleinen Mengen Flüssigkeit nicht verloren gehen, und die Umgebung verunreinigen. Die Erwärmung erfolgt auf dem Wasserbade. Kommt das Silber im fein vertheilten, pulverförmigen Zustande zur Auflösung, so übergießt man das Metall zweckmässig zunächst mit etwas Wasser und setzt dann erst die angemessen concentrirte Säure in einzelnen Portionen zu, weil sonst die bei Einwirkung der Säure freiwillig eintretende Erhitzung zu hoch steigen würde.

Die erhaltene Auflösung wird filtrirt und zur Krystallisation eingedampft, die Mutterlauge giebt bei fortgesetztem Eindampfen weitere Mengen Krystalle. Auch kann man das Abdampfen bis zur Trockne fortsetzen (Hisp.), oder auch die eingetrocknete Masse schmelzen und den Rückstand nach dem Erkalten in 2—3 Th. Wasser lösen, von dem etwaigen, in der Regel silberhaltigen, oft auch goldhaltigen schwarzen Rückstände abfiltriren, und das klare und farblose Filtrat zur Krystallisation verdampfen. War das Silbernitrat einige Zeit der Schmelzhitze ausgesetzt gewesen, so trübt sich das Filtrat infolge eines Gehaltes an basischem oder salpetrigsaurem Salz beim Erwärmen, welche Erscheinung ein sehr kleiner Zusatz von Salpetersäure beseitigt (Neerl.). Das Eindampfen wird bis zum Entstehen einer Krystallhaut fortgesetzt, worauf die Schale unter sorgfältigem Schutz vor Licht, Staub und organischen Substanzen 1 Tag kalt gestellt wird. Die Krystalle sammelt man auf einem Trichter, dessen Spitze mit einigen Glasbruchstücken oder mit etwas Glaswolle leicht verschlossen ist; wäscht sie mit wenig kaltem Wasser und trocknet sie auf Tellern, nicht auf Papier, bei gelinder Wärme am staubfreien, vor Licht geschützten Orte.

Die Dan., Graec. und Neerl. verwenden zur Darstellung des A. kupferhaltiges Silber und setzen das Schmelzen des eingetrockneten Productes so lange fort, bis die bei möglichst gelinder Hitze im geschmolzenen Zustande erhaltene Substanz keine Gasbläschen mehr aufsteigen lässt, oder bis eine in wenig Wasser gelöste Probe ein farbloses Filtrat

giebt, welches sich auf Zusatz von Ammoniak nicht bläut. Das Kupfernitrat zersetzt sich unter diesen Umständen unter Abscheidung von Kupferoxyd; sobald der Kupfergehalt des Silbers aber 10% übersteigt, ist die einmalige Behandlung in dieser Art nicht ausreichend; man kann dann das Kupfer durch Digestion mit frisch gefälltem Silberoxyd aus der wässrigen Lösung abscheiden, wenn man nicht die in Nr. 211 beschriebenen besondern Reinigungsmethoden anwenden will.

Zur Darstellung des *Argentum nitricum fusum*, des geschmolzenen salpetersauren Silbers, wird das reine Silbernitrat in einer mit Ausguss und Handgriff versehenen Schale über gelindem Feuer geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst, und darauf in eine sorgfältig gereinigte, polirte Form aus Eisen, welche nach der Rom. vergoldet sein soll, ausgegossen. Die Form wird zweckmässig etwas angewärmt, um einer zu grossen Sprödigkeit des Productes entgegen zu wirken; aus demselben Grunde lässt man die geschmolzene Masse vor dem Ausgiessen soweit abkühlen, bis sich auf deren Oberfläche die ersten Spuren eines Krystallhäutchens zeigen. Nach dem Erkalten schiebt man die Stängelchen mit einem Glasstabe aus der geöffneten Form heraus, ohne sie mit den Fingern zu berühren.

Das S. bildet farblose, 4—6seitige, tafelförmige Krystalle oder, wenn geschmolzen, weisse, glänzende oder grauweisse Stäbchen mit strahlig krystallinischem Bruche, beim Erhitzen schmelzend und in Wasser, Alkohol und Aether ohne Rückstand, in Ammoniak auch ohne Färbung löslich. Die wässrige Lösung ist neutral; sie giebt mit Salzsäure einen weissen käsigen Niederschlag (AgCl), welcher sich leicht in Ammoniak, nicht in Salpetersäure löst. Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt das Salz unter Funkensprühen und hinterlässt schliesslich ein Korn von reinem Silber.

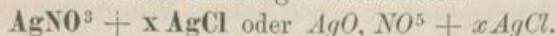
Die wässrige Lösung muss neutral reagiren (freie Salpetersäure) und darf sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak weder trüben (Blei, Wismuth) noch blau färben (Kupfer). Auf fremde Salze mit alkalischer oder metallischer Basis prüft man durch vollständige Ausfällung der wässrigen Lösung mit Salzsäure und Verdampfen des Filtrats, welches keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen darf. Nach der Germ. prüft man auf Blei die wässrige Lösung (1 + 9) durch Vermischen mit dem 4fachen Volumen verdünnter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum Sieden, wodurch keine Trübung eintreten darf.

Maximale Einzelgabe: 0,03 (Austr., Belg., Dan., Fenn., Germ., Hung., Norv., Russ.), 0,032 (Neerl.), 0,05 (Helv.); maximale Tagesgabe: 0,13 (Neerl.), 0,18 (Russ.), 0,20 (Austr., Belg., Germ., Hung.), 0,25 (Helv.)-

Aufbewahrung: vorsichtig und vor Staub und Licht geschützt.

219. *Argentum nitricum cum Argento chlorato*.

Argenti Nitras fusus U. S., *Argentum nitricum solidifactum*, chlorsilberhaltiger Höllenstein.



Geschmolzenes Silbernitrat mit 5% Chlorsilber (U. S.). Nach der U. S. werden 100 Th. salpetersaures Silber in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme unter Zugabe von 4 Th. 31,9%iger (= 5,1 Th. 25%iger) Salzsäure geschmolzen, und die Masse nach beendeter Entwicklung der salpetrigen Dämpfe in zuvor erwärmte, nicht eingefettete Formen gegossen.

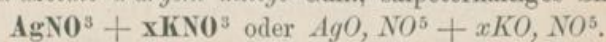
Das weit weniger leicht, als der reine Höllenstein zerbrechliche Product bildet weisse, harte und feste Stäbchen von cylindrischer oder konischer Form und fasrigem Bruch, von bitterem, stark ätzendem, metallischem Geschmack und neutraler Reaction. In Wasser und Alkohol unter Abscheidung von Chlorsilber, in Ammoniak vollkommen löslich. Die filtrirte wässrige Lösung giebt die Reactionen des Silbernitrates.

Die Reinheit ergibt sich aus den Reactionen der wässrigen Lösung, wie sie bei der Prüfung von Argentum nitricum angegeben sind. Der Gehalt an Silbernitrat wird nach der U. S. in der Weise constatirt, dass man die filtrirte wässrige Lösung von 2 g des Präparates mit Salpetersäure ansäuert und mit Salzsäure vollständig ausfällt; das gefällte Chlorsilber muss nach dem Trocknen 1,6 g wiegen. Zweckmässiger verfährt man nach SCHLICKUM auf maassanalytischem Wege: 0,34 g werden mit 10 ccm Wasser soweit möglich gelöst, mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalzlösung und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung vermischt und darauf so lange $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung zugegeben, bis dauernde Röthung eintritt; es darf nur 1 ccm der letzteren hierzu verbraucht werden.

Aufbewahrung: vorsichtig, nach der U. S. in bernsteinfarbenen Flaschen und vor Licht geschützt.

220. Argentum nitricum cum Kalio nitrico.

Argenti Nitras dilutus U. S., Argentum nitricum mitigatum, Crayons d'azotate d'argent mitigé Gall., salpeterhaltiges Silbernitrat.



Ein durch Schmelzen erhaltenes Gemisch von Silbernitrat mit Kaliumnitrat. Beide werden gemischt, in einem mit Ausguss und Handhabe versehenen Porzellangefässe geschmolzen und in zuvor angewärmte, nicht eingefettete Stäbchenformen gegossen. Das Verhältniss der Ingredienzien ist nach den einzelnen Phkk., von denen einige mehrere Sorten führen, ein sehr verschiedenes, nämlich:

| 9 Th. Argentum nitr. u. 1 Th. Kalium nitr. Gall. | |
|--|---|
| 3 " " " " 1 " " " | Rom. |
| 1 " " " " 1 " " " | Gall. ($\frac{1}{2}$), Norv., Russ., Suec., U. S. |
| 1 " " " " 2 " " " | Austr., Brit., Dan., Gall. ($\frac{1}{3}$), Germ., Helv., Hung., Russ., Suec. |
| 1 " " " " 3 " " " | Gall. ($\frac{1}{4}$). |

Nach der Brit. fügt man 19 Th. Silbernitrat nur 1 Th. Kaliumnitrat zu, wenn es sich ausschliesslich darum handelt, die Höllensteinstifte härter und minder leicht zerbrechlich zu machen, also das sogenannte „*Toughened Nitrate of Silver*“ oder „*Toughened Caustic*“ herzustellen. — Je mehr Kaliumnitrat die Mischung enthält, desto mehr geht der strahlig-krystallinische Bruch des reinen Höllensteins in einen körnigen, porzellanartigen oder marmorartigen über.

Das nach Vorschrift der Germ. dargestellte A. bildet weisse oder grauweisse, harte, im Bruche porzellanartige, kaum krystallinische Stäbchen, welche in der Hitze schmelzen, sich in Wasser vollständig, in Weingeist nur theilweise auflösen und die Identitätsreactionen beider Bestandtheile geben.

Der vorgeschriebene Gehalt an Silber ist zu controlliren durch Fäl-

lung als Chlorsilber, Auswaschen, Trocknen und Wägen desselben (Helv., Russ., U. S.); oder durch Zusatz einer genau bestimmten, zur vollständigen Fällung des Silbers nicht ganz ausreichenden Menge von Chlorammonium (Dan., Suec.), Salzsäure oder Kochsalz und Prüfung des Filtrats, welches dann noch einen kleinen Gehalt an Silber zeigen muss; oder auf maassanalytischem Wege nach der Germ.: Man löst 1 g ihres Präparates in 10 ccm Wasser, fügt 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Chlornatriumlösung und 10 Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu, und titirt darauf den Ueberschuss an Kochsalz mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung zurück, es dürfen nur 0,5—1 ccm desselben bis zur dauernden Röthung verbraucht werden.

Die Reinheit des Präparates ergibt sich durch die klare Löslichkeit in Wasser, und die Unveränderlichkeit dieser Lösung durch überschüssiges Ammoniak. (Weisse Trübung zeigt Blei oder Wismuth, blaue Färbung Kupfer an.)

Maximale Einzel- und Tagesgabe: 0,06 und 0,37 für das stärkere (A. n. mitigatum), 0,10 und 0,56 für das schwächere (A. n. bis mitigatum) Präparat der Russ.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Lichtzutritt geschützt.

221. Argentum oxydatum.

Argenti Oxidum Brit., U. S., Silberoxyd.

$\text{Ag}^{\circ}\text{O} = 232$ oder $\text{AgO} = 116$.

Das A. soll nach der Brit. und Helv. durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit Kalkwasser dargestellt werden. Die Brit. schreibt vor:

1 Th. Argentum nitricum wird in
20 „ Aqua destillata gelöst und mit
140 „ „ Calcariae

in einer Flasche zusammengeschüttelt, und nach erfolgtem Absetzen die klare Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage abgegossen, dieser auf einem Filter gesammelt, mit 12 Th. destillirtem Wasser nachgewaschen und bei einer 100° (60 — 80° Helv.) nicht übersteigenden Wärme getrocknet. Zutritt von Luft ist, so lange dadurch eine Abscheidung von Calciumcarbonat oder eine Uebertragung von Kohlensäure auf den Silberniederschlag möglich ist, zu beschränken, auch der Lichtzutritt wegen seiner reducirenden Wirkung auszuschliessen.

Graubraunes (Helv.), nach der U. S. dunkelbraunschwarzes, nach der Brit. olivenbraunes Pulver, welches in Wasser nur wenig zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, in Salpetersäure leicht und vollständig ohne Gasentwicklung löslich ist. Hinterlässt beim Glühen 93,1% metallisches Silber; nach der U. S. soll 1 g 1,236 g Chlorsilber geben. Die Lösung in Salpetersäure ist wie die des salpetersauren Silbers auf Reinheit zu prüfen.

Darf nicht mit leicht oxydirbaren oder verbrennlichen Substanzen zusammengerieben und mit Ammoniak nicht in Berührung gebracht werden (U. S.).

Maximale Einzelgabe: 0,1; maximale Tagesgabe: 0,5 (Helv.).

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Lichtzutritt und Berührung mit organischen Substanzen geschützt.

222. Arsenicum.

As = 75 oder *As* = 75.

Das im Handel vorkommende, auch in Apotheken vorrätliche metallische Arsen ist entweder das in der Natur in Form von nierenförmigen oder traubigen Massen als Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt oder Fliegenstein sich findende oder das Sublimationsproduct aus Arsenkies, $\text{FeAs}_2 + \text{FeS}_2$, welcher namentlich nach Zusatz von Eisen in der Hitze in nicht flüchtiges Schwefeleisen und flüchtiges Arsen zerfällt. Es bildet stahlgraue bis bräunlichgraue, mehr oder weniger metallisch glänzende, oft in Folge von gebildetem Suboxyd mattgraue, rhomboëdrische Krystallmassen. Beim Aufbewahren unter lufthaltigem Wasser geht es allmählig in arsenige Säure über, beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit knoblauchartigem Geruch und bläulichweisser Farbe zu Arsenigsäureanhydrid, welches verdampft. In einem engen, unten zugeschmolzenen Glasröhrchen verdampft es unoxydirt und verdichtet sich hinter der erhitzten Stelle in Gestalt eines braunschwarzen, glänzenden Sublimates (Arsenspiegel).

Das metallische Arsen wird in den Apotheken zur Bereitung von Fliegenwasser verlangt, wozu die unter Wasser stattfindende Oxydation zu arseniger Säure dasselbe brauchbar macht.

Die Aufbewahrung des an und für sich nicht giftigen, aber durch Oxydation an der Luft und im thierischen Organismus giftige Eigenschaften annehmenden Arsens, hat neben anderen Arsenikalien im Giftschrank zu geschehen.

Die Abgabe erfolgt nur gegen Giftschein, verpackt in versiegelten und entsprechend signirten Steinkruken.

Arsennachweis und Bestimmung. Für die Erkennung des Arsens ist der Knoblauchgeruch charakteristisch, welcher beim Erhitzen desselben an der Luft auftritt, ferner das Verhalten beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen, engen Glasröhre, wobei das Arsen größtentheils unoxydirt sublimirt.

Die Sauerstoffverbindungen geben beim Erhitzen auf Kohle den charakteristischen Knoblauchgeruch. Arsenige Säure lässt sich dadurch leicht nachweisen, dass man in die Spitze einer ausgezogenen Glasröhre (Fig. 186) ein Körnchen derselben bringt, darüber ein Kohlensplitterchen schiebt und erst dieses, sodann die arsenige Säure zum Glühen erhitzt. Die Dämpfe der arsenigen Säure werden durch die Kohle reducirt, es entsteht ein schwarzer, glänzender Anflug von metallischem Arsen (Arsenspiegel).

Schwefelwasserstoff fällt aus den sauren Lösungen der arsenigen Säure und Arsensäure Arsentrisulfid, resp. Arsentrisulfid und Schwefel oder Arsenpentasulfid, welche in Schwefelammonium löslich sind, wobei Sulfarseniite und Sulfarseniate entstehen. Diese geben einen Arsenspiegel, wenn man sie im trockenen Zustande mit Soda und Cyankalium gemischt, zweckmässig in einer unten zu einer Kugel

Fig. 186. Fig. 187.

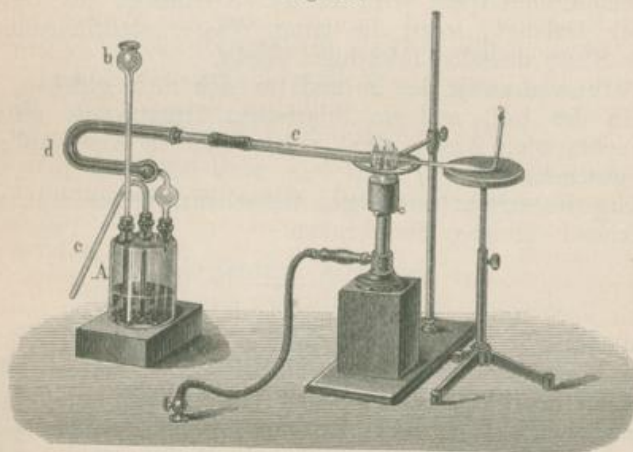


aufgeblasenen und darüber verjüngten Glasröhre erhitzt (Fig. 187). Salpetersaures Silber erzeugt in den mit Ammoniak genau neutralisirten Lösungen der arsenigen Säure und Arsensäure einen gelben Niederschlag von arsenigsauerm Silber (Ag^3AsO^3) resp. einen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silber (Ag^3AsO^4), welche in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich, auch in salpetersaurem Ammon nicht ganz unlöslich sind.

Zinnchlorür reducirt die salzsauren Lösungen der Arsenoxyde unter Abscheidung von grauem metallischen Arsen. Magnesiamixtur (S. 239) fällt aus den Lösungen der Arsensäure einen weissen krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium ($\text{MgNH}^4\text{AsO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$).

Wohl die empfindlichste Methode zum Nachweis des Arsens besteht in der Ueberführung desselben in Arsenwasserstoff. Dieser wird gebildet, wenn die Sauerstoffverbindungen des Arsens oder Chlorarsen mit Wasserstoff im status nascendi (aus Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure) zusammentreffen, und ist dadurch charakterisirt, dass er bei schwacher Rothgluth in Arsen und Wasserstoff zerfällt, bei ungenügendem Zutritt

Fig. 188.



der Luft unter Abscheidung von Arsen verbrennt und eine salpetersaure Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber oder einer Doppelverbindung ($\text{Ag}^3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}^3$) zerlegt. Auf dieses Verhalten gründet sich der Nachweis des Arsens nach BERZELIUS-MARSH, welcher im Wesentlichen darin besteht, dass man das durch Reduction einer Arsensauerstoffverbindung entwickelte Arsenwasserstoff durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre leitet, wodurch der Arsenwasserstoff unter Abscheidung von Arsen in Form eines Arsenspiegels zerlegt wird; dass man aus der Flamme des mit Arsenwasserstoff gemischten Wasserstoffgases durch Abkühlung Arsen in Form von Arsenflecken auf einer Porzellanplatte abscheidet, und endlich das arsenwasserstoffhaltige Gas in Silberlösung ($1 + 19$) leitet, wobei unter Ausscheidung von schwarzem metallischen Silber arsenige Säure entsteht. Die nach diesem Verfahren zu prüfenden Lösungen der arsenigen Säure, Arsensäure und deren Salze müssen frei von oxydirend wirkenden Substanzen sein, da diese den Arsenwasserstoff oxydiren, seine Entwicklung verhindern würden. Der zur Ausführung dienende Apparat — MARSH'sche Apparat (Fig. 188) — besteht

aus einer Gasentwickelungsflasche *A*, welche mit der Trichterröhre *b*, der Heberöhre *c* und der Uförmig gebogenen, zugleich als Ableitungsröhre dienenden Trockenröhre *d* und der Reductionsröhre *e* verbunden ist.

Die Gasentwickelungsflasche ist eine etwa 200 g fassende WOLFF'sche Flasche. Die Trockenröhre enthält zwischen lockeren Pfropfen aus Baumwolle erst Stückchen von Kalihydrat, um Säure zurückzuhalten, und dann gekörntes Chlorcalcium. Die Reductionsröhre ist aus schwer schmelzbarem, bleifreiem Glase, hat 1 cm im Durchmesser, wovon 7 mm auf die lichte Weite und 3 mm auf die Stärke des Glases kommen (Fig. 189). Sie ist an einer oder mehreren Stellen ausgezogen und endet in eine feine nach oben gezogene Spitze (Fig. 190). Das Erhitzen der Röhre geschieht mittelst eines BUNSEN'schen Gasbrenners oder einer ARGAND'schen Spirituslampe. Die Verbindung der einzelnen Theile des Apparates erfolgt mit Hilfe eines Kautschukröhrchens, welches zur Beseitigung seines etwaigen Schwefelgehaltes mit Natronlauge ausgekocht ist. Dasselbe muss gut schliessen, aber doch gestatten, die Reductionsröhre bequem nach der Seite und nach unten zu kehren.

Vor der Prüfung einer Flüssigkeit auf Arsen werden die erforderlichen Reagentien, Zink, Schwefelsäure und Wasser auf vollständige Abwesenheit von Arsen geprüft. Zu diesem Zwecke bringt man etwa 10 g granulirtes Zink in die Gasentwickelungsflasche, übergiesst mit so viel destillirtem Wasser, dass das Trichterrohr hineintaucht, und fügt durch dieses die erforderliche Menge verdünnte Schwefelsäure (1 + 3) hinzu. Bei Anwendung chemisch reinen Zinks wird die Gasentwickelung durch Zusatz eines Tropfens Platinchlorid beschleunigt. Man wartet, bis die atmosphärische Luft vollständig aus dem Apparate durch das entstehende Gas verdrängt ist, erhitzt nun die Reductionsröhre vor der Verengung zum lebhaften Glühen und lässt das Gas eine halbe Stunde hindurchstreichen; es darf kein dunkler Beschlag im Innern der Röhre entstehen. Zur Ausführung des eigentlichen Versuchs erneuert man den Inhalt des Apparates mit denselben Materialien, prüft nochmals nach Verdrängung der Luft in der angegebenen Weise durch Erhitzen der Röhre während kürzerer Zeit die Reinheit des entweichenden Gases und giesst dann die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit langsam durch die Trichterröhre in die Gasentwickelungsflasche so, dass keine Luftblasen mit hineingerissen werden. Sogleich oder nach kurzer Zeit bildet sich bei Anwesenheit von Arsen hinter der erhitzten Stelle der Röhre ein braunschwarzer Arsenspiegel. Lässt man darauf die Röhre erkalten, so zeigt das entweichende Gas den charakteristischen Knoblauchgeruch, und liefert beim Anzünden eine fahle, bläulichweisse Flamme, welche an einem hineingehaltenen Porzellanschälchen schwarzbraune, glänzende Arsenflecken absetzt. Nachdem man sodann die Flamme des ausströmenden Gases ausgeblasen, dreht man die Reductionsröhre um, so dass der bisher aufsteigende Schenkel der Röhre perpendicular herabhängt, und leitet das Gas in eine 5%ige Lösung von salpetersaurem Silber. Diese Lösung wird durch den Arsenwasserstoff unter Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von arseniger Säure ($\text{H}^3\text{As} + 6\text{AgNO}^3 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{Ag}^6 + 6\text{HNO}^3 + \text{H}^3\text{AsO}^3$) zerlegt, welche letztere im Filtrate nach genauer Neutralisation mit Ammoniak an dem gelben Niederschlage von

Fig. 189.



Fig. 190.



arsenigsaurem Silber zu erkennen ist. Durch das MARSH'sche Verfahren ist es noch möglich, $\frac{1}{100}$ mg arsenige Säure nachzuweisen. Die den Arsen- spiegeln ähnlichen Antimonspiegel unterscheiden sich von diesen durch ihre schwärzere Farbe, geringere Flüchtigkeit und durch ihre Unlöslichkeit in einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, welche die Arsen- spiegel- und auch Arsenflecken sogleich auflöst.

Auch kann man das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegen Silber- nitratlösung allein zum Nachweise des Arsens benutzen. Zweckmässig bringt man in einen etwa 20 cm langen und 1,5 cm weiten Reagircylinder einige Körnchen reinen Zinks, verdünnte Schwefelsäure und die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit, in das obere Ende dann einen Pfropf von Watte und auf die Oeffnung ein Blatt Fliesspapier, in dessen Mitte ein Tropfen Silbernitratlösung gebracht ist. Bei Gegenwart von Arsenwasserstoff färbt sich die benetzte Stelle des Fliesspapiers schwarz bei Benutzung einer ver- dünnten Silbernitratlösung (1 + 19); citronengelb, am Rande schwarz bei Benutzung einer concentrirten Silberlösung (1 + 1 Germ.), indem in dem erstern Falle gemäss obiger Gleichung metallisches Silber, in dem zweiten gemäss der Gleichung: $H^3As + 6AgNO^3 = (Ag^3As \cdot 3AgNO^3) + 3HNO^3$ ein aus Arsensilber und salpetersaurem Silber bestehendes Doppelsalz ge- bildet wird. Letzteres wird durch Wasser nach der Gleichung: $Ag^3As \cdot 3AgNO^3 + 3H^2O = Ag^6 + H^3AsO^3 + 3HNO^3$ in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure gespalten, weshalb sich jener gelbe Fleck beim Benetzen mit Wasser sofort schwarz färbt¹⁾. Da aber auch Schwefel-, Phosphor- und Antimonwasserstoff gleiche oder ähnliche Erscheinungen hervorrufen, so darf man nur bei Abwesenheit dieser auf die Anwesenheit von Arsen schliessen. Aus diesem Grunde ist es nothwendig, ein von Antimon, Phosphor und Schwefel freies Zink zu verwenden und durch Zusatz von Bromwasser zu der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit etwa vorhandene phosphorige Säure und schweflige Säure zu oxydiren. Den Ueberschuss an Brom entfernt man vor der Wasserstoffentwicklung zweck- mässig durch Zusatz von Carbolwasser, wobei Tribromphenol entsteht.

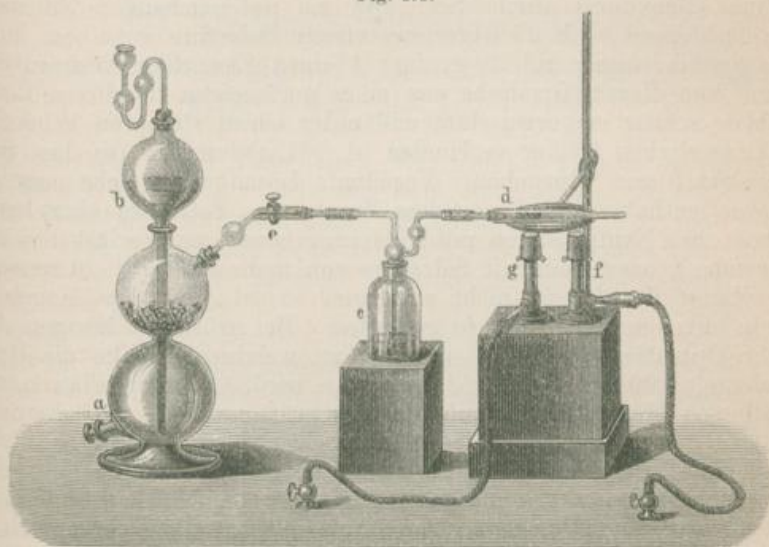
Die Thatsache, dass sowohl aus Schwefelarsen, als auch aus arseniger Säure und Arsensäure, resp. deren Salzen, Arsen reducirt wird, wenn man dieselben mit dem mehrfachen Volumen eines Gemenges von Cyankalium (1 Th.) und kohlensaurem Natrium (3 Th.) schmilzt, haben FRESSENIUS und VON BABO zu einer sehr empfindlichen Methode des Arsennachweises benutzt. Zur Ausführung dient der in Fig. 191 abgebildete Apparat. *a b* ist ein KLEPP'scher Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure, an dessen Stelle auch ein jeder andere Apparat treten kann, bei welchem der Gas- strom mittelst eines Hahnes *e* genau zu reguliren ist; *c* ist eine zum Trocknen der Kohlensäure mittelst concentrirter Schwefelsäure dienende Gaswasch- flasche, *d* eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase. Sie ist so weit, dass das zur Aufnahme der zu erhitzenden Mischung bestimmte Porzellan- schiffchen — die Mischung darf mit dem Glase nicht direkt in Berührung kommen, da das meiste Glas arsenhaltig ist — in dieselbe eingeschoben werden kann. Nachdem dieses geschehen, verbindet man die einzelnen Theile des Apparates und trockenet, während man einen mässigen Strom Kohlensäure durch die Röhre leitet, das Gemenge sorgfältig aus, indem man das Schiffchen und die Röhre mit einer Lampe gelinde erwärmt.

¹⁾ Auffällig ist es, dass dieses fein vertheilte Ag nicht sogleich von der NOH^3 wieder gelöst wird.

Sobald jeder Anflug von Feuchtigkeit aus der Röhre verschwunden ist, wird der Gasstrom verlangsamt, und der unmittelbar vor der Verjüngung liegende Theil der Röhre mit der Lampe *f* oder einer ARGAND'schen Spirituslampe zum Glühen, sodann mit der Lampe *g* das Schiffchen zuerst mässig, um jedes Spritzen zu vermeiden, dann stark und andauernd erhitzt, bis alles Arsen ausgetrieben ist; dieses findet sich hinter dem durch die Lampe *f* zum Glühen erhitzten Theile des Glasrohres als Metallspiegel.

Bei Ausmittelung des Arsens in gerichtlichen Fällen dürfen nur Reagentien in Anwendung kommen, welche sich bei sorgfältiger Prüfung als arsenfrei erwiesen haben. Und zwar müssen stets mindestens solche Mengen der Reagentien auf die Abwesenheit von Arsen nach dem Verfahren, welches bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen Anwendung findet, geprüft werden, als wie später bei der Untersuchung der Objecte zur Verwendung gelangen. Auch müssen Glas- und Porzellengefäße, so-

Fig. 191.



wie Gummischläuche so beschaffen sein, dass eine Verunreinigung der Objecte durch dieselben ausgeschlossen ist.

Nach dem Verfahren von FRESSENIUS und BABO werden die zerkleinerten Untersuchungsobjecte in einer Schale von ächtem Porzellan mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt und diesem hierauf soviel reine Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 hinzugefügt, als etwa Trockensubstanz in der Masse vorhanden ist. Der Inhalt der Schale wird darauf mit etwas Kaliumchlorat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Von Zeit zu Zeit wird der Zusatz des Kaliumchlorats und auch von Wasser erneuert, bis das Untersuchungsobject in eine klare, weingelbe Flüssigkeit und eine homogene, butterartige Substanz übergeführt ist. Man lässt nun erkalten und filtrirt. Die filtrirte, auf etwa 60—70° erwärmte Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelwasserstoff gesättigt und an einen mässig warmen Ort 24 Stunden bei Seite gestellt. Hierauf wird noch einmal Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Flüssigkeit abermals 24 Stunden sich selbst überlassen, um sicher zu sein, dass das als Arsensäure vorhandene Arsen zu

arseniger Säure reducirt und letztere als Schwefelarsen gefällt ist. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und darauf mit Ammoniak oder Schwefelammon behandelt, welche das Schwefelarsen leicht lösen. Die ammoniakalische Lösung wird eingedunstet und der Rückstand so oft mit möglichst concentrirter Salpetersäure befeuchtet und eingedampft, bis eine völlig klare Lösung erzielt ist. Man fügt darauf ein wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu und dampft vorsichtig so lange ein, bis alle Salpetersäure verjagt ist, sich also weisse Dämpfe von Schwefelsäure zu verflüchtigen beginnen.

Die so gewonnene Lösung, welche das Arsen als Arsensäure enthält, wird im MARSH'schen Apparat auf Arsen geprüft. Selbstverständlich kann man das Arsen auch in Schwefelarsen überführen und aus diesem das Arsen nach dem Verfahren von FRESENIUS und BABO abscheiden.

Man kann in vielen Fällen das Arsen bei forensisch-chemischen Untersuchungen auch in folgender Weise nach der Methode von SCHNEIDER und FYSE (BECKURTS) abscheiden: Die zu untersuchenden Substanzen werden zerkleinert, mit 25%iger arsenfreier Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt, dieser mit 20 g einer 4%igen Eisenchlorürlösung ¹⁾ versetzt und von diesem Gemische aus einer geräumigen tubulirten Retorte, deren Hals schräg emporgerichtet und unter einem stumpfen Winkel mit einem LIEBIG'schen Kühler verbunden ist, $\frac{1}{3}$ abdestillirt, so dass in der Minute etwa 3 ccm übergehen. Verdünnte Lösungen, welche organische Substanzen enthalten, sind vor dem Zusatz der Salzsäure einzudampfen (eventuell nach Neutralisation mit Natriumcarbonat, um Verlust von Arsen zu vermeiden), oder auch mit Salzsäure von mehr als 25% zu versetzen. Ist die Menge des Arsens nicht zu gross, so ist die ganze Menge desselben in dem ersten Destillate enthalten. Bei grösseren Mengen Arsen muss die Operation wiederholt werden, zu welchem Zwecke die Retorte nochmals mit 100 ccm Salzsäure beschickt wird. Das Destillat kann im Apparate von MARSH direkt auf Arsen geprüft werden, auch kann man einen Theil desselben mittelst des oben beschriebenen, auf der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Silberlösung beruhenden Verfahrens auf Arsen prüfen. Metallisches Arsen und Schwefelarsen werden nach dem Verfahren von SCHNEIDER und FYSE nur zum Theil in Chlorarsen verwandelt.

Der Arsennachweis in Tapeten, Geweben und anderen Gegenständen des Hausgebrauches geschieht in analoger Weise; auch wird empfohlen, die abgewogene oder abgemessene Menge des Stoffes mit 50—100 g reiner 25%iger Schwefelsäure, wenn nöthig unter Zusatz von 5 g Salpetersäure bei 50—60° während 12—24 Stunden zu erwärmen, von den ungelöst gebliebenen Gewebeelementen abzufiltriren und das Filtrat nach Entfernung der zugesetzten Salpetersäure durch Abdampfen auf Arsen zu prüfen. In der Regel genügt bei solchen Untersuchungen der qualitative Nachweis des Arsens nicht, sondern ist eine quantitative Bestimmung desselben erforderlich, weil sehr kleine, aber völlig unschädliche, wenn auch qualitativ noch leicht nachweisbare Mengen Arsen in Naturproducten und vielen Gebrauchsgegenständen sehr verbreitet sind.

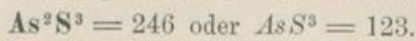
Behufs quantitativer Bestimmung des Arsens fällt man in der Regel das Arsen als Schwefelarsen mittelst Schwefelwasserstoff aus.

¹⁾ Eisenchlorür wird durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Eindampfen der filtrirten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung zur Trockne arsenfrei erhalten.

verwandelt dieses durch wiederholtes vorsichtiges Eindampfen mit rauchender Salpetersäure in Arsensäure, fällt die wässrige Lösung der letzteren nach Uebersättigung mit Ammoniak mit Magnesiainmixtur und stellt 1 bis 2 Tage bei Seite. Das nach dieser Zeit ausgeschiedene Ammonmagnesiumarseniat ist auf einem gewogenen Filter zu sammeln und mit einem Gemische aus 1 Th. Ammoniak, 1 Th. Spiritus und 3 Th. Wasser so lange auszuwaschen, bis das Abfließende, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, auf Zusatz von Silberlösung nur eine sehr schwache Trübung giebt. Der Niederschlag ist alsdann bei 100—105° bis zum constanten Gewichte zu trocknen und als $\text{AsMg}(\text{NH}^4)\text{O}^4 + \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ zu wägen. Zu der so ermittelten Gewichtsmenge ist noch für je 15 ccm der Flüssigkeit, in welcher sich das Ammonmagnesiumarseniat abgeschieden hatte, 1 mg als Correctur zuzuzählen. Das Waschwasser bleibt unberücksichtigt. 380 Th. $\text{AsMg}(\text{NH}^4)\text{O}^4 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ entsprechen 150 Th. Arsen.

223. Arsenicum sulfuratum citrinum.

Arsentrisulfid, Auripigmentum, Gelbes Schwefelarsen, Operment.



Findet sich in der Natur (Harz, Wallachei) in goldgelben, monoklinen Prismen oder in Massen, welche aus goldgelben, biegsamen Blättchen bestehen. Wird auch künstlich durch Sublimation von Arsen und Schwefel oder von Arsenitrioxyd und Schwefel, auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung von arseniger Säure gewonnen.

Goldgelbe, stark glänzende, blättrig krystallinische (Gall.), oder citronengelbe, zum Theil orangeglänzende, amorphe Massen, welche, auf Kohle mit dem Löthrohr erhitzt, den Geruch nach schwefliger Säure und den knoblauchartigen des Arsens verbreiten, vollständig flüchtig und in Kalilauge und Ammoniak löslich sind. Wasser und kalte Salzsäure lösen das natürliche Schwefelarsen fast gar nicht; erst bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es unter Verflüchtigung von Chlorarsen langsam zersetzt; das künstlich dargestellte Schwefelarsen enthält meist noch bedeutende, oft 50% übersteigende Mengen von arseniger Säure, wirkt dadurch in hohem Grade giftig und giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur an Wasser und verdünnte Salzsäure beim Schütteln Arsen ab. Die Gall. führt unter dem Namen „*Sulfure d'arsenic officinal*“ ein Arsenicum sulfuratum citrinum purum, welches in folgender Weise bereitet werden soll:

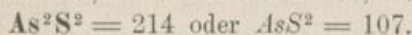
- 1 Th. Acidum arsenicosum wird in
 3 " " hydrochloricum purum von 1,171 spec. Gew. und
 9 " Aqua

in einem Kolben unter Erwärmen gelöst; in die Lösung wird ein Strom gut gewaschenes Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, das Gefäß verschlossen und bis zum nächsten Tage bei Seite gestellt. Dann wird der entstandene gelbe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr auf Lackmuspapier und Silberlösung reagirt, und bei gelinder Wärme getrocknet. Das so gewonnene Schwefelarsen soll an Wasser und

verdünnte Salzsäure nichts Lösliches abgeben, muss in Ammoniak vollständig löslich sein und sich in der Hitze ohne Rückstand verflüchtigen. Aufbewahrung: sehr vorsichtig.

224. Arsenicum sulfuratum rubrum.

Arsendisulfid, rothes Schwefelarsen, Realgar.



Das in der Natur vorkommende Realgar bildet rubinrothe, monokline Prismen, das künstliche, durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel oder von Arsentrisulfid mit Arsen dargestellte dagegen dunkelrothe, amorphe glasige Massen, welche keine constante Zusammensetzung haben und meist durch einen erheblichen Gehalt an arseniger Säure sehr giftig sind. Von Wasser und Salzsäure wird das natürliche Schwefelarsen nicht gelöst, das künstliche (Realgar) giebt dagegen reichlich Arsen an Salzsäure ab. Wird noch von der Belg., Gall. und Hisp. geführt, die Hisp. bezeichnet das Realgar als Fabrikproduct, was es auch nach der Beschreibung der Belg. ist. Die Gall. hat nur noch zur Darstellung des Pulvers eine Vorschrift gegeben; nach einer früheren Ausgabe der Gall. kommt nur das Kunstproduct zur Verwendung.

Aufbewahrung: sehr vorsichtig.

225. Asa foetida.

Asafétida Hisp., Gummi-resina Asa foetida Dan., Fenn., Norv., Russ., Suec., Asant.

Ferula Scorodosma BENTHAM et HOOKER (*Scorodosma foetidum* BUNGE) und

Ferula Narthex BOISSIER (*Narthex Asa foetida* FALCONER).

Mit grösster Wahrscheinlichkeit wird der Asant aus den vorgenannten Stamppflanzen, vielleicht auch noch aus anderen *Ferula*-Arten, und zwar durch Eintrocknen des aus der verletzten, sehr umfangreichen Wurzel austretenden Milchsafte gewonnen, wobei mancherlei Verunreinigungen durch Sand, Erde und Pflanzenabfälle unterlaufen, so dass der bei reinen Körnern kaum 1% betragende Aschengehalt schon in der besten Handelswaare oft 10% erreicht, in den geringeren Sorten 20—30% noch übersteigt. Die Brit., Fenn. und Germ. begrenzen denselben auf das Maximum von 10%, welcher Forderung die ungereinigte Waare nicht immer entsprechen wird.

Die *Asa foetida* bildet lose oder unter einander verklebte Körner, die öfter in eine weichere Masse eingebettet oder mit ihr zu grösseren Klumpen zusammengefloßen sind. Nach der Neerl. ist diese Masse von gleicher Beschaffenheit wie die einzeln erkennbaren Körner oder Mandeln; doch werden im Handel und durch mehrere Phkk. die mit vielen Mandeln durchsetzten Sorten vorgezogen, gleichmässig dunkelfarbige und dabei oft sehr stark mit Sand und Erde verunreinigte (*Asa foetida petraea*) gering geschätzt oder verworfen. An der Oberfläche ist nach der Germ. der Asant grau bis violett, braun, innen weiss, aber auf dem Bruch anfangs roth anlaufend, dann in braun übergehend. Geruch und Geschmack sind höchst eigenthümlich, widerlich, an Knoblauch erinnernd (doch aber von Manchen in starker Verdünnung als Gewürz beliebt), scharf und anhaltend bitter. Mit dem 3fachen Gewicht Wasser zerrieben, liefert er,

als Gummiharz, eine weisse (Brit., Fenn., Neerl., U. S.) oder weissliche (Graec., Germ.), nicht graue (Dan.) Emulsion, deren Aussehen aber, auch für die nämliche Sorte, sehr von dem Grade der Vertheilung abhängt und um so mehr rein milchweiss erscheint, je feiner und gleichmässiger die Verreibung erfolgte; durch Aetzlaugung wird die Emulsion gelb (Fenn., Germ.). Uebergiesst man den Asant mit Salzsäure, so darf kein starkes Aufbrausen erfolgen, und auch nach 6stündiger Berührung damit soll die Säure kaum gefärbt sein (Fenn., Germ.). Betupft man die frische Bruchfläche einer Mandel mit Salpetersäure, so nimmt die erstere für kurze Zeit eine schön grüne Farbe an (Brit.). In Spiritus ist der Asant zum grossen Theil löslich, etwa zur Hälfte nach der Russ., mehr als zur Hälfte nach der Austr., Belg., Hung., Neerl., Rom., zu 50—60% in Spiritus von 0,838 nach der Brit., zu mindestens 60% in Spiritus von 0,820 nach der U. S., vollständig in Tinctura kalina nach der Graec.

Die Reinigung für den pharmaceutischen Gebrauch findet nach den weitmeisten Phkk. durch Pulverisiren bei Frostkälte und nachheriges Absieben durch ein besonders dazu bestimmtes Sieb statt. Von dem ganzen Reinigungsverfahren gilt das bei Ammoniacum (Nr. 131) Gesagte auch hier; die nach der Methode von EUGEN DIETERICH gereinigte Asa foetida hat nach dessen Geschäftsbericht 73,7% in Spiritus lösliche und nur 1,8% Aschenbestandtheile. — Verarbeitung und Dispensation mittelst eigens dazu bestimmter Geräthschaften.

Aufbewahrung: wie bei Ammoniacum (Nr. 131), jedoch mit der Vorsicht, dass sich der Geruch der Substanz keinen anderen Arzneimitteln, Geräthschaften und Gefässen mittheilen kann.

226. Asphaltum.

Asfalto Hisp., *Bitume de Judée* Gall., Asphalt.

Ein nur nach der Gall. und Hisp. officinelles, ursprünglich weiches, an der Luft erhärtendes, besonders auf Trinidad, sowie an und auf dem todtten Meere sich findendes, grösstentheils aus Kohlenwasserstoffen mit etwas Sauerstoff und Stickstoff bestehendes Erdharz. Es ist nach der Gall. fest, glänzend, schwarz und spröde, wird beim Reiben electrisch, verbreitet beim Erhitzen einen eigenthümlichen Geruch und verbrennt bei der Entzündung unter Erzeugung eines dicken Rauches und eines starken, durchdringenden Geruches; es löst sich nicht in Wasser und in Alkohol (in letzterem bis zu etwa 5%, in Aether bis zu 75%), wohl aber in Schwefelkohlenstoff, Petroleum und Terpentinöl. — Der Asphalt schmilzt leicht, meist schon in kochendem Wasser; sein spec. Gew. schwankt zwischen 1,1—1,2. Er darf nicht mit dem bei Destillation des Steinkohlentheers bleibenden Rückstande, dem sog. künstlichen Asphalt, der in der Wärme viel leichter erweicht, verwechselt werden. Eine Verfälschung mit Schiffspech, das schon bei etwa 37° erweicht, würde sich durch dessen leichte Löslichkeit in Spiritus verrathen.

227. Atropinum.

Atropina Brit., *Atropine* Gall., Atropin, Daturin.

$C^{17}H^{23}NO^3 = 289$ oder $C^{34}H^{23}NO^6 = 289$.

Das A. findet sich in allen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium*, begleitet von Hyoscyamin. Die Darstellung

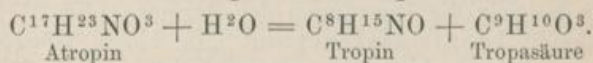
geschieht nicht in dem pharmaceutischen Laboratorium, wengleich auch einzelne Phkk. noch Vorschriften zu derselben geben; so lässt die Hisp. die getrockneten Blätter, die Belg. und Brit. die getrockneten, die Gall. die frischen Wurzeln der *Atropa Belladonna* zur Gewinnung von Atropin benutzen. Gewöhnlich dient zur Darstellung die 2—3jährige Wurzel der Belladonnapflanze, die zweckmässig in folgender, mit den Vorschriften der Belg. und Brit. übereinstimmender Weise verarbeitet wird. Die frisch getrockneten und fein gepulverten Wurzeln werden mit Spiritus erschöpft, und die Auszüge mit Kalkhydrat (3—4% vom Gewichte der Wurzel) versetzt; nach 24stündiger Maceration wird filtrirt und dem Filtrate verdünnte Schwefelsäure im geringen Ueberschuss zugefügt, darauf aus der abermals filtrirten Flüssigkeit durch Destillation der Spiritus entfernt. Der Rückstand wird durch wiederholtes Schütteln mit Petroleumäther von Fett etc. befreit und dann mit so viel Kaliumcarbonatlösung versetzt, bis eine schmutzig trübe Mischung entsteht, wobei sich nur Harz, aber kein Atropin abscheidet, wenn nur so viel Kaliumcarbonat zugesetzt wird, dass die freie Säure eben neutralisirt ist. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird mit Kaliumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, das ausgeschiedene Rohatropin gesammelt, ausgewaschen, abgepresst und durch wiederholte Lösung in Chloroform und in Spiritus, Entfärbung der spirituösen Lösung mittelst Thierkohle und Krystallisation weiter gereinigt.

Aus dem frischen Kraute oder der frischen Wurzel (Gall.) gewinnt man das A. in folgender Weise: Man presst das zerquetschte Kraut oder die zerquetschte Wurzel unter Befeuchtung mit Wasser wiederholt aus, lässt die Flüssigkeiten einige Stunden absetzen, erhitzt die Kolatur zum Sieden, um das Eiweiss zu coaguliren und filtrirt. Dem erkalteten Filtrat wird Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, und darauf die Mischung mit kleinen Mengen Chloroform wiederholt ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibende Rohatropin wird durch Auflösen in möglichst wenig Alkohol, Entfärbung mit Thierkohle und Krystallisation gereinigt.

Zweckmässig löst man nach E. SCHMIDT das rohe Atropin in der eben genügenden Menge Alkohol, versetzt die filtrirte Lösung mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung und überlässt diese Flüssigkeit nach der Klärung durch Zusatz einer kleinen Menge Alkohol in flachen Gefässen der Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur. Die sich hierbei ergebenden Mutterlaugen werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumcarbonat gefällt; das sich ausscheidende Atropin wird durch Umkrystallisiren in der geschilderten Weise gereinigt. Aus den (hierbei und dem vorhin beschriebenen Verfahren der Abscheidung des A. aus den getrockneten Wurzeln sich ergebenden) alkalischen Mutterlaugen isolirt man das Alkaloïd durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform, deren Verdunstungsrückstände dann in beschriebener Weise gereinigt werden. Aus den Samen des Stechapfels gewinnt man das A. in gleicher Weise. Die Reinigung des aus diesen dargestellten Rohatropins geschieht nach den Angaben E. SCHMIDT's; in den Mutterlaugen bleibt neben Atropin das dieses in grösserer Menge begleitende Hyoscyamin, von welchem LADENBURG das A. durch Umkrystallisiren aus 50%igem Alkohol trennt.

Weisses krystallinisches Pulver oder feine, seidenglänzende, farb- und geruchlose, wasserfreie Krystalle von bitterem und scharfem Geschmacke.

welche bei 113—114° schmelzen, bei 140° theilweise unzersetzt sublimiren und bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung alkalisch reagirender Dämpfe tief greifende Zersetzung erfahren. Löslich in etwa 600 Th. kalten und 50 Th. heissen Wassers, leichter in Alkohol, Chloroform, Amylalkohol, weniger in Aether (1 + 50). Die Lösungen reagiren alkalisch, neutralisiren Säuren, drehen den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links und erweitern die Pupille. Mit conc. Schwefelsäure giebt das Atropin eine farblose Lösung, welche sich weder auf Zusatz von conc. Salpetersäure (Unterschied vom Morphinum), noch von Kaliumbichromat (Unterschied von Strychnin) sofort, sondern erst nach längerer Zeit grün färbt. Erwärmt man diese grüne Lösung nach der Verdünnung mit dem gleichen Volum Wasser zum Sieden, so entwickelt sich ein angenehmer, an Schlehenblüthe und Spiraea (Rosen und Orangen?) erinnernder Geruch. Auch eine Mischung gleicher Volumina conc. Schwefelsäure und Essigsäure löst das A. farblos; beim Erhitzen der Lösung entsteht aber eine grüngelbe Fluorescenz und ein angenehm aromatischer Geruch neben dem der Essigsäure. Dampft man über Atropin auf einem Uhrglase etwas rauchende Salpetersäure ab und bringt den Rückstand mit alkoholischer Kalilauge zusammen, so entsteht eine intensiv violette, alsbald in Kirschroth übergehende, später verblassende Färbung (VITALI). Dieselbe Färbung tritt ein, wenn man Atropin mit salpetrigsaurem Natrium mischt, die Mischung mit wenig Schwefelsäure verreibt und wässrige Kalilauge zufügt (FLÜCKIGER). Aus einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung fällt A. rothes Quecksilberoxyd. Phenolphthaleinpapier wird durch A. geröthet. Die wässrige Lösung des Atropins (und seiner Salze) wird durch Platinchlorid nicht gefällt; auch wird die mit Hülfe einiger Tropfen Salzsäure bereitete Lösung in 200 Th. Wasser durch Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat (Dan., Neerl.) nicht getrübt (Anwesenheit anderer Alkaloide, Belladonnin, Hyoscyamin etc.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100—130° spaltet sich das A. unter Aufnahme von Wasser in Tropin und Tropasäure:



Das tropasaurer Tropin: $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{NO}$, $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^3$ geht beim Erwärmen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade wieder in Atropin unter Abspaltung von Wasser über. Aehnlich verhalten sich die Tropinsalze der Benzoësäure, Salicylsäure etc.; die aus denselben durch Abspaltung von Wasser entstehenden Verbindungen werden Tropeine genannt. Siehe unter Homatropinum.

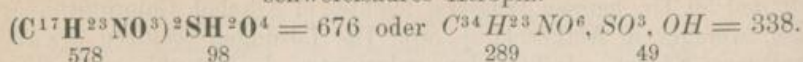
Bei der Abscheidung des Atropins in toxikologischen Fällen ist die Benutzung von Alkalien und alkalischen Erden, sowie von starken Mineralsäuren möglichst zu vermeiden, da hierdurch das A. Zersetzungen erleidet, welche sogar nach FLÜCKIGER schon durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 100° eintreten sollen. Zur Erkennung des A. dient neben den oben erwähnten chemischen Reactionen das charakteristische Verhalten desselben gegen die Pupille des Auges.

Maximale Einzel- und Tagesgabe: nach den verschiedenen Phkk. zwischen 0,001—0,002, resp. 0,003—0,006 schwankend.

Aufbewahrung: sehr vorsichtig.

228. Atropinum sulfuricum.

Atropinae Sulphas Brit., U. S., *Sulfate d'atropine* Gall.,
schwefelsaures Atropin.



Eine unter Vermeidung der Erwärmung bereitete Mischung von 1 Th. reiner Schwefelsäure und 10 Th. absoluten Alkohols wird mit reinem Atropin genau neutralisirt und die Lösung in einem verschliessbaren gradwandigen Gefässe mit dem 4fachen Volumen wasserfreien Aethers überschichtet. In dem Maasse, wie sich beide Flüssigkeiten mischen, scheidet sich das Atropinsulfat krystallinisch ab. Dasselbe wird gesammelt, mit wenig wasserfreiem Aether gewaschen und bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet. — Auch kann man Atropin mit 2 Th. Wasser anrühren, vorsichtig so viel verdünnte Schwefelsäure zusetzen, dass das Atropin vollständig in Lösung geht und die Flüssigkeit neutral (Brit.) oder noch schwach alkalisch (Gall.) reagirt, und die Lösung bei 30—40° (unter 37,8° Brit.) zur Trockne verdunsten lassen; — oder nach der Belg. und Hisp. die Lösung von 10 Th. Atropin in der nöthigen Menge wasserfreien Aethers (270 Th. Belg.) mit 1 Th. (richtiger 1,7 Th.) Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem 10fachen Gewicht Alkohol von 0,816 spec. Gew. verdünnt wird, neutralisiren und das niederfallende, zweckmässig bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit etwas wasserfreiem Aether nachzuwaschende Atropinsulfat bei gelinder Wärme trocknen.

Zarte, weisse, prismatische Krystalle oder ein weisses, krystallinisches, luftbeständiges Pulver von neutraler Reaction, leicht in Wasser und Spiritus, nicht in Aether, Chloroform und Benzol löslich. Die Lösungen besitzen einen bitteren, anhaltend kratzenden Geschmack und wirken auf die Pupille erweiternd. Schmelzpunkt 187°; in höherer Temperatur sublimirt das A. zum Theil unzersetzt, in der Glühhitze verbrennt es ohne Rückstand. Die wässrige Lösung wird durch Baryumnitratlösung gefällt (BaSO⁴); im Uebrigen zeigt das Salz die Reactionen des Atropins (Nr. 227). Die Gerngiebt die folgende Identitätsreaction: „In einem Glasröhrchen wird 1 mg des Salzes bis zum Auftreten weisser Nebel erhitzt, 1,5 g Schwefelsäure zugefügt und bis zur beginnenden Bräunung weiter erwärmt, worauf sogleich 2 g Wasser zugesetzt werden; es entwickelt sich ein angenehmer, höchst eigenthümlicher (an Blumenduft erinnernder) Geruch, welcher auf Zusatz eines kleinen Krystalls von Kaliumpermanganat in den des Bittermandelöls übergeht.“ Die concentrirte wässrige Lösung wird nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Natronlauge getrübt; der Niederschlag löst sich im Ueberschuss von Natronlauge wieder auf und entsteht in halbprocentigen Lösungen überhaupt nicht. Nach der Belg. giebt die Lösung in 60 Th. Wasser mit Bromwasser einen reichlichen rothgelben Niederschlag, welcher innerhalb 2 Stunden in kleine Krystalle übergeht.

Die Reinheit des A. ergiebt sich durch die klare Löslichkeit in Wasser und in Alkohol zu einer neutralen Flüssigkeit, und durch die vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinbleche. Wird die conc. wässrige Lösung durch Ammoniak oder die verdünnte wässrige Lösung (1 + 200) durch Natronlauge getrübt, so sind fremde Alkaloïde, speciell Belladonnin zugegen. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmählig bei der Aufbewahrung, darf deshalb nicht vorrätzig gehalten werden. Die verschiedenartige Wirkung, welche besonders früher und zum Theil auch jetzt

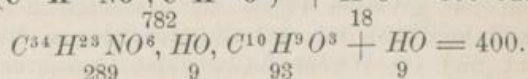
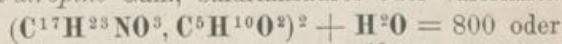
noch im Handel befindliche Atropinsulfate zeigen, ist wesentlich auf Beimengungen von Tropinsulfat, Belladonninsulfat und von Sulfaten anderer in der Belladonna enthaltenen Basen zurückzuführen.

Maximale Einzel- und Tagesgabe: nach den verschiedenen Phkk. zwischen 0,001—0,002, bezügl. 0,003—0,006 schwankend.

Aufbewahrung: sehr vorsichtig.

229. Atropinum valerianicum.

Valérianate d'atropine Gall., baldriansaures oder valeriansaures Atropin.



Man löst 28 g reinen Atropins und 10 g vollkommen entwässertes, bei 175° siedender Baldriansäure (Nr. 91) in 20 ccm absoluten Alkohols, mischt die Lösung mit der 10fachen Menge wasserfreien Aethers, stellt die Mischung in einem gut verschlossenen, gradwandigen Gefässe an einen möglichst kühlen Ort und setzt sie schliesslich einer Temperatur von 0° aus. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, mit wenig wasserfreiem Aether zu waschen und bei möglichst niedriger Temperatur an einem völlig trocknen Ort zu trocknen. — Nach der Gall. wird Atropin in Aether von 0,720 spec. Gew. gelöst, der Lösung die zur Neutralisation erforderliche Menge Valeriansäure zugesetzt und sodann in einem unvollständig geschlossenen Gefässe der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Leicht zersetzbar, farblose, hygroskopische Krystalle oder weisse krystallinische Krusten vom Geruch der Baldriansäure, sehr leicht in Wasser und Alkohol zu schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeiten löslich, fast unlöslich in Aether. Schmelzpunkt 42° (32° Gall.). Das Salz verliert bei 100° die Valeriansäure und zeigt im Uebrigen die Reactionen des Atropinsulfats, wird auch wie dieses auf Reinheit geprüft. Unter dem Namen „Valerianas atropicus saccharatus“ führt die Fenn. eine Mischung von 1 Th. des Salzes mit 119 Th. Zucker.

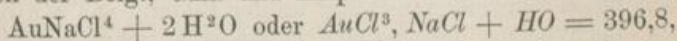
Maximale Einzelgabe 0,001 (Russ., Suec.); maximale Tagesgabe 0,003 (Russ.).

Aufbewahrung: sehr vorsichtig, vor Licht und Wärme geschützt.

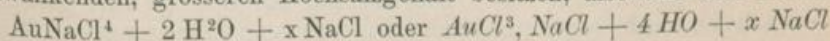
230. Auro-Natrium chloratum.

Auri et Sodii Chloridum U. S., *Chlorure d'or et de sodium* Gall.
Chlorgoldnatrium.

Nach der Belg., Gall. und Hisp. das FIGUIER'sche Goldsalz,



während die Präparate der übrigen Phkk. einen in mässigen Grenzen schwankenden, grösseren Kochsalzgehalt besitzen, also eine den Formeln



entsprechende Zusammensetzung haben.

Zur Darstellung dient nach der U. S. das Goldchlorid (Nr. 232), während nach den übrigen Phkk. reines metallisches Gold (Nr. 231) benutzt wird. Das Präparat der U. S. ist ein mechanisches Gemenge von

gleichen Theilen wasserfreiem Goldchlorid und Chlornatrium mit einem Gehalte von 32,4% Gold (U. S.).

Nach den übrigen Phkk. löst man Gold in einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure, eventuell unter Anwendung eines mässigen Druckes, wenn das Gold nicht in fein vertheiltem Zustande vorliegt. Zu diesem Zwecke bringt man das Metall mit dem Säuregemisch in ein Kölbchen, welches höchstens bis zur Hälfte davon gefüllt werden darf, und verschliesst dasselbe mit einem Gasleitungsrohr, welches durch eine Wassersäule von 10–20 cm Höhe gesperrt ist. Die durch Erhitzen über einer kleinen Flamme bewirkte Lösung wird durch Eindampfen bei mässiger Wärme von dem grössten Theile der überschüssigen Säure befreit, darauf mit Wasser verdünnt, mit der vorgeschriebenen Menge Kochsalz versetzt, filtrirt und im Wasserbade unter Umrühren eingetrocknet. Das Eintrocknen darf nicht über freiem Feuer geschehen, da das Goldchlorid sich bei zu starker Erhitzung leicht unter Bildung von Goldchlorür zersetzt.

Die Vorschriften der Phkk., auf 65 Th. Gold berechnet, würden lauten:

| | Aurum | Acidum hydrochloricum | Acidum nitricum | Natr. chloratum | Goldgehalt nach den Phkk. |
|----------------|-------|-----------------------|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Belg. | 65 | 195 v. 1,17 | 65 v. 1,33 | 19,5 | 49,445 |
| Gall. | 65 | 260 v. 1,171 | 52 v. 1,390 | 19,5 | 49,66% (berechnet) ¹⁾ |
| Neerl. | 65 | 195 v. 1,152 | 65 v. 1,337 | 99 ² / ₃ | 30 % |
| Helv. | 65 | 180 v. 1,120 | 60 v. 1,200 | 100 | 32,5 % |
| Germ. | 65 | 240 v. 1,124 | 65 v. 1,185 | 100 | mindestens 30 % |
| Graec. | 65 | 130 v. 1,135 | 65 v. 1,230 | 108 ¹ / ₃ | unbestimmt |
| Russ. | 65 | 195 v. 1,124 | 65 v. 1,200 | 108 ¹ / ₃ | ca. 30 % |

Goldgelbes, krystallinisches, geruchloses Pulver, nur sehr wenig hygroskopisch, von scharfem metallischem Geschmacke, leicht in 2 Th. Wasser zu einer goldgelben Flüssigkeit, in starkem Weingeist nur zum Theil löslich, beim Glühen unter Abscheidung von Gold sich zersetzend. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich bei der Digestion mit Eisenvitriol metallisches Gold als gelbbraunes Pulver ab; Zinnchlorür bewirkt eine braune bis violette Fällung (CASSIUS'scher Goldpurpur). Ein Präparat, welches freie Säure enthält oder mit durch Chlormagnesium verunreinigtem Kochsalz bereitet ist, wird an der Luft leicht feucht!

Prüfung. Unvollständige Löslichkeit in Wasser (gelblichweisser Rückstand) zeigt Goldchlorür an. Treten bei der Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes Nebel auf, so enthält das Präparat freie Säure. Kupfer giebt sich in der wässrigen Lösung durch Zusatz von überschüssigem Schwefelammonium an der Bildung von Schwefelkupfer zu erkennen; doch bedarf das zugleich entstehende Schwefelgold viel und starkes, gelbes Schwefelammonium zur Lösung, während es sich weit leichter in Schwefelkalium löst. Die Prüfung auf Goldgehalt geschieht am einfachsten nach der Germ. dadurch, dass man eine gewogene kleine Menge (0,5 g) im bedeckten Porzellantiegel langsam zum Glühen erhitzt,

¹⁾ Nach der von der Gall. angegebenen Formel und ihren Atomgewichten $\text{AuNaCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O} = 398$, kann das Präparat nur 49,497 % enthalten.

dann den erkalteten Rückstand mit Wasser auslaugt, trocknet und wägt; er soll bei Anwendung von 0,5 g mindestens 0,150 g = 30% betragen (Germ.). Nach der U. S. reducirt man die angesäuerte Lösung (0,5 + 20) durch Eisenvitriollösung (2 + 20), wäscht das ausgeschiedene Gold aus, trocknet und glüht es ($2 \text{AuCl}^3 + 6 \text{FeSO}^4 = \text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 2 \text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3 + 2 \text{Au}$); die Menge des Goldes muss 0,162 = 32,4% betragen (U. S.).

Zu beachten bleibt, dass der im Wasserbade getrocknete Salzlückstand immer noch etwas überschüssiges Wasser (bisweilen auch Säure) enthält, weshalb die Ausbeute an Salz etwas höher, dagegen sein Goldgehalt um ein wenig geringer ist, als die Rechnung ergibt.

Maximale Einzelgabe: 0,03 (Austr., Hung., Russ.), 0,032 (Neerl.), 0,05 (Belg., Germ.); maximale Tagesgabe: 0,10 (Austr., Hung.), 0,125 (Russ.), 0,13 (Neerl.), 0,20 (Belg., Germ.).

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Zutritt von Licht, Feuchtigkeit und organischen Substanzen geschützt.

231. Aurum.

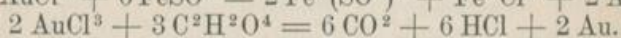
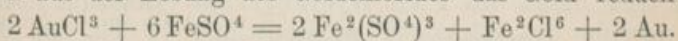
Or Gall., Oro Hisp., Gold.

$\text{Au} = 196,2$ oder $\text{Au} = 196,2$.

Findet sich gewöhnlich nur gediegen, meist begleitet von Silber, auch von Kupfer, Eisen, namentlich in Australien, Californien und Südafrika, selten in chemischer Verbindung mit Tellur oder Quecksilber.

Gelbes, sehr glänzendes, dehnbares und geschmeidiges Metall, weicher als Silber, unveränderlich an der Luft, unoxydirbar in der Hitze. Spec. Gew. je nach der Bearbeitung 19,3—20,7. Schmelzpunkt etwa 1200°. Salpetersäure oder Salzsäure greifen es nicht an, Königswasser löst es zu Goldchlorid (AuCl^3).

In fein vertheiltem, reducirtem Zustande bildet es ein gelbbraunes Pulver; in diesem Zustande führt es nur die Neerl. Man löst zur Darstellung desselben 1 Th. käufliches Gold in Königswasser, wodurch Silber als Chlorsilber abgeschieden wird, verdampft die Lösung zur Syrupconsistenz im Wasserbade, verdünnt den Rückstand mit 10 Th. Wasser, filtrirt und setzt dem Filtrate eine mit wenig Salzsäure angesäuerte klare Lösung von 5 Th. Ferrum sulfuricum in 20 Th. Wasser zu, digerirt eine Zeit lang, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser aus und trocknet. Auch durch Oxalsäure kann aus der Lösung des Goldchlorides das Gold reducirt werden.



Prüfung. Die Lösung in Königswasser, mit überschüssiger Oxalsäure gekocht, bis alles Gold gefällt ist, muss ein Filtrat geben, welches durch Schwefelwasserstoff weder für sich, noch nach vorheriger Sättigung mit Ammoniak verändert wird (fremde Metalle).

232. Aurum chloratum.

Aurum muriaticum, *Chlorure d'or Gall., Cloruro aurico Hisp., Goldchlorid.*

$\text{AuCl}^3 = 302,4$ oder $\text{AuCl}^3 = 302,4$.

Die durch Auflösen von reinem Gold in Königswasser (Nr. 50) erhaltene Lösung wird im Wasserbade (Hisp.) bis zur Trockne oder besser

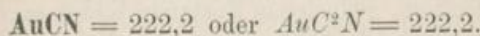
nach der Gall. im Sandbade bis zum beginnenden Austreiben von Chlor abgedampft. Die nach der letzteren Methode, welche eine völlige Austreibung der freien Säure gestattet, erhaltene, feste, krystallinische Masse enthält kleine Mengen von Goldchlorür, weshalb man sie noch einmal in Wasser lösen, die Lösung filtriren und wieder verdampfen muss, bis ein rasch erkalteter Tropfen zu einer festen Masse erstarrt. Darauf lässt man im Exsiccator über Chlorcalcium erkalten.

Rothgelbe, krystallinische, zerfliessliche Salzmasse, welche in Wasser, und, abweichend vom Natriumgoldchlorid, auch in Weingeist und Aether leicht und vollständig löslich ist und sich beim Glühen unter Zurücklassen von Gold zersetzt. Aus der gelben, wässrigen Lösung scheidet Ferrosulfat bei gelindem Erwärmen metallisches Gold als braungelbes Pulver ab. Die Reinheit ergibt sich durch die vollständige Löslichkeit in Weingeist und Aether (Abwesenheit von Chlornatrium), sowie durch den richtigen Goldgehalt (64,88%), welcher durch Glühen einer genau gewogenen Menge im Porzellantiegel ermittelt wird. Das durch Verdampfen der Lösung des Goldes in Königswasser im Wasserbad erhaltene Salz der *Hisp.* ist saures Goldchlorid, eine Verbindung von der Formel $AuCl^3, HCl + 5 H^2O = 428,8$ (enthaltend 45,75% Au), die sich von dem reinen Goldchlorid durch Nebelbildung bei Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes unterscheidet.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Licht, Feuchtigkeit und organischen Substanzen geschützt.

233. Aurum cyanatum.

Cyanuretum Auri medicinale Belg. I., Einfach Cyangold.



Wird nach der Vorschrift der Belg. I in der folgenden Weise bereitet: **1 Th. Aurum purum laminatum** wird in **3 Th. Aqua regalis** (Nr. 50) gelöst, die Lösung von **1,5 Th. Hydrargyrum cyanatum** in **4,5 Th. Aqua destillata fervida** hinzugegossen, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zu Pulver verrieben und mit **12 Th. Aqua destillata** gemischt. Nachdem sich bei ruhigem Stehen das Cyangold daraus abgeschieden hat, giesst man die überstehende Flüssigkeit davon ab, verdampft sie nach Zusatz von **1 Th. Hydrargyrum cyanatum** abermals zur Trockne, verreibt den Rückstand wiederum mit **12 Th. Aq. destillata**, lässt das entstandene Cyangold absetzen, vereinigt es mit dem erst gewonnenen und wäscht mit Wasser aus, so lange dasselbe noch Quecksilberchlorid daraus aufnimmt, wobei etwa die Hälfte des Cyangoldes, mit dem entstehenden Quecksilberchlorid und dem überschüssigen Quecksilbercyanid eine leichtlösliche Doppelverbindung bildend, mit fortgewaschen wird. Während des Abdampfens werden einige Tropfen Königswasser zugesetzt, damit das Cyangold keine gelb- bis ziegelrothe Farbe annimmt.

Das zwischen Fliesspapier getrocknete Präparat bildet ein citronengelbes, geschmackloses, in Wasser unlösliches, in Cyankalium und in Ammoniak lösliches Pulver, dessen Gewicht durch Behandlung mit Salpetersäure nicht verändert werden soll. Beim Glühen hinterlässt es reines Gold.

Aufbewahrung: vorsichtig, vor Licht geschützt.

234. Aurum foliatum.

Blattgold.

 $Au = 196,2$ oder $Au = 196,2$.

Wird erhalten durch Walzen und Ausschlagen des reinen Goldes, zuletzt zwischen Goldschlägerhaut (Blinddarm des Rindes oder der Katze). Es kommt, zwischen die Blätter eines kleinen Buches gelegt, in den Handel.

Sehr dünne, goldgelbe, stark glänzende, im durchfallenden Lichte grün durchscheinende Blättchen, welche sich weder in Salpetersäure, noch in Salzsäure lösen, wohl aber mit einer Mischung beider Säuren eine Lösung von den Eigenschaften des Goldchlorids (Nr. 232) geben.

Prüfung. Die mit dem Blattgold digerirte Salpetersäure muss nach dem Abgiessen (Germ. I), oder nach Verdunstung bis fast zur Trockne (Russ.) bei Uebersättigung mit Ammoniak klar und farblos (weisse Trübung Blei, blaue Färbung Kupfer) bleiben; die Lösung in Königswasser muss klar sein (weisser Rückstand Silber).

235. Aurum jodatum.

Joduretum Auri Belg. I.

 $AuJ^3 = 577,2$ oder $AuJ^3 = 577,2$ (Belg. I).

Das nur von der Belg. I aufgeführte Präparat wird durch Zusatz einer gesättigten wässrigen Lösung von Jodammonium zu einer ebenfalls gesättigten wässrigen Lösung von Goldchlorid, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht, und Vermischen mit etwa $\frac{1}{3}$ Volum Spiritus dargestellt. Man lässt den Niederschlag absetzen, wäscht ihn mit Spiritus nach und trocknet ihn an der Luft.

Gelbes, in kaltem Wasser unlösliches, bei 150° unter Verflüchtigung von Jod sich zersetzendes Pulver, welches durch Kalilauge unter Abscheidung von metallischem Golde, das durch Behandlung mit Salpetersäure nichts am Gewichte verlieren darf (Belg. I), zersetzt wird. Reines Goldjodid besitzt dunkelgrüne Farbe, verliert aber beim Trocknen viel Jod und geht allmählig in gelbes Goldjodür (AuJ) über. Wenn auch die Belg. ihrem Präparate die Formel AuJ^3 giebt, so lässt doch die ihm zugeschriebene Farbe vermuthen, dass es vorzugsweise aus AuJ besteht.

Aufbewahrung: vorsichtig, in luftdicht verschlossenen Glasstöpselflaschen, im Dunkeln und Kalten.

236. Aurum oxydatum.

Goldoxyd.

 $Au^2O^3 = 440,4 + Aqua$ oder $AuO^3 = 220,2 + Aqua$.

Zur Darstellung fällt man eine Goldchloridlösung mit Magnesia und entzieht dem aus Goldoxyd-Magnesia bestehenden Niederschlag die Magnesia durch Behandlung mit Salpetersäure. Die Belg. schreibt vor, 1 Th. Aurum chloratum in 400 Th. Aqua destillata zu lösen, 4 Th. Magnesia usta zuzusetzen und kurze Zeit zu kochen. Der entstandene Niederschlag wird ausgewaschen, so lange sich die Waschflüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure gelb färbt¹⁾, und darauf mit Salpeter-

¹⁾ Es bleibt etwa $\frac{1}{3}$ des Goldes als Goldoxyd-Magnesia in Lösung, welche durch Salzsäure in Chlorgold und Chlormagnesium zerfällt.

säure von 1,36 spec. Gew., welche mit ihrem **20fachen** Gewicht Wasser verdünnt ist, einige Stunden lang macerirt, dann mit salpetersäurehaltigem, schliesslich mit reinem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser weder durch Silbernitrat noch durch Natriumphosphat (nach Uebersättigung mit Ammoniak) gefällt wird, und darauf an der Luft getrocknet. Die Hisp. lässt eine siedend heisse Lösung von **1 Th.** Goldchlorid in **40 Th.** Wasser so lange mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat versetzen, bis dadurch kein Aufbrausen mehr entsteht und die Flüssigkeit farblos geworden ist, wäscht sodann den entstandenen Niederschlag aus, so lange Silbernitratlösung die Waschflüssigkeit noch verändert und trocknet im Dunkeln.

Gelbes, olivengrünes bis (nach der Belg. I) rothbraunes Pulver, welches bei 100° seinen Wassergehalt verliert (der nach dem Austrocknen im Vacuum über Chlorcalcium 3 Mol., beim Trocknen an der Luft aber erheblich mehr beträgt) und in Salzsäure, sowie in Alkalien vollständig löslich ist. Durch Einwirkung des Lichtes, sowie durch eine 100° nur unerheblich übersteigende Erhitzung wird es zu metallischem Gold reducirt. Der Gehalt an Gold in dem über Chlorcalcium getrockneten Präparate beträgt 77,91%.

Aufbewahrung: vorsichtig, in vor Licht geschützten, fest verschlossenen Flaschen.

237. Bacilli.

Crayons médicamenteux Gall., Stäbchen, Stängelchen.

Für den äusserlichen oder innerlichen Gebrauch bestimmte Mittel, denen man durch Ausgiessen in Formen, Pressen durch enge Oeffnungen oder Ausrollen die Form dünner und meist verhältnissmässig langer Cylinder giebt, um sie in dieser Form in Körperöffnungen einführen, zum Betupfen kleiner Flächen benutzen oder sie, namentlich für den Genuss, mit Leichtigkeit in kleine Bruchstücke zertheilen zu können.

Für äusserliche Zwecke führt die Gall. solche Stäbchen aus Silbernitrat (Nr. 218 u. 220) und aus Kupfersulfat, die geschmolzen und in Formen ausgegossen, und solche aus Jodoform und aus Tannin, welche mit 5% Gummipulver fein gerieben, dann durch Zusatz von ein wenig Glycerin und Wasser zu einer plastischen Masse angestossen und schliesslich zu dünnen Stängelchen ausgerollt werden. Oefter wird auch das Jodoform mit Hilfe von Cacaobutter oder einer dicken Gelatinelösung in Stäbchenform gebracht.

Innerlich finden vereinzelte Mittel bisweilen in Stäbchenform Verwendung, z. B. als Naschwerk, wie die früher vielfach üblichen **Bacilli Liquiritiae**, oder zur Minderung des Hustenreizes, wie das sog. **Cachou**, oder zur Parfumirung des Athems, zu welchem Behuf solche und ähnliche Zubereitungen mit kleinen Mengen ätherischer Oele ihrer ganzen Masse nach durchfeuchtet oder auch nur von aussen mit deren spirituöser Lösung besprengt werden.

Anderer Art sind die, ebenfalls als **Bacilli** bezeichneten, aber nicht bloss cylindrisch, sondern oft auch konisch zugeschnittenen Stifte aus den Stengeln der *Laminaria digitata* und *L. Cloustoni* (*Laminaria*-Stifte), wie aus Holz und Wurzeln der *Nyssa aquatica* L. (*Tupelo*-Stifte), welche in Berührung mit wässrigen Flüssigkeiten bedeutend, namentlich in der Richtung des Querschnittes, aufschwellen, und daher bei manchen chirurgischen Operationen als Erweiterungsmittel gebraucht werden.