

Acetum aromaticum.

Die Anwendung des Essigs zur Herstellung gewürzhaft riechender und wirkender Präparate beruht theils auf dem Umstande, dass die Essigsäure ein beträchtliches Lösungsvermögen für ätherische Oele besitzt und deshalb die betreffenden Pflanzentheile mehr oder weniger daran erschöpft, theils auch darauf, dass der Geruch der Säure in Verbindung mit den riechenden Stoffen der angewendeten Pflanzentheile einen besonders erfrischenden Charakter annimmt, der den weingeistigen Lösungen dieser Stoffe abgeht. Von dem Gebrauch dieser Composition zum Räuchern als Miasmenzerstörendem Mittel ist man jetzt jedoch abgekommen, indem dieser Zweck natürlich nicht erreicht werden kann durch Räuchern mit Essig, Chlor dagegen in diesen Fällen durch Zerstörung der Miasmen in Folge von Wasserstoff-Entziehung das sicherste Mittel ist. Die ursprüngliche Vorschrift zur Bereitung derartiger Essige soll aus Frankreich stammen, wo dieses Mittel zur Pestzeit sich grossen Ruf erwarb, und die Composition, welche unsere Pharmakopoe vorschreibt, kommt der ursprünglichen durch den Gehalt von Kamphor und Knoblauch, den die preussische Pharmakopoe vermieden, noch am nächsten.

Acetum camphoratum.

Hiebei ist auf einen gehörig starken Essig zu sehen, indem das Präparat sonst leicht trüb wird.

Acetum scilliticum.

Vorstehende Vorschrift verlangt, wie auch die vorhergehenden zu Acetum aromaticum und camphoratum kein Filtriren, obgleich es schwer ist, diese Essige ausserdem hell zu erhalten. Es dürfte daher diese Prozedur um so weniger vermieden werden, als dadurch der Güte des Präparats gewiss kein Eintrag geschieht. Ferner scheint uns das Ver-

hältniss der trocknen zu der frischen Zwiebel nicht ganz das richtige zu sein, indem nach *Vogel's* Analyse die frische Meerzwiebel 75 per Cent an Wasser enthält; es ist nun allerdings die officinelle trockne Meerzwiebel nie so trocken, doch würde die Hälfte trockner, im Gegensatz zu der frischen, gewiss das richtigere Verhältniss sein. Dieser Essig enthält den wirksamen Bestandtheil der Meerzwiebel, das Scillitin; der Niederschlag, welcher sich bei längerem Stehen bildet, besteht aus citronensaurem und gerbsaurem Kalk.

Einige Pharmakopöen haben noch andere medizinische Essige aufgenommen, von welchen wir hier die bemerkenswerthesten anführen, indem wir nicht zweifeln, dass selbe ganz zweckmässige Präparate sind: *Acetum cantharidum* Pharm. Lond., ist darzustellen durch Ausziehen von 2 Unzen gröblich gepulverter Canthariden mittelst 20 Unzen starken Essigs bei Stägiger Maceration, und nachheriger Auspressen und Filtriren. *Acetum Opii* Pharm. Dubl. et Edinb. wird ebenso bereitet in dem Verhältnisse von 4 Unzen Opium auf 16 Unzen destillirten Essigs.

Acetum venale.

Der im Handel befindliche Essig wird nach verschiedenen Methoden und aus verschiedenen Materialien im Grossen dargestellt, er muss somit auch sehr abweichende Verhältnisse der Zusammensetzung, Concentration, Färbung und Verunreinigung darbieten. Die Bereitungsarten des Essigs lassen sich jedoch unter zwei Rubriken zusammenfassen, von denen die erste die Ueberführung des Alkohols spirituöser Flüssigkeiten in Essigsäure in sich begreift, die zweite dagegen diese Säure als Zersetzungsprodukt anderer organischer Körper auftreten lässt. Prozesse, bei welchen dieses der Fall ist, sind die trockene Destillation, Einwirkung künstlicher Oxydationsmittel (chromsaures Kali und Schwefelsäure, Salpetersäure und ähnliche).

I. Ueberführung des Alkohols in Essigsäure.

Das Schema dieses Prozesses ist ein einfacher Oxydationsvorgang, wobei der Alkohol vier Atome Sauerstoff aufnimmt, von denen zwei zur Wasserbildung, zwei andere zur höheren Oxydation des zurückbleibenden Atomcomplexes verwendet werden, nach der Formel:



d. h. ein Atom Alkohol liefert ein Atom Essigsäure und zwei Atome Wasser.

Drücken wir dieses Verhältniss in Zahlen aus, so ergibt sich aus dem Atomgewicht des Alkohols (46) und demjenigen der Essigsäure (60) nach der Proportion

$$46 : 60 = 100 : x = (130,435)$$

dass 100 Theile absoluten Alkohols 130,4 Theile höchst concentrirter Essigsäure (Eisessig) liefern müssen.

Diese Umwandlung entspricht somit vollkommen dem chemischen Begriffe einer Verwesung, welche aber bei stickstofflosen organischen Körpern so häufig den Namen Gährung und zwar, zur Bezeichnung des Endproductes, saure Gährung führt. Die Benennung ist um so mehr gerechtfertigt, wenn die Sauerstoffaufnahme, wie diess bei der Essigbildung so häufig der Fall ist, unter dem Einflusse eines Fermentes geschieht.

Ein solches ist zwar in unserm vorliegenden Falle nicht absolut nothwendig, indem die Oxydation auch ohne allen Gährungserreger vor sich geht, wenn nur die übrigen zu allen Fermentationen nothwendigen Bedingungen eingehalten sind, nämlich Anwesenheit von Wasser, mittlere Temperatur (25—30°) und Sauerstoffzutritt. Das erstere ist hier besonders nothwendig, indem absoluter Alkohol nicht nur selbst nicht gährungsfähig ist, sondern ähnliche Vorgänge auch in andern Körpern gänzlich aufzuheben vermag; übrigens sind auch in diesem Prozesse Fermente von wesentlich förderndem Einflusse, wenn derselbe nämlich mit Hülfe des atmosphärischen Sauerstoffs durchgeführt werden soll, dagegen sind sie vollkommen überflüssig, wenn er durch dieses Element in chemisch-gebundenem Zustande eingeleitet wird.

Aus diesen beiden Möglichkeiten resultiren uns also zwei Hauptmethoden der Ueberführung des Weingeists in Essig: a) durch freien, b) durch gebundenen Sauerstoff.

II. Essigbereitung durch freien Sauerstoff. Essiggährung.

Sie wird gewöhnlich mit Hülfe eines Gährungserregenden Stoffes ausgeführt, wozu hier gerechnet werden können

- | | | |
|-----------------------|---|--------------------------------|
| als stickstofflose | { | freie Essigsäure, |
| | { | Weinsteinsäure, |
| | { | Eiweiss, |
| als stickstoffhaltige | { | Kleber, |
| | { | Essigmutter (Mykoderma aceti), |
| | { | saure Hefe. |

1. Die Herbeiführung der günstigsten Bedingungen für den Oxydationsprozess macht nun das Wesen der Essigfabrikation aus, welche heut zu Tage ungleich rascher ausgeführt wird, als dies früher der Fall war, und daher die Bezeichnung „Schnell-Essigfabrikation“ angenommen hat. Nach diesem Verfahren bringt man die zu säuernden weingeisthaltigen Flüssigkeiten (Essiggut) auf den obern mit vielen kleinen Löchern versehenen Boden eines Fasses, so dass sie ihren Weg durch diesen nur langsam, tropfenweise, nehmen können; das Fass ist in seinem grossen Hohlraume mit Buchenholzspänen gefüllt, welche vorher in Essig gelegt worden waren, so dass das Essiggut langsam durch deren Masse hindurchsickert. Man sieht, dass die ganze Einrichtung den doppelten Zweck hat, die Flüssigkeit möglichst zu zertheilen und sie somit in sehr grosser Oberfläche dem Sauerstoffe darzubieten, andererseits aber eine innige Berührung mit dem Essigbilde zu vermitteln. Fügt man zu diesen beiden Bedingungen noch die des raschen Luftwechsels (durch seitliche Oeffnungen im obern Theile des Fasses) und die der Erhöhung der Luftwärme bis zu 33° C., so geht in der That der ganze Umwandlungsprozess in so kurzer Zeit von Statten, dass der obige Name hinreichend gerechtfertigt erscheint. Ungeachtet dieser Vorsichtsmassregeln geht in den meisten Fällen ein Theil des vorhandenen Alkohols unverändert durch den Apparat, so dass zur vollständigen Ansäuerung eine Wiederholung des Verfahrens bis zum dritten Male nothwendig wird.

2. Für die gewöhnlichen Bedürfnisse werden die spirituösen Flüssigkeiten, Wein, Bier, Fruchtsäfte etc., welche in Essig umgewandelt werden sollen, bloss mit schon fertigem Essig vermischt und bei gehöriger Temperatur und hinreichendem Luft- resp. Sauerstoffzutritt sich selbst überlassen, wie dies auch die Pharmakopoe unter dem folgenden Präparate, *Acetum vini*, vorschreibt. Es ist evident, dass auch hier der Gährungsreger schon gebildete Essigsäure ist. Für den fertigen Essig empfiehlt die Pharm. die Aufbewahrung in wohlverschlossenen Gefässen, aus denen durch vorläufige Dampfbildung selbst alle Sauerstoffreste zu entfernen seien, diese Anordnung kann zweckmässig genannt werden, indem sie auf die Verunreinigungen Bezug hat, welche sich in jedem aus obengenannten Materialien erzeugten Essig vorfinden. Zu diesen fremdartigen Bestandtheilen gehören stickstoffhaltige Körper (Pflanzeneiweiss, Kleber) Gummi, Salze, von denen die erstern besonders, unter dem fortgesetzten Einflusse des Sauerstoffs, Veränderungen, der wirklichen Fäulniss angehörend, erleiden, welche endlich das ganze

Präparat unbrauchbar machen. Auch der vollständigste Luftausschluss ist indess nicht im Stande, einer Erscheinung vorzubeugen, welche mit zu den interessanteren der Chemie überhaupt gehört, nämlich der Bildung des oben erwähnten Pilzes, *Mykoderma aceti*, der sog. Essigmutter. In jedem, von den genannten Beimengungen nicht vollkommen freien Essig, scheiden sich nach einer gewissen Zeit gallertartige, hautförmige Massen ab, welche, zuerst äusserst fein und durchsichtig, nach und nach an Consistenz gewinnen und endlich ziemlich dicke, nur durchscheinende, Membranen darstellen. Die mikroskopische Untersuchung lässt sie als Aggregate kleiner Schimmelpflanzen erkennen, deren Entstehung sich in so ferne auf chemischem Wege erklärt, als man sie für eine direkte Verbindung von Essigsäure mit Protein betrachten kann, bei welchem Verbindungsvorgange nur auf je 2 Atome Essigsäure noch ein Atom Wasser einzutreten braucht, um der angenommenen Formel für die Zusammensetzung des Pilzes zu genügen. Für diese Annahme stützt man sich auf die Thatsache, dass die Pflänzchen in der That durch Kalilauge in Protein und Cellulose zerlegt werden, so dass nur die Ueberführung von Essigsäure in Cellulose noch strengen Beweises bedarf, da aber 1 Atom Cellulose $C^{24} H^{21} O^{21}$ nur durch 3 Wasseräquivalente von 6 Atomen Essigsäure verschieden ist, so hat man bis jetzt keinen Anstand genommen, die Aufnahme dieses Wassers für möglich und wahrscheinlich zu halten.

Wie dem auch sei, der Pilz ist zwar keine nothwendige Bedingung für das Zustandekommen der sauern Gärung, jedenfalls aber ein so kräftiges Ferment, dass er früher vielfach zu deren Einleitung empfohlen wurde und wirklich ebensogut benützt werden kann, um spirituose Flüssigkeiten in Essig überzuführen, als die gegenwärtig fast ausschliesslich im Gebrauch stehende fertige Essigsäure.

Die Essigbildung mit atmosphärischem Sauerstoff wird nun endlich noch durch sog. Contactwirkung eingeleitet. Es besitzt vor allem das fein zertheilte Platin (Platinmohr) die Eigenschaft in hohem Grade, den freien Sauerstoff zwischen seinen Massetheilchen zu verdichten und ihn dadurch sehr zu erhöhter chemischer Thätigkeit anzuregen, wie dies durch eine grosse Anzahl von Versuchen bewiesen wird. Wir haben unter diesen nur anzuführen, dass er bei hinreichendem Sauerstoffzutritt alle Alkohole in die ihnen entsprechenden Säuren überzuführen vermag, so dass unter seinem Einflusse gewöhnlicher Weingeist in Essigsäure, Kartoffelfuselöl (Amylalkohol) in Baldriansäure etc. verwandelt werden. Man hat auch angefangen, dieses Ver-

mögen des Platinmohrs zur Darstellung im Grossen zu benutzen, und bringt zu diesem Zwecke in einen Glasschrank eine Anzahl von Schalen, auf welche der Platinmohr mit dem zu säuernden Weingeist gebracht wird. Selbstverständlich muss auch in diesem Apparate für beständige Sauerstoffzufuhr durch Ventilation gesorgt werden.

Sehr grosse Quantitäten von Essig werden gegenwärtig durch trockene Destillation des Holzes, bei Gelegenheit der Gasbereitung, erhalten und in den Handel geliefert. Da diese Darstellungsweise jedoch niemals im kleineren Massstabe lohnend ausgeführt werden könnte, so möge sie hier nur desswegen andeutungsweise berührt werden, weil die Essigsäure so häufig als Produkt der trockenen Destillation organischer Körper berücksichtigt werden muss.

Das saure Destillat, welches durch die zahlreichen anderweitigen empyreumatischen Stoffe schwärzlich braun gefärbt ist und einen penetranten brenzlichen Geruch besitzt (roher Holzessig) wird mit Soda oder Kalkhydrat gesättigt und zur Trockne eingedampft. Durch einen langsamen und behutsam geleiteten Röstprozess werden nun die beigemengten Brandöle und Harze theils dampfförmig verjagt, theils verbrannt, und das essigsäure Salz ziemlich weiss erhalten, so dass daraus dann durch abermalige Destillation mit Salz- oder Schwefelsäure eine farblose und beliebig starke Essigsäure gewonnen werden kann. Die so bereitete Essigsäure wird jetzt in sehr concentrirtem Zustande unter dem Namen Essigsprit (*Acetum concentratum*), in den Handel gebracht.

Die Pharmakopoe fordert von dem käuflichen Essig die Concentration, dass 2 Unzen desselben eine Drachme kohlen-saures Kali zu sättigen vermögen; 69,2 Gran kohlen-saures Kali (ein Atom) verlangen zur Neutralisation = 51 Gran (ein Atom) wasserfreier Essigsäure, oder 60 Gran ersten Hydrates derselben (Eisessig), welche also ungefähr in obiger Quantität enthalten sein müssten; für die angenommene Drachme reduziert sich der Gehalt auf 52,17 Grane, es entspricht dies einem Procentgehalte von 5,43 des ersten Hydrates. Wenn man nun zur Prüfung des Essigs, welche allerdings schon für den Ankauf von Wichtigkeit ist, eine Drachme des Kalisalzes auf zwei Unzen desselben verwendet, so wird man bei zu schwachem Produkte aus dem als überschüssig gebliebenen Kalireste ersehen können, dass der Essig zu verdünnt sei, es dürfte aber schwerlich gelingen, daraus einen auch nur irgend annähernden Schluss auf seinen wirklichen Gehalt zu machen, leicht dagegen könnte man sich durch folgendes Verfahren über letztern vergewissern: Man löst 178 Grane (3 Drachmen und 7 Gran) mög-

lichst kohlenstofffreies Kali in Wasser auf, und vermehrt das Volumen der Lösung durch neuen Wasserzusatz auf 100 Cubik-Centimeter, man erhält dadurch eine vorräthig aufzubewahrende Flüssigkeit, von welcher je 1 CC. in einer halben Unze Essig einen Prozent Essigsäure (erstes Hydrat) sättigt. Zum Gebrauche wird nun genau eine halbe Unze des zu prüfenden Präparates abgewogen und durch einige Tropfen Lakmestinktur deutlich roth gefärbt, dann aus einer in CC. getheilten Bürette allmählig unter Umrühren so lange mit der Kalilösung versetzt, bis die Farbe in blau-violett übergegangen ist; die Anzahl der verbrauchten Cubik-Centimeter und ihrer Bruchtheile gibt nun direkt die Procente der vorhandenen Essigsäure (als erstes Hydrat) an.

Die Verunreinigungen des Essigs betreffend, macht die Pharmacopoe zuerst auf „andere Säuren“ aufmerksam; in dem aus Weingeist nach der Schnellbereitungs-Methode dargestellten Essig könnten nun eigentlich nur dann fremde Säuren zugegen sein, wenn sie demselben absichtlich zugesetzt wären; es geschieht aber diess einmal so häufig, dass die Erinnerung schon desswegen nicht überflüssig ist, dann aber wird der käufliche Essig eben so oft mit dem oben erwähnten Sprit-Essig „angeschärft“; da nun letzterer aus begreiflichen Gründen häufig Salzsäure, schweflige Säure oder Schwefelsäure hält, ist die Vorprüfung in jedem Falle gerechtfertigt.

Die gewöhnlichste Verunreinigung des Essigs ist Schwefelsäure, welche ihm häufig behufs Erhöhung seiner Acidität beigesetzt wird. Man ermittelt ihre Gegenwart durch Zusatz von Chlorbaryumlösung; erfolgt dadurch ein weisser Niederschlag, welcher in reiner kochender Salzsäure nicht löslich ist, so ist die Anwesenheit der Schwefelsäure erwiesen. Kleine nichtssagende Trübungen müssen hier selbstverständlich unberücksichtigt bleiben, indem äusserst geringe Quantitäten von Schwefelsäure, selbst wenn sie absichtlich zugesetzt wären, ohne alle Bedeutung sind. Zur quantitativen Bestimmung dieser Säure müsste der aus einer gewogenen Essigquantität erhaltene Barytniederschlag auf einem kleinen Filtrum von schwedischem Filtrirpapier gesammelt, und nach vollständigem Auswaschen und Glühen gewogen werden; ist a die Menge desselben, so ergibt die Proportion $116,6 : 49 = a : x$ die Quantität englischer Schwefelsäure, die in dem zum Versuche verwendeten Essig vorhanden ist.

Salzsäure findet sich viel seltener im Essig vor als die vorige, sie wird bekanntlich durch salpetersaures Silber ermittelt; schon in etwas trübem Essig dürfte dieses Reagens nicht direkt zugesetzt werden, weil

man sich durch vorhandenes Pflanzenprotein täuschen lassen könnte, in diesem Falle, sowie bei stark gefärbtem Essig, ist es unerlässlich, einen kleinen Theil von dem Untersuchungsobjekte im Sandbade überzuziehen und im Destillate die Reaktion vorzunehmen, der Niederschlag muss sich vollkommen in Ammoniak lösen. Von sehr kleinen Trübungen gilt das von der Schwefelsäure Gesagte.

Durch nachlässige Bereitung oder Aufbewahrung des Essigs in kupfer- oder bleihaltigen Gefässen kann derselbe diese Metalle in Lösung enthalten, ausserdem können ihm dieselben in verbrecherischer Absicht beigesetzt werden. Zu ihrer Ausmittlung für gerichtliche Zwecke muss ein Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases längere Zeit durch den Essig geleitet werden; den entstandenen schwarzbraunen Niederschlag lässt man absitzen und sammelt ihn dann auf einem möglichst kleinen Filtrum. Nach gehörigem Auswaschen wird er davon mittelst der Spritzflasche in ein Schälchen ab gespült, mit etwas Salzsäure übergossen und unter Erwärmung tropfenweise mit Salpetersäure versetzt bis zur vollständigen Auflösung; wird diese durch überschüssiges Ammoniak blau gefärbt, so ist Kupfer, wird durch schwefelsaures Natron ein weisser Niederschlag erzeugt, so ist Blei die metallische Verunreinigung des Essigs.

Alle fremdartigen Salze werden übrigens in dem Abdampfungsrückstande des Essigs ermittelt.

Acetum Vini.

Ueber die Bereitung und Aufbewahrung des aus Wein bereiteten Essigs wurde unter Acetum venale alles Wesentliche gesagt; alles dort Angeführte über Stärke, Verunreinigungen und Verfälschungen gilt auch hier. Die Farbenveränderung durch ätzendes Ammoniak, welche die Pharmakopoe anführt, soll ohne Zweifel die Abstammung des Essigs aus Wein darthun, indem der Farbstoff des letztern durch Alkalien dieselbe Umwandlung von hellgelb in das röthliche erleidet.

Acidum aceticum.

Was zunächst die Vorschrift der Pharmakopoe für die Darstellung dieses Präparates betrifft, so ist ersichtlich, dass dieselbe für ein Aequivalent des krystallisirten Natronsalzes ein solches der Schwefelsäure verlangt, zwar würden nach der Rechnung 30 Unzen essigsauen Natrons nur 10,8 Unzen ersten Schwefelsäurehydrates erfordern, da aber

das Vitriolöl des Handels immer etwas wasserhaltiger ist, so kann der Ueberschuss von einer Unze nur zweckmässig genannt werden. Eine andere schon nach Abfassung der preussischen Pharmakopoe durch *Mohr* zur Sprache gebrachte Frage, ist auch für diese Vorschrift wieder aufgetaucht, diejenige nämlich, ob nicht zweckmässiger die doppelte Menge Schwefelsäure angewendet würde, um der vorläufigen Bildung von doppelt schwefelsaurem Salze zuvorzukommen und damit die Destillation zu erleichtern. *Mohr* hat durch eine Reihe von vergleichenden Destillationen mit verschiedenen Schwefelsäure-Mengen zu beweisen gesucht, dass die Anwendung bloss eines Aequivalentes Schwefelsäure durchaus keine nachtheiligen Folgen, weder für den Fortgang der Destillation, noch für die Reinheit des Produktes nach sich ziehe, und wir müssen gestehen, dass uns selbst die Bereitung der Essigsäure mit den Verhältnissen der Pharmakopoe niemals die geringste Schwierigkeit antgegengesetzt hat. Wahr ist allerdings, dass gegen Ende der Operation die Hitze bis zum Schmelzpunkt des Retortenrückstandes verstärkt werden muss, wenn alle Essigsäure gewonnen werden soll, die im Salze enthalten war, was hier aber keineswegs nothwendig ist. Das vorgeschriebene Verhältniss ist in der That dasjenige, welches sich in einer praktischen Versuchsreihe als das bequemste für die Ausführung erwiesen hat. Auffallend ist dagegen, dass die Pharmakopoe, die bei Aufstellung der Formel den *Mohr*'schen Versuch im Auge gehabt zu haben scheint, eine so geringe Menge des Destillates annimmt, nämlich circa 15 Unzen, während jener doch als Resultat 24½ Unzen ergibt.

In neuerer Zeit hat das Natronsalz die Verbindungen mit andern Basen für die Darstellung der Essigsäure fast völlig verdrängt und zwar aus dem doppelten Grunde, weil dasselbe einmal mehr Säure liefert, als die meisten andern Salze, und dann, weil auch der Retortenrückstand (Glaubersalz) eher verwerthet werden kann, als dies bei Kalk oder Blei als Basis der Fall ist. Früher benutzte man die beiden letztgenannten Acetate oder das essigsäure Kupfer. Aus folgender Tabelle sind die Verhältnisse ersichtlich, in denen die wasserfreie Essigsäure durch die verschiedenen Materialien geliefert wird:

Entwässerter Bleizucker liefert	:	31,3	Prozente
" Grünspan	"	56,2	"
Essigsäures Natron	"	62	"
" Kalk	"	64,6	"

Man sieht hieraus, dass das Kalksalz relativ das ergiebigste Produkt für Essigsäuredarstellung wäre, für die Ausführung im Kleinen

aber wird der geringe Vortheil im Destillate durch die Nutzlosigkeit des Nebenproduktes, wenigstens bei Anwendung von Schwefelsäure schon vollkommen aufgehoben, abgesehen davon, dass der entstehende Gyps die Destillation durch Stossen der Flüssigkeit erschwert. Die Anwendung von Salzsäure setzt aber, ihrer eigenen leichten Destillirbarkeit wegen, zu sehr der Gefahr der Verunreinigung des Destillates aus. Nur im ganz grossen Massstabe der Essigbereitung aus den Produkten der trockenen Destillation wie sie unter *Acetum venale* beschrieben wurde, bedient man sich des Kalksalzes.

Häufiger, und in manchen Ländern noch vorschriftsmässig, wird der Bleizucker der Destillation mit Schwefelsäure unterworfen, will man denselben in Gebrauch ziehen, so ist sehr anzuzufempfehlen; seine wässrige Lösung mit Schwefelsäure zu versetzen und das gebildete schwefelsaure Blei in bedeckten Gefässen erst absitzen zu lassen, dann die decanthirte Flüssigkeit für sich zu destilliren. Wollte man die Substanzen direkt in der Retorte mischen, so würde der schwerpulverige Niederschlag stossweisses Kochen der Flüssigkeit und darauffolgende Verunreinigung des Destillates bedingen. Glasgefässe werden selbst durch ungleichmässiges Anhaften des Bodensatzes der Gefahr des Zerspringens ausgesetzt.

Als Eigenschaften der Essigsäure verlangt die Pharmakopoe nun zuerst: ein specifisches Gewicht von 1,040; es gibt indess wenige Flüssigkeiten, deren Gehalt bei verschiedenen Concentrationen so wenig mit dem specifischen Gewichte übereinstimmt als gerade die Essigsäure, während z. B. in den verdünntesten Säuren der Gehalt regelmässig mit jedem Tausendtheil des spec. Gewichts zunimmt, bleibt letzteres in den concentrirteren selbst bei 10 Prozenten Unterschied vollkommen unverändert, so dass eine Säure von 81 Prozent fast genau dieselbe Eigenschwere besitzt, wie die 90prozentige. Gerade in den Dichtigkeitsgrenzen aber, in denen das officinelle Präparat sich bewegt, führt noch jeder Unterschied in der dritten Decimale um Eins, eine Differenz von einem Gehaltprocente mit sich, so dass die einschlägige Bestimmung mit besonderer Sorgfalt ausgeführt sein muss, wenn sie bestimmte Anhaltspunkte gewähren soll.

Ferner wird von der Säure „völlige Flüchtigkeit“ verlangt, sie soll also nach dem Verdunsten auf einer blanken Fläche keinerlei Rückstand hinterlassen. Ein solcher würde auf in Lösung befindliche Salze deuten, welche, wenigstens bei einiger Reinlichkeit in den Gefässen nur durch die Dämpfe bei der Destillation mit übergerissen sein könnten;

Destillationsgemische, welche vermöge suspendirter Körper den Dampfblasen schwer Durchgang gestatten und sie erst nach Erreichung einer gewissen Spannung aufsteigen lassen, sind besonders geneigt, Tropfen in die Höhe zu schleudern und sie dem Destillate beizumengen, Beispiele hiezu liefern die oben citirten Mischungen des Kalk- und Bleisalzes. Sollte die Essigsäure feuerfeste Abdampfungsrückstände liefern, so bleibt zu Ihrer Reinigung nichts anderes übrig, als sie nochmals möglichst ruhig im Sandbade überzudestilliren.

Die Befreiung von empyreumatischen Stoffen, deren Gegenwart man jedoch häufiger durch gelbliche Färbung des Präparates als an dem brenzlichen Geruche wahrnehmen wird, (wenigstens müsste man den stechenden Geruch der Essigsäure selbst vorher durch Neutralisation zum Verschwinden bringen) dürfte schon schwerer zu erreichen sein, so dass es wohl in den meisten Fällen vorzuziehen wäre, eine so verunreinigte Essigsäure bei Seite zu setzen und neue anzufertigen. Das Verfahren zur Reinigung müsste übrigens ähnlich gehalten werden, wie es oben für den rohen essigsauren Kalk beschrieben wurde.

Die Aufsuchung der Schwefelsäure und der metallischen Verunreinigungen wurde unter Acetum venale beschrieben, so dass Wiederholung hier unnöthig ist, für die schweflige Säure aber, die nur in destillirtem Essig vorkommen kann, mag noch bemerkt werden: Bei etwas concentrirter Säure ist es nicht möglich, die Gegenwart der schwefligen Säure mit Sicherheit durch den Geruch auszumitteln, da beide eigentlich mehr durch ein stechendes Gefühl als durch eine eigentliche Geruchsempfindung wahrgenommen werden; beide aber verschwinden durch Neutralisation gleichzeitig, man thut also besser, sich sogleich durch Reaktionen zu vergewissern. Das empfindlichste Reagens für schweflige Säure ist auf folgende Weise herzustellen: es wird gewöhnlicher dünner Stärkekleister angefertigt und demselben während des Kochens eine ganz kleine Quantität Jodkalium zugesetzt. Für den jedesmaligen Gebrauch taucht man ein Papierstreifchen in den Kleister und bläut dasselbe, indem man es einen Augenblick über die geöffnete Chlorwasserflasche hält; die blaue Jod-Stärkmehlverbindung wird dann mit der zu untersuchenden Essigsäure in Berührung gebracht und wird durch die geringsten Mengen anwesender schwefliger Säure entfärbt. Das Reagens ist um so empfindlicher, je weniger Jodkalium dem Kleister zugesetzt wurde.

Die schweflige Säure wird übrigens auch durch Chlorbaryum angezeigt, mit welchem sie einen weissen Niederschlag bildet, dieser ist

jedoch, zum Unterschiede vom schwefelsauren, in kochender Salzsäure löslich. Enthält eine Essigsäure wirklich schweflige Säure, so wird sie mit Braunstein versetzt, unter zeitweiligem Umschütteln einige Tage damit in Berührung gelassen, vom Ueberschusse durch Absitzen und Dekanthiren getrennt und noch einmal ruhig destillirt, die schweflige Säure findet sich als Manganvitriol im Retortenrückstande.

Unsere Pharmakopoe hat das erste Hydrat der Essigsäure, den sogenannten Eisessig (Radikaleessig), welches auch mit Rücksicht auf die basische Rolle des Wasseratomes oft wasserfreie Essigsäure genannt wird, nicht aufgenommen, was durch die äusserst seltene Verwendung desselben gerechtfertigt ist, für den Fall des Bedürfnisses bemerken wir also bloss, dass ein inniges Gemenge von 82 Theilen entwässerten essigsäuren Natrons und 140 Theilen doppelt schwefelsauren Kalis der Destillation unterworfen wird, woraus man, obige Gewichtstheile zu Unzen angenommen, circa 40 Unzen des gewünschten Eisessigs erhält.

Aceton. Dieses Derivat der Essigsäure mag hier in so ferne noch in kurzen Andeutungen berührt werden, als es in neuerer Zeit auch in den Arzneischatz aufgenommen wurde.

Wenn man essigsäure Salze für sich der trockenen Destillation unterwirft oder sie in Berührung mit starken Basen erhitzt, so verliert die Essigsäure wie viele andere organische Säuren ein Atom Kohlenstoff und zwei Atome Sauerstoff als Kohlensäure, zu Gunsten der Basis, es entstehen unter diesen Umständen neue organische Substanzen, die man mit dem generellen Namen der Cetone bezeichnet und durch Anhängen der Endsilbe *on* an den Namen des Mutterstoffes charakterisirt. (*Butyron, Valeron.*) Ziehen wir demzufolge von der Formel der gebundenen Essigsäure $C^4 H^3 O^3$ ein Atom Kohlensäure ab, so bleibt $C^3 H^3 O$ für die Zusammensetzung des Acetons; viele Gründe aber lassen sich für die Annahme aufstellen, dass diese Formel zu verdoppeln, also $C^6 H^6 O^2$ zu schreiben sei, so dass das Präparat auch als Aldehyd der Propionsäure betrachtet werden kann. Am bequemsten wird das Präparat dargestellt, indem man 40 Unzen krystallisirten Bleizuckers mit 10 Unzen gebrannten Kalkes innig mengt, wobei das Krystallwasser des Bleisalzes den Kalk hydratirt, und dann aus eisenen oder mit Lehm beschlagenen Glas-Retorten bei möglichst guter Abkühlung destillirt. Das eigenthümlich aromatisch riechende Destillat ist wasserhaltig und muss deshalb über Chlorcalcium rektificirt werden. Verwendet man, wie häufig vorgeschrieben wird, die doppelte Kalk-

menge zur Austreibung des Acetons, so ist das Destillat mit grösseren Mengen von Dumasin (Mesitylather) verunreinigt. Die Ausbeute beträgt bei sorgfältiger Leitung des Processes $\frac{1}{6}$ von dem angewendeten Bleizucker.

Acidum aceticum aromatico-camphoratum und Acidum aceticum aromaticum.

Bei letzterer, wie bei der mit Kamphor versetzten aromatischen Essigsäure ist auf hinreichende Stärke der Säure zu achten, indem eine zu schwache, mehr wasserhaltige Säure nicht die vorgeschriebene Menge ätherischen Oels lösen kann.

Acidum arsenicosum.

Da die arsenige Säure wohl niemals im pharmazeutischen Laboratorium dargestellt wird, so scheint sie vorzüglich zur Angabe ihrer Untersuchung und zur Empfehlung der nöthigen Vorsicht bei der Aufbewahrung, in die Pharm. aufgenommen zu sein. Die kurze Beschreibung des Präparates citirt zwei verschiedene Modifikationen desselben, die glasige und die porzellanartige, von denen erstere den amorphen, letztere den krystallinischen Zustand repräsentirt. In den meisten Fällen wird man, wenigstens bei allen nur etwas grösseren Stücken beide Formen neben einander vorfinden, so zwar, dass der Kern noch glasig durchsichtig, die äussern Schichten aber bereits weiss geworden sind. Die spontane Verwandlung der glasigen in die krystallinische Säure geht nämlich bei gewöhnlicher Temperatur und in trockener Luft nur äusserst langsam vor sich, so dass viele Jahre zur gänzlichen Beendigung des Processes erforderlich sein können. Erhöhte Temperatur und gewisse Agentien, z. B. Salzsäure, Ammoniak, beschleunigen den Vorgang bedeutend, wogegen andere ihn gänzlich verhindern, so wird z. B. unter Wasser oder Weingeist aufbewahrte glasige Säure selbst nach sehr langer Zeit nicht krystallinisch. Die eigenthümlichste Erscheinung bietet die mit Ammoniak übergossene glasige Arsenmasse dar; während dieselbe in allen alkalischen Flüssigkeiten unter Bildung arsenigsaurer Salze sich leicht löst, erhitzt sie sich bloss mit Ammoniak und geht dabei plötzlich in die undurchsichtige Modifikation über. Selbst in heissem Ammoniak bleibt sie nur so lange in Lösung, als die Flüssigkeit einen gewissen Wärmegrad

beibehält und scheidet sich während des Erkaltens fast vollständig in Krystallen daraus ab.

Mit Recht schliesst die Pharmakopoe die noch im Handel vorkommende pulverige arsenige Säure stillschweigend aus, indem diese Form eine Menge von absichtlichen oder zufälligen Verunreinigungen und Verfälschungen zulässt (Gyps, Kreide, Schwerspath), welche in dem sublimirten und geschmolzenen Körper nicht vorkommen können. Zwar ist auch dieser häufig nicht frei von fremdartigen Beimengungen, doch sind sie niemals absichtlich beigefügt, sondern Folge der Nicht-Beachtung gewisser Vorsichtsmassregeln bei der Darstellung. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des glas- und emailartigen Arseniks sind kleine Mengen von Antimonoxyd und Schwefelarsen.

Zur Ausmittlung beider aber würde man die im Texte vorgeschriebene Prüfung wohl nicht benutzen können, indem das Antimonoxyd sich auf der glühenden Kohle ebensowohl wie die arsenige Säure reduziert und unter Wieder-Oxydation verflüchtigt, so dass sein Rauch in dem arsenikalischen nicht zu unterscheiden wäre; auf eine Metallkugel ist bei sehr kleinen Mengen ebensowenig zu hoffen. Wollte man die Körper dennoch durch blosses Erhitzen trennen, so muss das in einer an beiden Enden offenen Glasröhre geschehen, aus welcher durch hinreichende Wärmegrade alles Arsenik ausgetrieben wird, das zurückbleibende Antimonoxyd kann durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reduziert und in einen Metallspiegel umgewandelt werden, der durch Lösung von unter-chlorigsauerm Natron nicht verschwindet. — Besser würde indess der Nachweis auf nassem Wege geschehen, indem man die arsenige Säure durch Salpetersäure in die leicht lösliche Arsensäure überführte und den ausgewaschenen weissen Rückstand in kochender Weinsäure-Lösung aufnahm, um darin dann alle charakteristischen Reaktionen des Antimon zu erzeugen.

Die arsenige Säure löst sich schwer in Wasser; kaltes Wasser nimmt sie nur sehr langsam in einem Verhältnisse von 3 Prozent auf, kochendes Wasser dagegen nimmt 8 Prozente auf, doch ist eine solche Concentration nur dann erreichbar, wenn ein grosser Ueberschuss der Säure mit dem Wasser anhaltend gekocht wird, während des Erkaltens schießt der grössere Theil wieder in kleinen Krystallen an. Wird kaltes Wasser eine geraume Zeit hindurch mit feingeriebenem Arsenik in Berührung gelassen, so enthält dasselbe ungefähr einen Prozent in Lösung; die glasige Modifikation wird schneller aufgenommen als die emailartige.

Sehr leicht ist die arsenige Säure in den Aetzlaugen löslich, indem sie sich mit den Alkalien zu Salzen vereinigt, die jedoch weder krystallisirt noch neutral erhalten werden können; sie sind uns nur als farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeiten bekannt, welche beim Verdunsten firnissartige Massen zurücklassen. Die kohlensauren Alkalien werden durch den weissen Arsenik nur schwer und in der Wärme zerlegt, doch entstehen endlich dieselben Lösungen mit ihnen wie mit dem kaustischen Präparate. (Siehe Liquor arsenicalis Fowleri.) Sie sind als Gifte noch viel gefährlicher als die arsenige Säure selbst.

Die alkalischen Lösungen verhalten sich gegen Reagentien folgender Maassen:

1) Schwefelwasserstoff-Wasser oder ein Strom des Gases bewirkt in den neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten keinen Niederschlag, sondern nur eine gelbe Färbung, nach Zusatz von Salzsäure bis zur sauern Reaktion aber scheidet sich ein sehr reichliches Präcipitat aus, welches sich nachher in Flocken sammelt und als Auripigment absetzt. Dieser Niederschlag muss (zum Unterschiede von dem gleichfarbigen Schwefel-Cadmium) von den kaustischen Alkalien leicht aufgenommen werden und mit denselben eine klare gelbe Lösung bilden. Bei abermaligem Ansäuern erscheint der Niederschlag von Neuem. Abfiltrirt und getrocknet kann das so erhaltene Auripigment zur Herstellung von metallischem Arsen verwendet werden, was zu aller Sicherheit wenigstens mit einem kleinen Theile immer vorgenommen werden muss. Für diesen Zweck reibt man das gelbe Schwefelarsen mit etwas trockener Pottasche und Cyankalium innig zusammen und erhitzt das Gemenge in einem engen und trockenen Proberöhrchen; nach kurzer Zeit muss sich oberhalb der erhitzten Stelle ein schwärzlicher Anflug bilden, der sich rasch verdichtet und endlich einen grauen Metallspiegel darstellt. Man sehe dabei besonders darauf, das so leicht feucht werdende Cynkalium möglichst wasserfrei zu verwenden, indem sonst die an den kältern Theilen des Röhrchens sich condensirenden Wasserdämpfe durch Herabrinnen das Ansetzen des Spiegels stören, und selbst an einer heissen Stelle angelangt, das Glas sprengen.

2) Kupfervitriol erzeugt in arsenigsauern Salzen einen hellgrünen Niederschlag (Scheele'sches Grün) in Gegenwart von freien Säuren geschieht dies nicht, wesshalb es rätlicher ist, statt einfacher Kupfervitriollösung diejenige des Kupfer-Ammoniaks anzuwenden; indess darf in letzterer auch kein zu grosser Ammoniak-Ueberschuss zugegen sein, weil das Scheele'sche Grün auch in Alkalien löslich ist. Um übrigens

den Niederschlag mit voller Sicherheit für arsenikhaltig erklären zu können, ist es nothwendig, einen Theil davon zu trocknen und vor dem Löthrohr auf Kohle zu behandeln, um die Bildung des knoblauchartig riechenden Rauches zu beobachten.

3) Silberlösung. Auch dieses Reagens darf nur in nahezu neutralen Arseniklösungen angewendet werden, indem sowohl Säuren als Alkalien die Entstehung eines Niederschlages verhindern können. Der gelbliche Niederschlag muss um möglichen Verwechslungen (besonders mit dem phosphorsauren Silber) vorzubeugen, wie der vorige vor dem Löthrohr behandelt werden. Bei gleichzeitiger Gegenwart organischer Körper verändert sich der Niederschlag wie alle Silbersalze bald in's Graue und endlich in's Schwärzliche.

Für die beiden Reagentien verdient noch warnend hervorgehoben zu werden, dass sie in gewissen gänzlich arsenfreien Pflanzendekokten, z. B. in Zwiebelabkochung ganz ähnliche Fällungen bewirken wie mit arseniger Säure. (*Schneider.*) Die vorerwähnten Reaktionen sind unter den angeführten Cautelen zum Nachweis des Arsens genügend, doch mag als nicht unbedeutend noch des Umstandes gedacht werden, dass das gallertige Eisenoxydhydrat mit arseniger Säure eine in Wasser vollkommen unlösliche Verbindung eingeht, so dass z. B. eine wässrige Lösung der Säure nach längerem Schütteln mit Eisenoxydhydrat gänzlich arsenfrei gefunden wird. Auf diesen Umstand gestützt, ist das genannte Eisenpräparat schon seit längerer Zeit als Antidot bei der Arsenvergiftung eingeführt worden, wofür übrigens zwei Dinge im Auge zu behalten sind: 1) Das Eisenoxydhydrat darf nicht von der Darstellung her Chlorammoniumhaltig sein, weil der Salmiak für die neue Arsenverbindung ein geringes Lösungsvermögen besitzt, es ist daher besser, andere Basen als Ammoniak, jedoch unter analogen Cautelen, zu seiner Fällung zu benutzen; — 2) die Arseneisenverbindung ist zwar wohl in Wasser, nicht aber in verdünnten Säuren unlöslich, ein zu langer Aufenthalt in dem sauren Magensaft lässt somit einen Theil des schon gebundenen Arsens durch Abscheidung wieder löslich werden, es ist mithin darnach zu streben, dass die Verbindung den Organismus sobald als möglich wieder verlasse.

Gerichtlich-chemischer Nachweis des Arsens.

Es sind bereits so viele Methoden zur Aufsuchung und Darstellung des Arsens aus Leichen, Speisen etc. aufgestellt worden, dass einem heutzutage wirklich schwer fällt, eine Wahl unter denselben zu treffen,

wenn man selbst mit einem concreten Falle zu thun hat. Da es sich gegenwärtig in forensischen Fällen nicht mehr darum handelt, bloss auszusagen, dass der Untersuchende selbst eine oder mehrere Arsenreaktionen von dem Untersuchungs-Objekte gesehen habe, sondern überall die daraus dargestellten Arsenpräparate aufgewiesen werden müssen, wird wohl die Marsh'sche Probe kaum mehr anders, als zu einer qualitativen Vorprüfung benutzt, sie ist überdiess so allgemein bekannt, dass wir keine weiteren Andeutungen über ihre Anstellung geben wollen.

Die übrigen zahlreichen Methoden der Arsendarstellung lassen sich auf folgende Principien zurückführen:

1) Da die Untersuchungsobjekte fast immer Gemenge der Arsenpräparate mit organischen Substanzen sind, letztere aber störend, ja verhindernd auf den Gang der Untersuchung einwirken würden, so ist immer zunächstliegende Aufgabe, die möglichst rasche und vollständige Zerstörung aller organischen Beimengungen ohne Verlust von Arsen.

2) Die vorhandene Arsenverbindung muss in die leichtest lösliche Form übergeführt werden, damit man sicher sein kann, die ganze Quantität ohne Einbusse in der Lösung zu erhalten. Das leichtest lösliche Arsenpräparat ist die Arsensäure, man behandelt also das Objekt mit oxydirenden Mitteln, wobei gewöhnlich der Doppelzweck der Zerstörung der organischen Substanz und der Oxydation des Arsens erreicht wird.

3) Das Arsen ist wieder in eine ganz unlösliche Form überzuführen (gewöhnlich Schwefelarsen), damit es sich vollständig aus der Flüssigkeit abscheide und seiner Menge nach bestimmt werden könne.

4) Endlich versichert man sich der Arsennatur des gewogenen Präparates durch Zurückführung in den metallischen Zustand.

Ad 1. Zur Zerstörung der organischen Substanzen sind von den verschiedenen Autoren die verschiedensten Agentien vorgeschlagen worden, so Salzsäure und chloresaurer Kali (*Fresenius*) Chlor, gasförmig eingeleitet (*Orfila*), Schwefelsäure (*Flandin* und *Danger*, *Schneider*), Kali (*Pettenkofer*), Salpetersäure etc.

Wir wollen hier nicht durch Aufführung vieler Methoden des Arseniknachweises Vollständigkeit anstreben, sondern uns darauf beschränken, zunächst die gebräuchlichste und nachher die unseres Erachtens zweckmässigste der Verfahrensarten auszuführen. Das verbreiteteste Verfahren ist gegenwärtig das von *Fresenius*, bestehend in folgenden Manipulationen:

Die zu untersuchende Substanz, (Mageninhalt, Speisereste, zerschnittene Magen- und Darmhäute etc.) wird mit gleichem Gewichte reiner Salzsäure übergossen und mit so viel Wasser versetzt, dass das Ganze dünnbreiige Consistenz erhält. Man erhitzt die Masse auf dem Wasserbade und setzt dann in kurzen Zwischenräumen unter Umrühren kleine Mengen chloresures Kali zu. Die Flüssigkeit nimmt unter Chlorentwicklung eine gelbe Färbung an, welche endlich in lichtbraun übergeht, die organischen Substanzen verschwinden unterdess allmählig; man hat aber den Prozess so lange fortzusetzen, bis diese gänzlich gelöst sind und eine völlig homogene Flüssigkeit entstanden ist. Ein schliesslich hinzugefügter Ueberschuss von chloresurem Kali unter fortgesetztem Erwärmen sichert die Vollendung des Oxydationsvorganges. In der Flüssigkeit sind zwar nun immer noch Flocken als Ueberreste organischer Substanz suspendirt, von denen man durch Filtration trennt. Nachdem der Filtrückstand gehörig ausgewaschen ist, reduzirt man die so erhaltene klare Lösung durch Eindampfen auf ein kleineres Volumen, setzt derselben einen durch den Geruch erkennbaren Ueberschuss von wässriger schwefeliger Säure zu, und setzt das Erwärmen noch einige Zeit hindurch fort. Das Ganze ist nun zur Ausfällung des Arsens hinreichend vorbereitet; sie wird durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt. Der Gasstrom muss durch eine Waschflasche gehen und der Sicherheit für vollständige Fällung wegen, lange in Thätigkeit erhalten werden. Er erzeugt zuerst eine gelbe wolkige Fällung, die sich in der Ruhe in flockigen Massen sammelt und in solchen absetzt. Unter Vermeidung jeden Verlustes bringt man den ganzen Niederschlag, nachdem man ihm zur vollständigen Abscheidung vierundzwanzig Stunden Zeit gelassen hat, auf ein möglichst kleines Filtrum und reinigt ihn durch wiederholtes Aufgiessen von destillirtem Wasser von noch anwesenden löslichen Substanzen.

Dürfte man nach so erfolgter Behandlung den gelben Körper als reines Schwefelarsen (Auripigment) betrachten, so könnte nach dem Trocknen unmittelbar zur quantitativen Bestimmung des Produktes und zur Berechnung geschritten werden, für je 100 Theile Schwefelarsen wären 80,3 Theile weissen Arsens anzunehmen. Man darf aber zu der Bestimmung noch nicht schreiten, bevor man sich versichert hat, dass der Niederschlag keine andere Schwefelverbindungen sonst enthalte, nämlich diejenigen von Blei, Kupfer, Quecksilber; zwar müssten diese, wenn sie in etwas grösserer Menge vorhanden wären, durch die

ihnen angehörende schwarze Farbe dunklere Nüancirung des Rauschgelb bedingen und dadurch auf ihre eigene Spur leiten, doch wird man immer besser thun, sich auf solche Merkmale nicht zu verlassen, sondern das Schwefelarsen lieber einer weiteren Behandlung zu unterwerfen, welche ein sicheres Resultat liefern muss. Zu dem Ende wird der auf dem Filter befindliche Rückstand noch feucht (vom Auswaschen her) mit der Spritzflasche vollständig in ein passendes Gefäss abgespült und in Ammoniak gelöst. Bleiben hiebei schwarze Flöckchen zurück, so ist die Gegenwart eines der genannten Metalle bewiesen; man lässt in diesem Falle am besten den schwarzen Niederschlag absitzen, trennt ihn durch Dekanthiren von der Flüssigkeit und behandelt ihn nach mehrmaligem Auswaschen mit einigen Tropfen warmer Salpetersäure. Ist er darin unlöslich so war das Metall Quecksilber, ist er dadurch aufgenommen worden, so wird die Lösung mit Ammoniak und Schwefelsäure auf Kupfer und Blei geprüft. Hat man während des Lösungsactes in Ammoniak schwerer verschwindende rothgelbe Flocken wahrgenommen oder sind solche wirklich zurückgeblieben, so ist dadurch die gleichzeitige Gegenwart von Antimon dargethan.

Von diesen Zwischenarbeiten und Beobachtungen abgesehen, ist also zunächst aus der ammoniakalischen Lösung das Schwefelarsen wieder zu gewinnen, was durch einfaches Abdampfen zur Trockne geschieht. Es sind demselben jetzt höchstens noch kleine Quantitäten organischer Substanzen beigemischt. Man zerstört sie durch Befeuchten des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen bis zur Verkohlung und gänzlichen Zersetzung; nachfolgendes Auswaschen der Masse liefert durch Filtration das Schwefelarsen nun hinlänglich rein zur quantitativen Bestimmung und Berechnung nach den oben angegebenen Verhältnissen. In allen Fällen aber wird ein Theil des Auri-pigments noch mit etwas Cyankalium und entwässerter Soda zusammengerieben und in der Probirröhre zu metallischem Arsen reduziert, um die Natur des Körpers ausser allen Zweifel zu stellen.

Man sieht aus dem Bisherigen, dass die gebräuchlichste Methode des Nachweises und der Bestimmung des zur Vergiftung verwendeten Arsens nicht gerade einfach genannt werden kann; wenn auch die Kenntniss aller Motive zu den einzelnen Manipulationen dem Fachmanne das Ganze sehr klar erscheinen lässt, so ist doch die Zahl derselben so gross, dass die Sache wenigstens sehr in die Länge gezogen wird, Umstände, welche beide der Genauigkeit eines Resultates nie günstig sind. Eine neue Methode in dieser wichtigen Angelegen-

heit also, welche erstens eine geringere Zahl von Manipulationen und allenfalls weniger Uebung in den analytischen Arbeiten verlangen würde, ohne der erforderlichen Genauigkeit einen Abbruch zu bringen, könnte von dem Pharmazeuten und Gerichtsärzte nur mit grosser Freude aufgenommen werden.

Eine solche Methode, welche bei ungleich leichter Ausführbarkeit wenigstens ebenso genaue Resultate liefert als die vorbeschriebene, ist in der neuern Zeit vorgeschlagen worden, und wir sind nach einer grossen Anzahl von controllirenden Versuchen in der Lage, dieselbe dringend anzuempfehlen. *F. C. Schneider* *) benützt nämlich die von *Dumas* zuerst angegebene Eigenschaft der Arsenpräparate sich mit Schwefelsäure und Kochsalz in das flüchtige und leicht destillirbare dreifach Chlorarsen umzusetzen; wir lassen hier am zweckmässigsten des Autors bündige Beschreibung seiner Methode folgen: „Man gibt die organische Substanz, welche untersucht werden soll, und das Schlammwasser, welches bei etwaigem Aufsuchen von festen Arsenverbindungen erhalten wurde, in eine tubulirte Retorte von passender Grösse, so dass der Inhalt das Gefäss bis höchstens zur Hälfte anfüllt, fügt ungefähr das der festen Substanz gleiche Gewicht oder noch mehr Kochsalz hinzu, [das krystallisirte Sal gemmae ist wegen der länger andauernden Entwicklung von Salzsäure dem gewöhnlichen Kochsalz vorzuziehen **)], und verbindet das Destillirgefäss luftdicht mit einer tubulirten Vorlage, aus deren Tubus ein zweiseitenkliges Rohr in einen Standcylinder führt. Die Vorlage bleibt leer, der Standcylinder wird zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt, in ein Kühlgefäss gestellt und mit einer Glasplatte vor hineinfallendem Staub geschützt. Durch den Tubus der Retorte geht eine Welter'sche Trichterröhre, die nahe unter dem Korke endet ***).

Ist der Apparat zusammengestellt, so giesst man arsenfreie concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen durch die Trichterröhre,

*) Siehe: Die gerichtliche Chemie, für Gerichtsärzte und Juristen bearbeitet von *F. C. Schneider*. Wien 1852. Braumüller. Wir empfehlen dieses kleine Buch jedem, der sich mit einschlägigen Arbeiten zu befassen hat, auf's Angelegentlichste.

***) Der Vorzug des Sal gemm., welches auch *Dumas* schon vorschreibt, besteht vorzüglich in der Vermeidung der plötzlichen Entwicklung von Salzsäuregas, dasselbe darf deshalb auch nicht pulverisirt, sondern muss in groben Krystallstückchen angewendet werden.

****) Der von *Schneider* als erste Vorlage benutzte Spitzballon, der nicht immer leicht zu haben ist, lässt sich ohne Nachtheil durch die erwähnte einfache Vorlage ersetzen.

lässt die Masse einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander wirken und bringt dann das Gemisch langsam zum Kochen. Nur anfangs muss man die Hitze mässigen, um nicht ein zu rasches Aufschäumen des Retorteninhaltes zu erzeugen; sobald die organische Substanz zu einem Brei zerfallen ist, geht das Kochen ruhig vor sich.

Schon nach dem ersten Zusetzen von Schwefelsäure erhebt sich ein weisser Dampf aus dem Gemenge (man sieht im Retortenhalse ölartige Tröpfchen zu Strömchen zusammenfliessen) und nach 5—10 Minuten ist man schon im Stande, aus dem Destillate das Arsen durch alle seine Reagentien abzuscheiden.

Es destillirt nämlich mit den Dämpfen der Salzsäure Chlorarsen ab, welches vorzüglich in der ersten Vorlage sich zu einer schweren öligen Flüssigkeit, zugleich mit dem salzsauren Dampfe verdichtet; im weiteren Verlaufe, wenn die Temperatur der Vorlage höher steigt, dunstet die Salzsäure ab und wird von dem Wasser der zweiten Vorlage aufgenommen; fast immer enthält aber auch dieses Chlorarsen, das sich mit den Dämpfen der Säure verflüchtigte. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe des Destillates durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gelb gefärbt wird.

Ist die Operation nur mit etwas Aufmerksamkeit geführt und bis zu dem bezeichneten Momente fortgesetzt, so kann man sicher sein alles in der organischen Substanz vorhandene Arsen im Destillate zu haben. Aus diesem Grunde eignet sich diese Methode eben so gut zur quantitativen Bestimmung als zum qualitativen Nachweis. Letzterer wird durch den Marsh'schen Apparat geführt, in welchen man, nachdem er einige Zeit im Gange war, das Destillat portionenweise einträgt; der bald auftretende Arsenspiegel in der Glühröhre nebst den andern bekannten Reaktionen, geben ein untrügliches Zeugniß von der Anwesenheit des Arsens.“

Da nun bei diesem Verfahren keine oder nur äusserst geringe Spuren von flüchtigen organischen Substanzen mit in das Destillat übergehen, letzteres sich überdiess seiner sauren Natur wegen direct zur Fällung mit Schwefelwasserstoff eignet, so kann sie durch einen Strom gewaschenen Gases sofort eingeleitet werden, und man ist auch sogleich in den Stand gesetzt, durch Filtriren und Auswaschen des Niederschlages denselben zur quantitativen Bestimmung vorzubereiten. Wir beschränken uns also auf die obige Auseinandersetzung der Methode, deren Vortheile vor den bisherigen einleuchtend sind, und bemerken schliesslich nur noch folgendes:

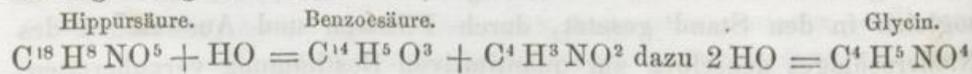
1) Es ist bei dieser Aufsuchung gleichgültig, welche Arsenverbindung aufgesucht werden soll, nur wird man bei vorhandenen Schwefelstufen finden, dass sich aus dem Destillate nach einiger Zeit spontan etwas gelbes Schwefelarsen abscheidet.

2) Die Vorlage ist wohl getrocknet anzuwenden, indem durch darin befindliches Wasser die ersten Tropfen des Destillates getrübt werden, wodurch leicht ein kleiner Verlust entstehen kann. Das Chlorarsen setzt sich nämlich mit den Elementen des Wassers in Chlorwasserstoff und arsenige Säure um, welche letztere sich ausscheidet; aus demselben Grunde hat man sich vor zufälliger Vermischung des Destillates in der ersten Vorlage mit Wasser zu hüten.

3) Man vermeide jede Berührung des Destillates mit metallischem Eisen, Kupfer, Blei, da diese Metalle regulinisches Arsen in Gestalt einer grauen, sie überziehenden Haut abscheiden, wodurch Verlust herbeigeführt wird, doch kann man eben dieses Verhalten zum qualitativen Nachweise mitbenutzen.

Acidum benzoicum.

Die Benzoesäure des Handels hat zwei wesentlich verschiedene Abstammungen, indem sie entweder aus Benzoeharz oder aus Pferdeharn dargestellt worden ist. Aus letzterem Materiale wird sie als Zersetzungsprodukt der Hippursäure erhalten, welche sich im Harne aller Pflanzenfresser vorfindet, und auch im menschlichen Harne nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel auftritt. Zur Gewinnung der Benzoesäure aus frischem Pferde- oder Rinderharn kocht man denselben einige Zeit mit Kalkmilch, filtrirt heiss, engt das Filtrat auf $\frac{1}{8}$ seines Volumens ein und zersetzt das Kalksalz mit Salzsäure; während des Erkaltes scheidet sich die Hippursäure in nadelförmigen Krystallen ab, welche übrigens noch röthlich gefärbt sind und meist noch urinösen Geruch besitzen, abermaliges Lösen in Kalkmilch und Abscheiden mit Salzsäure liefert sie schon ziemlich rein. Die Hippursäure wird dann anhaltend mit Salzsäure gekocht, wodurch der in ihr enthaltene Paaring unter Aufnahme von 2 Atomen Wasser als salzsaures Glycin in Lösung übergeht. Denn



Während des Erkaltes scheidet sich die Benzoesäure in Blättern aus, man trennt sie durch Coliren von der Glycinlösung und reinigt sie durch wiederholtes Abwaschen mit wenig Wasser.

Zwar werden die beiden Benzoesäuren in den Drogenkatalogen gewöhnlich gesondert und mit sehr verschiedenen Preisen aufgeführt, doch zweifeln wir nicht, dass in Kurzem die wohlfeilere zur Vermehrung der theureren Harzsäure benutzt werden wird. Zu medizinischen Zwecken soll die Säure immer aus Harz und zwar nach der Pharm. durch einfache Sublimation hergestellt werden, da allbekanntlich ein kleiner Antheil von Produkten der trockenen Destillation, die ihr nach dieser Bereitungsart meist anhängt, die Wirksamkeit derselben, wenigstens in gewissen Sphären, bedeutend erhöht. Dies ist auch der Grund, warum die Pharm. den Benzoeblumen eine schwach gelbliche Färbung, welche immer Folge der genannten Beimengung ist, zugesteht. Allerdings ist die direkte Sublimation aus dem Harze nicht die vorthellhafteste Methode zur Gewinnung der Säure, indem auch öftere Wiederholung der Operation bei weitem nicht den ganzen Säuregehalt des Harzes erschöpfen lässt. Von obigem Gesichtspunkte der Zweckmässigkeit geringer Verunreinigung aus, können wir aber doch dem sonst so treffenden Kritiker nicht beistimmen, welcher die *Scheele'sche* Methode der Gewinnung auf nassem Wege der gewählten substituirt wünscht; man müsste dann für die beiden Haupt-Richtungen der medizinischen Anwendung zwei Arten von Benzoesäure, die sublimirte und die auf nassem Wege gewonnene vorrätzig halten, was bei der doppelten Wirksamkeit des sublimirten Präparates nicht nothwendig ist.

Nichtsdestoweniger ist also nicht zu läugnen, dass das Benzoeharz bei weitem grössere Ausbeute gibt, wenn es auf nassem und zwar auf folgendem Wege behandelt wird: Ein Theil gepulvertes Benzoeharz wird mit Kalkmilch, aus $\frac{1}{4}$ Theil Kalk bereitet, einige Zeit gekocht und heiss kolirt, der auf dem Sehtuche gebliebene Rückstand liefert durch wiederholtes Kochen mit derselben Wassermenge noch beträchtliche Mengen des löslichen Salzes, nachdem man also die Operation einige Male wiederholt hat und alle filtrirten Dekokte vereinigt sind, dampft man auf $\frac{1}{4}$ des Volums ein und fügt Salzsäure bis zu kleinem Ueberschusse hinzu. Lässt man die Flüssigkeit langsam erkalten, so schießt die Säure in breiten seideglänzenden Blättern und Nadeln an; welche durch Filtration zu isoliren und durch Waschen mit wenig Wasser zu reinigen sind. Durch Umkrystalliren aus heisser wässriger Lösung wird das Präparat völlig rein. Statt des Kalkes kann man zur Lösung der Benzoesäure auch andere alkalische Substanzen, kohlen-saures Natron oder Kali benutzen, doch ist ersterer schon desswegen vorzuziehen, weil ein angewendeter Ueberschuss

nicht so reichlich in die Lösung übergeht, wie von den leicht aufgenommenen Alkalien.

Die reine Benzoesäure stellt, auf trockenem Wege und durch langsame Sublimation gewonnen, oft bis 2 Zoll lange, biegsame, weich anzufühlende Nadeln dar, fast niemals wird es übrigens gelingen, sie auf diese Weise geruchlos zu erhalten, was übrigens nach dem Obigen auch gar nicht angestrebt wird; aus Lösungen krystallisirt, herrscht die Form der breiten Blättchen vor, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren geruchlos sind. Die Krystalle schmelzen etwas über 120° C. und verflüchtigen sich, noch weiter erhitzt, unter Verbreitung eines weissen, heftig zum Husten reizenden Rauches. Geschmack der reinen Säure erst stechend sauer, dann etwas süsslich zusammenziehend, endet mit Kratzen im Schlunde und Hustenreiz.

Die Säure löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Aether und Weingeist. Einige Natronsalze nehmen die Benzoesäure reichlich auf, so die Lösungen von phosphorsaurem und borsaurem Natron, nicht die des Glaubersalzes und Kochsalzes, wesshalb man zu ihrer Abscheidung aus der Natronverbindung Salz- oder Schwefelsäure anwenden kann. Salpetersäure wirkt nicht zerstörend auf Benzoesäure, von concentrirter Schwefelsäure wird sie sogar unverändert aufgelöst.

Als einziges Kriterium der Reinheit der Benzoesäure führt die Pharm. die vollkommene Flüchtigkeit der Krystalle an, was auch eigentlich hinreicht, indem die selbst nach Vorschrift dargestellte Säure nichts feuerfestes enthalten kann, käufliche aber nur so grob verfälscht sein könnte, dass man schon durch den Anblick oder das Gewicht des Präparates darauf geführt werden müsste.

Unter den Derivaten der Benzoesäure sei nur ein einziges hervorgehoben, welches in neuester Zeit eine immer grössere Verbreitung erlangt und dem Pharmazeuten unter verschiedenen Gesichtspunkten wichtig ist, das Benzol.

Benzol.

Syn: Benzin, Benzol, Phenylwasserstoff, Thène.

Der einzig richtige Name dieses Körpers könnte, nach getroffener Uebereinkunft für die Benennung organischer Körper, der von *Liebig* gebrauchte „Benzon“ sein, insoferne derselbe aus der Benzoesäure durch Verlust von Kohlensäure zu Gunsten starker Basen entsteht, also denjenigen Präparaten sich anreihet, die man unter dem Namen der Cetone zusammenfasst und durch die Endsylbe on bezeichnet. Seine gleich-

zeitige Beziehung zum Radikale der Phenylsäure hat jedoch noch anderen Ansichten hierüber zur Stütze gedient, so dass man man sich genöthigt sieht, alle obigen Namen anzuführen, um allgemein verständlich zu machen, wovon eigentlich die Rede ist (!). Unterwirft man 1 Theil Benzoesäure im innigen Gemenge mit 3 Theilen gelöschtem Kalk der trockenen Destillation, so verliert 1 Atom des Benzoesäurehydrats 2 Atome Kohlensäure, welche sich mit dem Kalke vereinigen, es destillirt eine farblose ölige Flüssigkeit über, der in Rede stehende Körper $C^{12}H^6$; denn $C^{14}H^5O^3HO = C^{14}H^6O^4 - 2CO^2 = C^{12}H^6$.

Das Destillat ist wasserhaltig und muss über Kali und Chlorcalcium rektifizirt werden. So gereinigt ist das Benzol eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche, leicht beweglich, stark lichtbrechend, lässt sich nicht mit Wasser mischen und schwimmt auf demselben, die Dämpfe sind leicht entzündlich, brennen mit hellleuchtender stark russender Flamme. Erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen, zuckerartigen Masse, worauf seine Darstellung aus dem Steinkohlentheer beruht, schmilzt bei $+5^{\circ}$ wieder zur beweglichen Flüssigkeit.

Das Benzol löst reichlich Kautschuk und Gutta-Percha, auch andere Harze, wie Colophonium, Mastix etc., endlich Phosphor, Schwefel und Jod. Gegenwärtig benutzt man dasselbe zu einer äusserst empfindlichen Reaktion auf Jod in folgender Weise: Die zu untersuchende Lösung (Mineralwasser etc.) wird in einem Probirgläschen mit Benzol übergossen, dann das Jod in der gewöhnlichen Weise mit einigen Tropfen rother Salpetersäure freigemacht und einen Augenblick geschüttelt. Das in kleinen Tröpfchen aus der Flüssigkeit aufsteigende und sich wieder zur Masse sammelnde Benzol hat alles Jod aufgenommen und sich damit mehr oder weniger intensiv roth gefärbt. Bei einer Verdünnung von 10000 ist noch eine blasse Rosa-Färbung daran wahrzunehmen.

Anderweitige Benutzungen des Benzols z. B. zum Entfernen von Fettflecken aus Zeugen, zur Lösung von Gutta percha etc. mehren sich täglich mit dem Sinken seines Preises. Behandelt man Benzol in der Wärme mit rother rauchender Salpetersäure, so entsteht daraus ein Substitutionsprodukt, welches an der Stelle eines Wasserstoffatoms Untersalpetersäure enthält $C^{12}H^5NO^4$, das Nitrobenzid, eine gelbe öartige Flüssigkeit, welche durch Waschen mit Wasser von überschüssiger Säure befreit werden kann. Sie besitzt einen Geruch, welcher sehr demjenigen des Bittermandelöles ähnelt, so dass in jüngster Zeit grosse Quantitäten davon im Handel als falsches Bittermandelöl existiren und als Parfüm für Seifen etc. benutzt werden. Es versteht sich von selbst, dass dieser

Körper unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs nicht, wie das ächte Bittermandelöl, Krystalle von Benzoesäure bildet, und also leicht von diesem unterschieden werden kann.

Acidum citricum.

Die Citronensäure krystallisirt bei verschiedenen Darstellungsweisen mit verschiedenem Wassergehalte, die käufliche Säure verliert, anhaltend bei 100° getrocknet, 8½ Prozent Wasser, ist also die von Einigen als 2 basisch bezeichnete Modification. Die von der Pharm. citirte Reaktion ist der Citronensäure eigenthümlich und würde ein schon in der Kälte erfolgender Niederschlag auf die Gegenwart von Oxalsäure deuten. Es ist zwar nicht leicht vorauszusehen, doch mag daran erinnert werden, dass bei der Ausführung der Reaktion nach dem Uebersättigen mit Kalkwasser kein Kali zugegen sein darf, weil dadurch vorhandene Weinsteinensäure verdeckt würde.

Wichtiger ist die in neuester Zeit oft gemachte Wahrnehmung, dass die Citronensäure im Handel kupferhaltig vorkömmt, so dass wir im Angesichte dieser Thatsache anrathen, dieselbe vor dem Ankaufe immer auf diese Beimischung, die ohne Zweifel von der bei der Bereitung verwendeten Geräthschaften her datirt, zu prüfen. Zur Untersuchung wird eine Portion der Säure in destillirtem Wasser gelöst und mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, bläuliche Färbung der Lösung zeigt Kupfer an. Zur Kontrolle kann in eine neue Lösung mit Kaliumeisencyanür reagirt werden, worauf bei Anwesenheit des Kupfers rothbraune Färbung eintritt; überlässt man der Ruhe, so findet man nach einiger Zeit das Kupferdoppelsalz in rothbraunen Flöckchen auf dem Boden des Gefässes angesammelt.

Acidum hydrochloricum crudum.

Schon die Bezeichnung „rohe Salzsäure“ gestattet dieser Säure alle nur denkbaren Verunreinigungen, die sie denn auch reichlich mit sich führt, vom organischen Körper bis zum Eisenchlorid und von der freien Schwefelsäure bis zum freien Chlor. Keinerlei Beimengung kann ihr zum Vorwurf gemacht werden, da sie von vorne herein als unrein angekündigt wird und die Beschreibung der Pharm. „gelblich gefärbt“ darf in den meisten Fällen in „stark gelb“ bis „bräunlich gelb“ übersetzt werden. Diese Verhältnisse erklären sich jedoch leicht aus der

Gewinnungsart der Salzsäure im Grossen, wo sie ausschliesslich als Nebenprodukt bei der Fabrikation des kohlen-sauren Natrons aus Kochsalz erhalten wird. Berücksichtigt man dabei, dass das Auffangen der wenig rentirenden Salzsäure dem Fabrikanten mehr lästig als vorth-eilhaft ist, so begreift man, warum wohl bei keinem chemischen Produkte in der Darstellung so rücksichtslos auf die Reinheit desselben verfahren wird, als bei der Salzsäure. Desshalb ist zu beobachten, dass während der vollständigen Zersetzung des Kochsalzes Rauch des Feuerheerdes und Salz-säuregas der Retorte zusammen abgeführt werden, um in das Absorptions-wasser zu gelangen, dass ferner zur Zersetzung die rohe, aber den Blei-kammern entnommene (arsenikhaltige) Schwefelsäure verwendet wird. Stellt man sich dann noch das rasche Erhitzen des Destillationsgemenges vor, wie es beim fabrikmässigen Durchführen solcher Prozesse gewöhnlich geschieht, so ist einleuchtend, dass das Destillat freie Schwefelsäure, Glaubersalz, Chlorarsen, Eisenchlorid, schweflige Säure oder anstatt der letztern freies Chlor enthalten muss. Die rohe Salzsäure wird insoferne der reinen analog bereitet, als das aus der Retorte entweichende Chlorwas-serstoffgas behufs der Absorption in Wasser geleitet wird; man nimmt nach *Davy* an, dass ein Volum Wasser bei gewöhnlicher, d. h. etwas niedriger Temperatur 480 Volumina des Gases aufnehme und im so vollkommen gesättigten Zustande ein spec. Gew. von 1,21 erlange. Aus diesem Verhältnisse ist ungefähr zu ersehen, mit welcher Begierde die ersten Gas-Portionen aufgenommen werden, wesshalb es auch als Regel gilt, das Zuleitungsrohr nur etwas unter die Oberfläche des Ab-sorptionswassers, und nicht bis auf den Grund des Gefässes reichen zu lassen (vergl. das folgende Präparat). Würde nämlich im Anfange der Operation auch nur eine sehr kurze Unterbrechung der Gasent-wicklung eintreten, so wäre das vollständige Zurücksteigen des Ab-sorptionswassers die unausbleibliche Folge dieses Umstandes; hat man dagegen das Zuleitungsrohr nur einige Linien in das Wasser gesenkt, so ist im schlimmsten Falle nur ein kleiner Verlust zu befürchten und Glasgefässe werden dadurch weniger dem Zerspringen ausgesetzt.

Derselbe Grund der leichten Löslichkeit des Salzsäuregases beweist übrigens auch hinreichend die Erlässlichkeit des tiefen Eintauchens, weil die zuerst gesättigte Flüssigkeitsschicht als spezifisch schwerer geworden, sich sogleich auf den Grund begibt, um den nicht gesättig-ten, resp. leichteren Portionen Platz zu machen.

Die Pharm. verlangt ein spec. Gew. von 1,17—1,18 für die rohe Salzsäure, welches, vorausgesetzt, dass nur Chlorwasserstoff absorbirt

worden wäre, einem Procentgehalt von $34\frac{1}{4}$ — $36\frac{1}{4}$ entspräche. Werfen wir jedoch einen Blick auf die Natur der Verunreinigungen, welche alle bedeutende Eigenschwere besitzen, so ist klar, dass eine Dichtigkeitsbestimmung in diesem Falle von äusserst geringem Werthe ist, um so mehr, als eine Differenz von 1 schon in der 2ten Dezimale einen Unterschied von 2 Gehaltsprozenten ausmachen kann.

Die rohe Salzsäure von dem ungefähren obigen Gehalt verliert an der Luft beständig etwas Chlorwasserstoffgas, welches vermöge seiner Verwandtschaft zum Wasser, fortwährend eine Verdichtung des atmosphärischen Wassergases herbeiführt, wodurch weisse Nebel gebildet werden; diese Erscheinung wird als das Rauchen der Säure bezeichnet. Das entweichende Gas färbt Korkstöpsel intensiv braun, durchdringt sie in kurzer Zeit vollständig und hält sie immer nass, ohne sie jedoch in eine so schmierige, bröckliche und abfallende Masse zu verwandeln, wie dies durch die Salpetersäure geschieht. Man kann also Salzsäure ziemlich lange mit Korkstöpseln verschlossen erhalten, ohne sie durch die Holzsubstanz tiefer zu färben, nur darf selbstverständlich die Flüssigkeit nicht durch Schütteln oder Neigen des Gefässes in Berührung mit dem Verschlusse gebracht werden.

Zur Prüfung der Salzsäure auf ihre Verunreinigungen kann nach dem Obigen eine Reihe von Reaktionen nothwendig werden, welche in folgender Weise vorzunehmen sind:

Eine Probe der Säure wird auf dem Platinbleche verdampft, bleibt ein weisser Rückstand, so hat man sich eine etwas grössere Menge davon zu verschaffen, ihn in Wasser wieder zu lösen, und zuerst mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure zu prüfen. Erfolgt ein Niederschlag, so war unzweifelhaft schwefelsaures Natron die feuerfeste Substanz; wir haben übrigens in einigen Fällen statt dessen durch oxalsaures Ammoniak und Silbersalpeter Niederschläge erhalten, so dass sich der Abdampfungsrückstand als Chlorkalcium herstellte.

Eine weitere Probe der Säure (ca. 1 Unze) wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und längere Zeit einem Strome gewaschenen Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt. Darauf folgende gelbe Trübung zeigt Arsengehalt an, man lässt vollständig absitzen, dekanthirt den grössten Theil der Flüssigkeit, bringt auf ein kleines Filtrum, wäscht mit der Vorsicht aus, alles durch den Strahl der Spritzflasche in die Spitze des Filters hinabzudrängen, und reduzirt nach dem Trocknen mit Cyankalium und entwässerter Soda.

Eisenchlorid, von den gusseisernen Retorten herrührend, und meist Ursache der gelben Färbung, wird nachgewiesen, indem eine Portion der verdünnten Säure mit einem Alkali unvollständig gesättigt wird, um dann mit Kaliumeisencyanür die bekannte blaue Reaktion zu erzeugen.

Zum Nachweise der schwefligen Säure versetzt man das Untersuchungsobject am besten mit Zinnchlorür und Kupfervitriollösung, entsteht dann beim Erwärmen ein brauner Niederschlag von Schwefelkupfer, so ist die Gegenwart schwefliger Säure dargethan.

Freies Chlor und schweflige Säure schliessen sich gegenseitig aus, indem sie sich mit den Elementen des Wassers in Salzsäure und Schwefelsäure umsetzen; das in der Salzsäure erhaltene freie Chlor verräth sich zwar meist schon durch den Geruch, doch kann man den positiven Beweis seiner Anwesenheit durch das Entfärben einer verdünnten Indigolösung liefern.

Die rohe Salzsäure ist in allen Laboratorien unentbehrlich und mag das bequemste Material für die Darstellung der reinen Säure genannt werden, indem letzere durch einfache Destillation daraus erhalten werden kann. *Mohr's* Vorschrift, die rohe Säure zu diesem Zwecke vorerst mit $\frac{1}{4}$ Wasser zu verdünnen, ist sehr zweckmässig, bei nur etwas aufmerksamer Leitung der Destillation erhält man vollkommen reines Produkt.

Acidum hydrochloricum purum.

Die in der Pharm. gegebenen technischen Vorschriften für die Darstellung der reinen Salzsäure sind von kritischer Seite*) mit Recht einem kleinen Tadel unterworfen worden, indem bemerkt wird, dass das „stumpfwinkelige“ Abbiegen der Gasleitungsröhre, die für Destillationen gewöhnliche, geneigte Lage des Retortenhalses voraussetze; diese Lage aber in so ferne höchst unzweckmässig sei, als die während der Destillation liquid übergehende Säure auf dem, die Mündung schliessenden Korke sich ansammelnd, denselben zerfresse und gleichzeitig eine so dunkle Färbung annehme, dass sie nicht einmal mehr als rohe Säure zu gebrauchen sei. Das mögliche Undichtwerden des Apparates im Verlaufe der Operation durch Zerstörung des Korkes bildet jedoch nach unserer Ansicht den Haupttheil des Einwurfes, insoferne die in

*) S. Vierteljahrsschrift für pr. Pharm. von Wittstein. Bd. V. Heft 4. S. 596.

der Waschflasche befindliche Säure ohnehin keinen grossen Werth hat, da sie gegen Ende der Destillation durch das immer heisser ankommende Gas und die Wasserdämpfe so stark erhitzt wird, dass ein Theil ihres Gehaltes wieder Gasform annimmt und in das Auffanggefäss übergeht, so dass sie niemals die Stärke einer kalt gesättigten Säure besitzt. Wie dem auch sei, die Vorschrift hätte, wenn das Gas doch mittelst eines durchbohrten Korkes aus der Retorte fortgeführt werden soll, die Disposition besser so genommen, dass der Retortenhals ein wenig aufgerichtet worden wäre, wodurch die gerügten Uebelstände vermieden würden. Gewiss ist aber die von Prof. *Wittstein* gegebene Anordnung des Apparates *) ihrer Bequemlichkeit wegen vorzuziehen, nämlich, an die Retorte mittelst eines Streifens Kautschuk eine tubulirte Vorlage zu lutiren, in deren Tubulus der kürzere Schenkel einer *Welter'schen* Gasleitungsröhre steckt, während der längere in das zur Aufnahme des Chlorwasserstoffgases bestimmte destillirte Wasser taucht; besonders da dann selbst das Waschen des Gases wegfällt. Wenn man das letztere doch nicht für ganz überflüssig halten will, so ist als Entwicklungsgefäss für das Gas ein Kolben, wie ihn auch die preussische Pharm. vorschreibt, das passendste Gefäss, indem die in seinen Hals hinaufdestillirende Säure so oft daran wieder herabfliesst, bis sie endlich in Dampfform durch das übergehende Gas in die Waschflasche übergerissen wird.

Die Verhältnisse der Rohmaterialien, welche die Pharmakopoe vorschreibt, sind wieder genau so berechnet, dass auf ein Aequivalent Kochsalz zwei Aequivalente Säure kommen, denn 36 Unzen Kochsalz würden nach: $58,6 : 49 = 36 : x$. $x = 30$ nur 30 Unzen Schwefelsäure verlangen; aber auch hier wird bei Anwendung von 1 At. Säure zuerst mit der Hälfte des Salzes doppelt schwefelsaures Natron erzeugt, welches dann erst bei höherer Temperatur auf die andere Hälfte zersetzend einwirkt, während durch 2 At. Säure während des ganzen Vorganges eine gleichmässige Entwicklung des Gases eingeleitet wird. Die Verdünnung der Säure mit einem Pfund Wasser entspricht wieder einem Aequivalente desselben auf ein Aequivalent Säure, so dass letztere dadurch in das zweite Hydrat umgewandelt wird; diese Verdünnung ist zweckmässig, indem die concentrirte Säure ein plötzliches heftiges Aufschäumen der Masse bedingt, wodurch manchmal eine nicht unbedeutliche Menge des Gases verloren wird.

*) L. c. p. 579.

Die vorgeschriebenen 36 Unzen Kochsalz geben nach der Rechnung 22,36 Unzen trockenen Salzsäuregases, denn

Kochsalz. Salzsäuregas.

$$58,6 : 36,4 = 36 : x. \quad x = 22,36,$$

welche durch das vorgeschlagene Wasser absorbirt werden sollen; würde nun alles Gas ohne Verlust und in trockenem Zustande wirklich absorbirt, so gingen aus den vorgeschlagenen 3 Pfunden Wasser 58,36 Unzen Salzsäure hervor, d. h. eine nahezu derjenigen des angewendeten Kochsalzes gleiche Quantität. Diese 58,36 Unzen würden somit 22,36 Chlorwasserstoffgas oder 38,3 Procente enthalten, denn

$$58,36 : 22,36 = 100 : x. \quad x = 38,3.$$

Dieser Procentgehalt entspräche einem spec. Gew. von 1,19, derselbe kann aber schon aus dem Grunde nie zu Stande kommen, dass das Waschwasser eine beträchtliche Gasmenge zurückbehält; dennoch wird die Salzsäure zu stark erhalten; die Pharm. will sie auf ein spec. Gew. von 1,12 reducirt haben; bei vollkommen zu Ende geführter Operation sind dazu 15—18 Unzen Wasser nothwendig.

Darstellung der reinen Salzsäure aus roher, Prüfungen auf Verunreinigungen, siehe im vorigen Artikel, eine Tabelle über den Procentgehalt bei verschiedenen spec. Gewichten am Schlusse des Werkes.

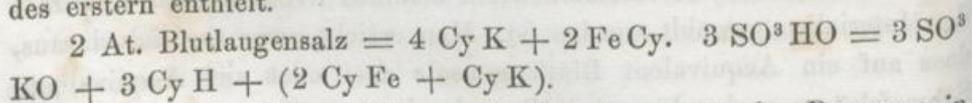
Acidum hydrocyanicum.

Wir wollen hier keine Diskussion über die Zulässigkeit oder Unzulässigkeit der freien Blausäure in einer neuen Pharmakopoe eröffnen; der Gegenstand ist schon von so vielen Seiten besprochen worden, dass wir uns nur in Wiederholungen dessen, was Andere schon gesagt haben, ergehen könnten. Sonderbar ist aber doch das Verhältniss, dass bei allen Erörterungen sich Niemand für die Erhaltung des Präparates im Arzneischatze ausgesprochen hat, und die Aerzte selbst, seitdem Ihnen die Dosirung der Blausäure im Amygdalin so sicher in die Hand gegeben worden ist, sie gänzlich verlassen; nichtsdestoweniger aber der sonst so gefürchtete Körper immer wieder aufgenommen wird. Beschäftigen wir uns also bloss mit der gegebenen Vorschrift, so fällt zunächst auf, dass ein stöchiometrisch ziemlich irrationelles Verhältniss der Materialien gewählt worden ist. Man ersieht zwar sogleich daraus, dass auf ein Aequivalent Blutlaugensalz drei oder vier Aequivalente Schwefelsäure vorhanden sein sollen, damit sämmtliches Kali in doppelt schwefelsaures Salz übergeführt, und somit die Ausscheidung von Kali-

sulphat während der Destillation vermieden werde, allein bei den vorgeschriebenen Verhältnissen sind selbst bei der höchsten angenommenen Concentration der Schwefelsäure nicht ganz 4 Aequivalente derselben vorhanden, nach 211,4 : 196 verlangen 4 Drach. Blutlaugensalz 3,7 Drach. oder 3 Drachmen und 2 Skrupel ersten Hydrates der Schwefelsäure, für 3 Säureäquivalente aber wären nur 2 Drachmen 2 Skrupel nothwendig; man hat also zwischen 3 und 4 Atomen der Säure vor sich. Die Sache ist übrigens nur vom streng wissenschaftlichen Standpunkte aus zu berücksichtigen und bedingt keineswegs einen Verlust an der Ausbeute. Der Ausfall einer kleinen Menge Schwefelsäure bis zu vier Aequivalenten ist jedenfalls zweckmässiger, als ein gleicher Ueberschuss daran, indem jede überschüssige Säure durch Zersetzung der Blausäure in Ameisen- und Kohlensäure unfehlbar einen Verlust herbeiführen müsste. (S. weiter unten.)

Die Pharm. lässt das Blutlaugensalz dem Säurezusatz vorgängig durch Erwärmen auflösen, dies ist unnöthig und für unvorsichtige Arbeiter sogar etwas gefährlich, indem, wenn die gelinde Wärme, wie das häufig geschieht, etwas hoch genommen ist, sich während die Säure zugefügt wird, schon beträchtliche Mengen von Blausäuredämpfen entwickeln können; bringt man dagegen das Salz mit dem Wasser in den Kolben und giesst die verdünnte Schwefelsäure dazu, so erfolgt noch keine wahrnehmbare Reaktion und das Salz löst sich nach Verschluss des Apparates während der allmäligen Erwärmung leicht und vollständig auf.

Der durch die Erwärmung nun eingeleitete Vorgang der Blausäure-Entwicklung lässt mehrere Erklärungsweisen zu, complicirt sich aber mit einigen Nebenerscheinungen, welche schwer unter eine gemeinsame Formel zu bringen sind. Am einfachsten nimmt man an, dass $\frac{3}{4}$ des im Salze enthaltenen Cyankaliums unter Aufnahme der Bestandtheile von drei Wasseratomen in schwefelsaures Kali und entweichende Blausäure umgesetzt werden; das niederfallende gelblich-weiße Pulver ist auch ein Kaliumeisencyanür, aber mit dem umgekehrten Verhältnisse seiner nähern Bestandtheile im Vergleich mit dem Blutlaugensalze, indem hier 2 At. Eisencyanür mit 1 At. Cyankalium in Verbindung bleiben, während jenes 2 Aequivalente des letztern auf eines des erstern enthielt.



Obwohl nun dieses Schema die Hauptmomente des Processes in Uebereinstimmung mit den zu beobachtenden Thatsachen angibt, so

verläuft derselbe nicht ganz so einfach. Jeder, der einmal Blausäure dargestellt hat, weiss, dass sich sogleich nach Zusatz der Säure etwas Berlinerblau bildet, welches im Verlaufe der Destillation die gelbliche Farbe des 2 Cy Fe Cy K in eine schmutzig grüne verwandelt; zugleich ersieht man aber aus dem obigen Schema deutlich, dass rationeller Weise auf die angenommenen 2 Atome Blutlaugensalz 6 Atome Schwefelsäure oder auf 1 Aequivalent des Salzes 3 der Säure nothwendig sind, wenn das zerlegte Cyankalium in doppelt schwefelsaures Salz übergeführt werden soll, die Pharm. also einen kleinen Säureüberschuss angewendet hätte; sie müsste dann auf den allerdings häufigsten Befund rechnen, dass die Schwefelsäure fast niemals genau bloss 1 Atom Wasser enthält, was um so mehr gerechtfertigt ist, als der Ueberschuss nur etwas mehr als 12 Grane beträgt, wir legen daher um so lieber die Annahme von 3 Aequivalenten Säure für unsere Pharm. zu Grunde, als die 4 Aequivalente, welche sonst irriger Weise empfohlen wurden, durch den weit grössern Ueberschuss nur schädlich werden.

Die fernere Ausführung der Arbeit betreffend, sollen die Dämpfe in einen Kolben mit einer Unze vorgeschlagenen Wassers geleitet werden, wobei löblicher Weise die gleichzeitige Anwendung des Kühlapparates vorgeschrieben ist und noch empfohlen wird die Vorlage auch in kaltes Wasser zu stellen; dagegen ist die Vorschrift von dem „gut, aber nicht luftdicht“ schliessenden Korke eine etwas misslichere; wenn der Kork, wie es hier nöthig ist, gut schliesst, so bleibt, um nicht jeden Ausweg zu verschliessen, nichts anderes übrig, als seitlich einen engen Kanal in denselben zu schneiden, oder, und dies rathen wir aus längerer Erfahrung an, den Kork noch mit einem zweiten, in eine feine Spitze ausgezogenen Röhrchen zu versehen. Wenn die Abkühlung etwas sorgfältig geleitet und die Destillation nicht zu stürmisch betrieben wird, so wird man selbst in der unmittelbarsten Nähe der Spitze keinen oder nur äusserst schwachen Blausäuregeruch wahrnehmen.

In dem so erhaltenen Produkte sind nun die $1\frac{1}{2}$ Aequivalente wasserfreier Blausäure, welche aus einem Aequivalente des Salzes gewonnen werden können, enthalten.

Die Rechnung ergibt folgende Quantitäten:

2 At. Blutl.-Salz. 3 At. Blaus. Salz.

$$422,8 : 81 = 4 (3) : x$$

$$x = 0,77 = 46 \text{ Grane wasserfreier Blausäure.}$$

Diese 46 Grane sind somit zuerst, vorausgesetzt, dass kein Wasser aus dem Destillirkolben mit übergegangen wäre in 1 Unze = 480 Gran Wassers enthalten und vermehren das Gewicht desselben auf 526 Gran. Aus der Proportion $526 : 46 = 100 : x$ ergibt sich 8,74 für den Prozentgehalt dieser Säure. Man sieht schon hieraus, dass die vorschriftsmässige Verdünnung des Produktes auf das vierfache Gewicht diesen Prozentgehalt ungefähr auf 2%o reduciren muss, verdünnt man nach einer Destillation ohne Verlust auf 4 Unzen, so muss, da in 1966 Gran 46 Blausäure enthalten sind, diese 2,33%o reiner Säure enthalten, bei Vermehrung auf 4 Unzen und 2 Drachmen dagegen bloss 2,2 Procente. Rechnet man hievon noch einen kleinen Verlust an Dämpfen ab, so wird die Forderung der Pharm. in Bezug auf Concentration nahezu erfüllt sein.

Der Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure, den die Pharm. für die Aufbewahrung empfiehlt, hat den Zweck, die Blausäure haltbarer zu machen, sonst wurde auch häufig Weingeist in dieser Absicht angewendet. Erfahrungsgemäss zersetzt sich eine so verdünnte Säure an kühlen und dunkeln Orten aufbewahrt, ohnehin nicht so leicht, so dass man mit dem Schwefelsäurezusatz um so sparsamer sein darf, als eine etwas grössere Menge der letztern leicht selbstständige Zersetzungen einleitet.

Die Angaben der Pharm. über die Ermittlung des Gehalts medizinischer Blausäure durch die Wägung des Cyansilbers und durch volumetrische Bestimmung überheben uns jeder weitem Erörterung in diesem Betreffe.

Die Blausäure existirt in vollkommen wasserfreiem Zustande, und stellt dann eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche bei 15° zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt. Siedepunkt 27°, spez. Gew. 0,69—0,70. Bei mittlerer Temperatur verdunstet sie an der Luft rasch, so dass eine hinreichende Wärmemenge dabei gebunden wird, um einen andern Theil bis zum Gefrieren zu erkälten. Röthet Lakmus nur vorübergehend, lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen und bildet dabei nicht besonders charakterisirbare Hydrate.

Die Blausäure wird durch salpetersaures Silberoxyd weiss gefällt, doch wird die Fällung durch Alkalien und eine Reihe organischer Körper entweder verhindert oder der gebildete Niederschlag sogleich wieder gelöst. Unschädlich ist dagegen die Anwesenheit freier Salpetersäure. Das trockene Cyansilber gibt in der Hitze brennbares Cyangas ab.

Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul scheidet Blausäure unter Bildung von Quecksilbercyanid metallisches Quecksilber in Form eines grauen Niederschlages aus.

Versetzt man Blausäure oder eines ihrer Salze mit schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd und etwas Alkali, so entsteht ein bläulich-grüner Niederschlag, welcher sich in Salzsäure zum Theil auflöst und Berlinerblau hinterlässt.

Die nach der Pharm. bereitete Blausäure kann keine andern Verunreinigungen enthalten als etwas Ameisensäure, hervorgegangen aus der Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf schon gebildete Blausäure; ihre Gegenwart wird ermittelt, indem man die Blausäure so lange mit sehr kleinen Portionen von Quecksilberoxyd versetzt, als sie noch davon aufnimmt und dann mit einem kleinen Ueberschusse zum Sieden erhitzt; Ameisensäure reduziert das Quecksilberoxyd zu einer grauen Masse (metallischem Q.), welches sich durch Erwärmen mit Salzsäure zu Kugeln vereinigen lässt.

Die Blausäure ist bekanntlich eines der heftigsten und gefürchtesten Gifte und in der That wird ein etwas concentrirtes Präparat an deletärem Einflusse auf den thierischen Organismus nur von wenigen anderen Körpern erreicht, doch mag hier zur Steuer der Wahrheit bemerkt werden, dass man ihre Giftigkeit in jeder Richtung übertrieben hat. Man ist bei Versuchen den gewöhnlichen Angaben gegenüber selbst mit achtprozentiger Blausäure, erstaunt über Dosis und Zeit, welche bei Thieren zur Herbeiführung der Lethalität nothwendig sind. In der Regel treten bei der Vergiftung mit Blausäure nach Lähmungserscheinungen einige Convulsionen und dann allmählig der Tod ein. Als Gegenmittel bei Blausäurevergiftung empfehlen wir zur Vermeidung aller Weitläufigkeit bloss möglichst frisch bereitetes Chlorwasser und bemerken dafür nur, dass unter sieben gleichzeitig durch Blausäure (6%) vergifteten Kaninchen, welche bereits heftige Vergiftungserscheinungen (Seitenlage) zeigten, fünf durch Anwendung von Chlorwasser gerettet werden konnten. Der gerichtlich chemische Nachweis der Blausäure in der Leiche wird mit Recht zu den schwierigsten Arbeiten in diesem Gebiete gezählt, ja er wird unter Umständen, welche in diesen Angelegenheiten noch zu den häufigeren gehören, leider ganz unmöglich. Die Unmöglichkeit eines gewissenhaften und positiven Nachweises der Blausäurevergiftung auf chemischem Wege ist z. B. nicht auszuführen 1) wenn das Gift in Dampfform (eingeathmet) oder durch eine Wunde in den Organismus gelangte, 2) wenn eine geraume

Zeit zwischen dem Tode und dem Anfange der Untersuchung verstrichen ist, so dass sich bereits hochgradigere Zersetzungsprozesse vorfinden, doch hängt hiebei viel von der obwaltenden Temperatur etc. ab, 3) wenn der Vergiftete mit entsprechenden Rettungsmitteln behandelt wurde.

Das Gutachten des gerichtlichen Chemikers wird ferner durch die schon öfter gemachte Beobachtung erschwert, dass in Leichen, welche erwiesener Massen nicht vergiftet waren, Blausäure gefunden wurde. Wollte man diese Thatsache zu ihrem vollen Werthe gelangen lassen, so würde jede Auffindung des Giftes durch den Chemiker an und für sich völlig werthlos sein, indem bei der intensiv toxischen Wirkung des Körpers jede, auch die geringste, aus der Leiche isolirbare Quantität desselben als tödtlich begutachtet werden müsste. Allerdings ist dagegen einzuwenden, dass die hieher gehörigen Fälle von spontan im Organismus aufgetretener Blausäure verhältnissmässig selten sind, und dass sie nicht mit aller Bestimmtheit als Fäulnisprodukt von Proteinkörpern bekannt ist, dass endlich sogar der Harnstoff, den man doch künstlich mit Hülfe von Blausäure herstellen kann, dieselbe bei seiner Zersetzung nicht mehr auftreten lässt; nichts desto weniger ist die Möglichkeit ihrer Entstehung in der Leiche schon aprioristisch nicht, geschweige aber im Angesichte obiger Thatsachen zu läugnen.

Hieraus folgt aber mit Sicherheit, dass der chemische Befund allein in keinem Falle massgebend ist, dass sogar bei vorhandenen anderweitigen Verdachtsgründen nur mit der höchsten Vorsicht verfahren werden darf, da man nie sicher sein kann, ob man selbst neben vielen Wahrscheinlichkeiten nicht unglücklicher Weise mit einem der fraglichen Fälle zu thun hat.

Auf der andern Seite darf aber die Wichtigkeit des chemischen Nachweises bei gewisser Stellung der Indicien eben so wenig ausser Augen gelassen werden und unläugbar gibt es Verhältnisse, wo derselbe zu relativer Gewissheit verhelfen kann, wie wenn noch ungenossene Speisereste der Untersuchung zugänglich sind u. s. w.

Für die Darstellung der Blausäure aus dem Mageninhalt wird derselbe in einem luftdicht zu verschliessenden Kolben mit einer kleinen Menge einer nicht flüchtigen Säure, am besten Phosphorsäure, versetzt, um die allfälligen Cyanverbindungen zu zerlegen, dann etwas Weingeist zugefügt und an einem mässig warmen Orte einige Zeit hindurch der Digestion überlassen. Man filtrirt nachher unter einer Glasglocke und unterwirft das Hydrat einer fraktionirten Destillation

unter möglichst vollständiger Abkühlung. Das Destillat kann schon mit den oben angeführten Reagentien auf Cyanwasserstoff geprüft werden, besser aber ist es, dasselbe noch einmal mit grosser Vorsicht bis zur Hälfte aus dem Wasserbade überzuziehen. Das zweite Destillat wird nun auf folgende Weise geprüft: 1) Man füllt ein Uhrglas zur Hälfte damit an, bedeckt dasselbe mit einem zweiten von entsprechender Grösse, in dessen Concavität vorher mit einem Glasstabe ein Tropfen gelbes Schwefelammonium gebracht worden war; man erwärmt das untere Uhrglas eine Zeit lang auf 40° C. mit der Vorsicht, keinen Wasseranschlag an dem obern zu Stande kommen zu lassen; verdunstet nachher den Tropfen bei derselben Temperatur zur Trockne, löst den Rückstand abermals in einem Tropfen Wasser und bringt mit dem Glasstabe ein wenig möglichst neutrales Eisenchlorid damit in Berührung; hielt die Flüssigkeit Blausäure, so wird die Eisenlösung durch das nun entstandene Schwefelcyan-Ammonium blutroth gefärbt. Man erinnere sich aber, dass auch essigsäure Salze diese Reaktion besitzen und versäume nicht den Versuch durch Silbersalz zu kontrolliren. Hat man, was jedoch, wenigstens bei Edukten aus der Leiche, selten der Fall sein wird, etwas grössere Mengen des Körpers, so ist ein physiologisches Experiment von grossem Werthe, doch lasse man sich nicht durch die Spärlichkeit der Masse verführen, kleinere Thiere z. B. Frösche, dazu zu wählen, welche häufig viel stärkere Dosen vertragen als grössere Organismen. Am besten eignen sich ihrer Empfindlichkeit wegen Vögel zu diesen Versuchen. Viel einfacher ist der Nachweiss der Blausäure in klaren Flüssigkeiten, welche häufig als Vergiftungsmittel zur Beobachtung kommen, (Kirschchlorbeer- oder Bittermandelwasser). Sie können die direkte Anwendung der oben angeführten Reagentien gestatten, doch erinnere man sich der Verhältnisse der Verhinderung von Reaktionen durch organische Körper, besonders da Bittermandelöl und andere ätherische Oele alle jene Eigenschaften in hohem Grade besitzen. Würde man also durch Silbersalz keine oder nur unbedeutende Reaktion erhalten, so fügt man nach demselben noch etwas Ammoniak zu und übersättigt dann mit Salpetersäure, wodurch alles Cyansilber gefällt wird. Sehr gut ist die *Schneider'sche* Empfehlung, immer etwas von dem Niederschlage abzufiltriren und zu trocknen, um sich hernach zu überzeugen, dass derselbe in einem ausgezogenen Röhrchen erhitzt, brennbares Cyangas liefere. Unter keinen Umständen ist es gestattet, aus dem Geruche eines Objectes Blausäure zu diagnosticiren, da Bittermandelöl, Nitrobenzid u. s. w. eine nicht von jener zu unterscheidende Geruchsempfindung veranlassen.

Acidum muriaticum

siehe

Acidum hydrochloricum.**Acidum nitricum concentratum.**

Zweckmässig hat die Pharm. für die Herstellung der concentrirten reinen Salpetersäure den gereinigten Salpeter, d. h. solchen ohne Chlorverbindungen, vorgeschrieben; wäre derselbe wirklich immer frei von solchen Verunreinigungen, so könnte man im Destillate niemals Chlor zu vermuthen oder gar aufzusuchen haben; da jedoch alle „gereinigten“ Salze diesen Namen gewöhnlich nur bis zu einem gewissen Grade verdienen, so sind alle angeordneten Kautelen erfahrungsgemäss nur zu billigen.

Für die Darstellung reiner Säure ist ein Hauptaugenmerk, wie die Pharm. dies auch mit einem Worte andeutet, schon auf die Beschickung der Retorte zu richten und jede Verunreinigung des Retortenhalses durch die Materialien ängstlich zu vermeiden. Nicht bloss aber der Hals in seinem schon verengten Theile, sondern auch die obere Wölbung der Retorte, welche unmittelbar in den Hals übergeht, muss mit derselben Sorgfalt rein erhalten werden, indem sonst die ersten Dämpfe, die sich gerade an dieser Stelle condensiren, die dort anhängenden Theilchen dem Halse und der Vorlage zuführen. Zur Vermeidung dieser Uebelstände verfähre man also folgendermassen. Man lege die Retorte mit ihrer oberen Wölbung auf, den Grund also nach oben gerichtet und erhebe den Hals schief gegen sich; führe durch letztern eine möglichst weite Glasröhre bis nahe an die Wandung des Retortentraumes ein und bilde an deren herausragendem Ende mittelst zusammengerollten Papiers eine Trichtermündung; nachdem der gröblich gestossene Salpeter in kleinen Portionen eingebracht und der Papiertrichter entfernt worden ist, stelle man die Retorte auf ihren Grund, führe durch die Röhre an einem langen Glasstab befestigt eine Taubenfeder bis an die obere Wölbung und wische damit alle anhängenden Salpethertheilchen in den Hohlraum des Gefässes. Nach Entfernung des Glasstabes setze man bei derselben Stellung der Retorte einen Retortenrichter (rechtwinklig gebogene Glasröhre mit Trichtermündung) ein und giesse die Schwefelsäure langsam durch denselben, so zwar, dass die Säure nicht in Berührung mit der Wölbung

gelange, sondern unmittelbar in den Hohlraum falle; nach beendigter Operation werde der Trichter in die Glasröhre etwas zurückgezogen und dann gleichzeitig mit derselben herausgenommen, man ist dadurch gesichert, dass kein anhängender Tropfen oder ein nasser Rand den Retortenhals verunreinige.

Die Destillation muss, besonders im Anfange, bis die ganze Masse in eine klare Flüssigkeit verwandelt ist, sehr ruhig geleitet werden, weil bis dahin die grösste Gefahr des Spritzens und Umherschleuderns obwaltet, nachher geht der Prozess auch bei stärkerer Hitze ruhig zu Ende. Wenn die Stellung des Sandbades und die Beleuchtung die Beobachtung des in der Retorte vor sich gehenden gestattet, so kann man gleich im Anfange der Destillation sich Anhaltspunkte über die zu erwartende Reinheit des Produktes verschaffen. Steigen nämlich bei der ersten Reaktion der Ingredienzien aufeinander einige gelbrothe Dämpfe auf, so deutet dies an, dass etwas freie Salpetersäure in der Weise zur Zersetzung einer Chlorverbindung verwendet wurde, dass sie das Metall auf Kosten ihres eigenen Sauerstoffgehaltes oxydirte, wobei evidentere Weise Untersalpetersäure und freies Chlor auftreten müssen.

Die Abkühlung der Vorlage muss sorgfältig und ununterbrochen geschehen, weil sich deren oberer Theil rasch so stark erwärmt, dass man sie durch nachfolgende plötzliche Kühlung in Gefahr bringt, Risse zu bekommen; wenn die Retorte nicht bis in die Höhlung des Kolbens hineinreicht, so muss auch dessen Hals in stetiger Kühlung erhalten werden, am bequemsten ist desshalb die bekannte Röhrenkühlung, bei deren Applikation keine weitem Vorsichtsmassregeln nothwendig sind.

Die Pharm. lässt die Destillation vorerst ganz vollenden und nachher das Produkt mit Silbersalz auf Chlorgehalt prüfen; ist ein solcher vorhanden, so soll durch eine abermalige fraktionirte Destillation das zuerst sich entwickelnde Chlor entfernt werden, sie ist mithin so lange fortzusetzen bis ein separat aufgefangener Tropfen durch Silber keine Trübung mehr erleidet.

Das Verfahren ist gut, aber etwas umständlich; einfacher und desshalb gebräuchlicher ist es, von Anfang an zwei Vorlagen in Bereitschaft zu halten; dann, besonders wenn das oben angegebene Merkmal für wahrscheinlichen Chlorgehalt des Destillates beobachtet wurde, die erst übergehenden Portionen von Zeit zu Zeit durch den eben abfallenden Tropfen zu prüfen und in dem Augenblicke die Vorlage zu wechseln, wo ein solcher als chlorfrei erkannt wurde.

Das spez. Gew., welches die Pharm. von dem Destillate verlangt, entspricht einem Prozentgehalte von ungefähr 77 (vergl. die Tabelle über den Gehalt bei verschiedenen spez. Gew. am Schlusse des Werkes.) Als Gewichtsverhältniss für die anzuwendenden Materialien sind Salpeter und Schwefelsäure zu gleichen Theilen vorgeschrieben, welches in der That das allgemein in Gebrauch gezogene ist, obgleich die stöchiometrische Berechnung nicht ganz so viel Säure verlangt. Zur Zersetzung des Salzes, resp. zur Sättigung aller Basis ist eigentlich nur die Hälfte der Säure vom Gewichte des Salpeters nothwendig, denn



(1 At. Salpeter) 101,2 (1 At. Schwefelsäure) 49.

Da aber das gebildete schwefelsaure Kali ein Aequivalent Wasser zurückbehält, so findet in diesem Falle nur die Hälfte der frei werdenden Salpetersäure Hydratwasser vor, der andere Theil aber muss sich aus Mangel daran in Untersalpetersäure und Sauerstoff zersetzen und man erhält auf diese Weise ein Gemisch von Salpetersäure und Untersalpetersäure, die sogenannte rothe rauchende Salpetersäure. Nebst der leichteren Zersetzlichkeit des Salzes durch zwei Aequivalente der Säure haben diese also im vorliegenden Falle noch den Zweck eine zur Hydratirung des Produktes genügend Wassermenge mitzubringen. Dennoch wären, bei der vorausgesetzten Zusammensetzung der Schwefelsäure, wie aus Obigem ersichtlich ist, auf 101,2 Salpeter 98 Schwefelsäure genügend; da sie aber gewöhnlich etwas schwächer vorausgesetzt werden muss, ist der gesetzte kleine Ueberschuss vollkommen gerechtfertigt.

Die Salpetersäure ist seit etwa 8 Jahren auch im wasserfreien Zustande, als reine NO^5 bekannt, stellt in diesem Zustande grosse farblose Krystalle dar, welche durch Ueberleiten von trockenem Chlorgas über trockenes salpetersaures Silber erhalten werden. Der Körper ist seiner leichten freiwilligen Zersetzung wegen, die von heftiger Explosion begleitet ist, gefährlich. Das erste Hydrat der Säure von 1,52 spez. Gew. *) enthält an 14 Prozente Wasser, das zweite Hydrat dagegen, mit 4 At. Wasser angenommen (spez. Gew. 1,42) schon 40 Prozente, unsere Säure steht also zwischen beiden mit 33 Wasserprozenten. Das erste Hydrat der Salpetersäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit von

*) Die Angaben variiren hierüber zwischen 1,51 und 1,55.

sehr saurem hintennach bitterem Geschmacke, schwachem erstickendem Geruche, siedet schon bei $+ 86^{\circ}$, gefriert bei $- 50^{\circ}$. Wird sie einige Zeit auf dem Siedepunkte erhalten, so findet man sie hernach schwächer, weil stärkste Säure entweicht, wogegen eine verdünnte Salpetersäure durch Kochen concentrirt werden kann, indem solche zuerst Wasser entweichen lässt.

Die starke Salpetersäure wird durch das Sonnenlicht rasch zersetzt, deshalb soll sie nach der Pharm. an einem dunklen Orte aufbewahrt werden, indem sie unter Sauerstoffentwicklung Untersalpetersäure zu enthalten anfängt und dadurch eine gelbliche Färbung erlangt. Vollkommen farbloses Präparat zeigt schon nach einer einstündigen Insolation starke Färbung und lässt auf die zu beschreibende Weise Untersalpetersäure erkennen.

Die Salpetersäure färbt Haut und Nägel, sowie alle stickstoffhaltigen organischen Körper intensiv gelb und übt überhaupt einen eminent oxydirenden Einfluss auf sehr viele Körper aus. Aus diesem Grunde und weil alle salpetersauren Salze ohne Ausnahme in Wasser löslich sind, ist sie unser Haupt-Oxydations- und Lösungsmittel für einfache und zusammengesetzte Körper; ihre Einwirkungsweise lässt sich mit folgendem Satze schematisch ausdrücken.

In allen Fällen, wo die Salpetersäure oxydirend wirkt, gibt sie drei Sauerstoffatome zugleich ab (es gibt nur sehr wenige Ausnahmen hierfür), so dass entweder 3 Aeq. des Körpers nach der Formel RO , oder eines nach RO^3 oder endlich zwei nach R^2O^3 oxydirt werden, sie selbst wird dadurch zu entweichendem Stickoxydgas reducirt, welches durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff aus der Luft in die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure übergeht. Im ersten und letzten Falle verbinden sich andere Antheile der Säure mit dem entstandenen Oxyde (Kupfer, Eisen) zu Salzen, im 2. Falle dagegen nicht, weil die neue Verbindung selbst schon saueren Charakter besitzt (Phosphor, Antimon).

Die Aufsuchung der Salpetersäure in ihren Verbindungen geschieht mit Hilfe von Eisenvitriol oder Indigolösung; man setzt dazu im Untersuchungsobjecte die vermuthete Salpetersäure durch einige Tropfen Schwefelsäure in Freiheit und erwärmt. Hatte man das Object vorher durch etwas Indigolösung blau gefärbt, so verwandelt sich das Blau beim Kochen in lichtgelb, war statt dessen vorher ein Eisenvitriolkrystall zugesetzt worden, so bildet sich schon bei gelindem Erwärmen ein brauner Hof um denselben der bei Erhöhung der Temperatur wieder verschwindet.

Will man untersuchen, ob eine Salpetersäure bereits eine Zersetzung erlitten habe und daher Untersalpetersäure enthalte, so bedient man sich dazu am besten eines in Jodkaliumkleister getauchten Papiere, der geringste Gehalt an Untersalpetersäure wird durch die sogleich eintretende Bläuung des Kleisters angezeigt, da die reine Salpetersäure keine Jodausscheidung bedingt.

Die Prüfung der Salpetersäure auf andere Verunreinigungen siehe im folgenden Artikel.

Acidum nitricum crudum.

Die Salpetersäure des Handels sollte natürlich, abgesehen von der Concentration, mit der vorigen identisch sein, da sie aber, wie fast alle im Grossen und zu Handelszwecken dargestellten Produkte, vielfach verunreinigt ist, so werden wir uns hier vorzüglich mit ihrer Untersuchung resp. Werthbestimmung zu beschäftigen haben.

Die Pharm. verlangt von der käuflichen Salpetersäure ein etwas zu niedriges spez. Gew., besonders bei den gegenwärtigen hohen Preisen derselben, doch muss man zur Ehre der Fabriken gestehen, dass man sie auch meist etwas concentrirter bekommt; im Durchschnitt kann man annehmen, dass sie von 1,30—1,33 spez. Gew. also 41—45procentig geliefert wird.

Um die Verunreinigungen der Salpetersäure des Handels zu begreifen, sind wir genöthigt einen Blick auf ihre Darstellung im Grossen zu werfen.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Scheidewassers wird wohl auch Kali-, häufiger aber der viel unreinere Natronsalpeter verwendet; letzterer enthält neben dem salpetersauren Natron Chlor- und Jodverbindungen. Das Salz wird mit der Schwefelsäure in Glasretorten gemischt, welche in grösserer Anzahl zugleich in einem sog. Galeerenofen erhitzt werden; verwendet man concentrirtere Schwefelsäure zur Zersetzung des Salze, so nimmt man den Prozess auch wohl in liegenden gusseisernen Cylindern vor. Als Kühlvorrichtung werden mehrere mit einander verbundene *Woulf'sche* Flaschen benutzt.

Steigert man die Temperatur nur sehr allmählig, so enthalten die zuerst übergehenden Portionen einen Theil des Chlors als wirkliche Salzsäure, später aber wirken die salpetersauren Dämpfe oxydirend auf die Chlorwasserstoffverbindung ein und es tritt freies, gasförmiges Chlor auf. Wird der Retorteninhalt durch rasches Erwärmen zu

stark
ges
reiss
versc

Dest

zu e
Chlor
bewi

Trop
damp
ein v
Gesu
Präp

objec
dünn
will.
schwe
präpa
also
objec
säure
ist.

vermi
der k
scheid
nicht

S
Höller
das fr
auch
dirend
man i

ganz
J

damit

starkem Aufschäumen gebracht, so kann der Dampfstrom in die Höhe geschleuderte Schwefelsäuretropfen und selbst Salztheilchen mit fort-reissen; diese lösen sich in der bereits condensirten Flüssigkeit und verschaffen derselben einen feuerbeständigen Inhalt.

Es versteht sich, dass ein Jodgehalt des Salzes ebenfalls in das Destillat übergeht.

Wir haben also als Verunreinigungen des käuflichen Scheidewassers zu erwarten: Schwefelsäure, schwefelsaures Natron (Kali), Salzsäure, Chlor, Jod, salpetrige Säure, deren Gegenwart auf folgende Weise bewiesen wird.

Um zunächst übergerissene Salze zu suchen, gibt man einige Tropfen des zu prüfenden Produktes auf ein blankes Platinblech und dampft dieselben über einer kleinen Spiritusflamme zur Trockne ein; ein weisser Fleck oder Ring an der Stelle der Flüssigkeit zeigt das Gesuchte an; hierauf fussend hat die Pharm. schon von dem vorigen Präparate vollkommene Flüchtigkeit verlangt.

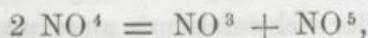
Zum Nachweise der Schwefelsäure muss man das Untersuchungs-object mit wenigstens der dreifachen Menge destillirten Wassers verdünnen, wenn man sich nicht der Gefahr eines Irrthumes aussetzen will. Salpetersaurer Baryt ist nämlich in salpetersauren Flüssigkeiten schwer löslich, jedes der concentrirten Säure zugesetzte lösliche Barytpräparat wird aber durch sie in salpetersaures umgewandelt; man kann also nach Zusatz von Chlorbaryum in das ursprüngliche Untersuchungs-object einen Niederschlag entstehen sehen, welcher nicht von Schwefelsäure herrührt, sondern krystallinisch ausgeschiedener Barytsalpeter ist. Durch die angegebene Verdünnung wird diese Täuschungsquelle vermieden; das geübtere Auge kann zwar die beiden Niederschläge an der krystallinischen Beschaffenheit der salpetersauren Verbindung unterscheiden, doch ist es immer gerathener die kleine Mühe der Verdünnung nicht zu scheuen.

Salzsäure und freies Chlor findet man bekanntlich mit Hülfe der Höllensteinlösung; es wäre für den vorliegenden Fall gänzlich werthlos, das freie Chlor von dem gebundenen unterscheiden zu wollen, indem auch der Chlorgehalt vorhandener Salzsäure allmählig durch den oxydirenden Einfluss des Scheidewassers in Freiheit gesetzt wird, so dass man in dieser Richtung in demselben Präparate zu verschiedenen Zeiten ganz verschiedene Resultate erhalten müsste.

Jod findet man in der verdünnten Säure durch Stärkmehl, welches damit die bekannte blaue Verbindung eingeht; so empfindlich die Probe

an und für sich ist, so wird sie doch durch eine andere noch weit übertroffen. Diese besteht darin, das Probeobject in einer engen und etwas hohen Probierröhre mit einer kleinen Schichte von Benzol oder Terpentinöl zu übergiessen, dann einige Augenblicke stark zu schütteln; der geringste Jodgehalt ($\frac{1}{10000}$) färbt die wieder an der Oberfläche ansammelten Oele noch schwach rosa; stärkere Verhältnisse dagegen bedingen hell- bis carminrothe Färbungen.

Die Aufsuchung der Untersalpetersäure ist bereits oben (vergl. Acid. nitr. concentr.) beschrieben worden, wir wollen also in ihrem Betreffe nur darauf aufmerksam machen, dass auch die Indication vorkommen kann, vorhandene Salpetersäure von diesem in Rede stehenden Körper zu befreien, obschon derselbe auf die gewöhnlichen Oxydationsvorgänge durchaus keinen störenden Einfluss ausübt. Zu dem genannten Zwecke also wird die Säure mit reinem Harnstoff aufgeköcht, die Untersalpetersäure zerfällt in Berührung mit diesem zunächst in salpetrige und Salpetersäure



von denen die erstere sich nur mit Bestandtheilen des Harnstoffs in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff umsetzt. Nach geschעה Operation darf ein eingetauchtes Jodkalium-Papier keine Bläuung mehr erleiden.

Acidum nitricum dilutum.

Nehmen wir den Procentgehalt der concentrirten Säure nach dem Obigen zu 77 an, so wird derselbe dadurch, dass wir 12 Unzen des Präparates durch Zusatz von 16 Unzen Wasser in 28 Unzen verwandeln auf einen Gehalt von 33 Procent reduzirt, was einem spez. Gew. von 1,23 entsprechen würde (vergl. die Tabelle über den Gehalt der Salp. am Schlusse); es bestehen übrigens so sehr abweichende Meinungen verschiedener Autoren in diesem Betreffe, dass die Differenz zwischen der Angabe der Pharm. und der Unsrigen, obschon sie nicht unbedeutend ist, noch zu den geringeren gehört.

Acidum phosphoricum.

Die Bereitung der Phosphorsäure auf nassem Wege mit Hülfe der verdünnten Salpetersäure ist, wenn das Produkt wirklich rein als höchste Oxydationsstufe des Phosphors und ohne Verlust erhalten werden soll, eine Vorsicht und Geduld erfordernde Arbeit; die Sauerstoffabgabe des

Scheidewassers darf nur sehr allmählig erfolgen, indem eine stürmische Einwirkung leicht zum Verluste eines Theiles oder selbst des Ganzen führt; dennoch darf kein Antheil auf der immer zuerst entstehenden niederen Oxydationsstufe der phosphorigen Säure stehen bleiben und so kommt es denn, dass die ganze nach der Regel ausgeführte Arbeit einen ziemlichen Zeitaufwand erfordert.

Die Darstellung des officinellen Präparates zerfällt der Natur der Sache nach in drei Acte: 1) die Oxydation des Phosphors, 2) die Reinigung des Präparates, 3) die Adjustirung auf den vorgeschriebenen Gehalt.

1. Der Phosphor werde in etwa halb Zoll lange Stücke zerschnitten in die Retorte gebracht und mit dem zwölffachen Gewichte der Säure übergossen, diese Zerkleinerung ist bloss desshalb zweckmässig, damit die ganze Masse durch die Flüssigkeit von Anfang an gleichmässig bedeckt werde und nicht etwa einzelne längere Stücke daraus hervorragen. Auf den Prozess selbst, hat sie insoferne keinen Einfluss als der Phosphor dann gleich bei der ersten Erwärmung zu einem, flüssigem Wachse ähnlichen, Liquidum schmilzt. Von Ungeübteren werde das Zerschneiden des Phosphors lieber unter Wasser vorgenommen; Geübtere können dasselbe auf einer Glasplatte mit gleichmässigem Drucke des Messers ohne sägeförmige Züge gefahrlos vornehmen; gut ist es in jedem Falle, nach allen Manipulationen mit der Substanz die Hände durch einen kräftigen Wasserstrahl abzuspülen, indem sonst leicht äusserst kleine Phosphortheilchen in einzelnen Hautvertiefungen sitzen bleiben und zur Entstehung schmerzhafter Brandblasen Veranlassung geben. Nachdem die Retorte so beschickt ist, wird sie in einen fest stehenden Retortenhalter eingeklemmt und mit der Mündung etwas tief in eine Vorlage eingesenkt, die während der Operation mit Wasser zu kühlen ist. Man fängt nun an, mittelst einiger glühender Kohlen, die sich in einem gewöhnlichen Kohlenbecken oder einem kleinen Thonofen befinden, langsam zu erwärmen. Der Phosphor schmilzt zuerst ruhig und sammelt sich als dickliche Flüssigkeit auf dem Boden der Retorte. An dem rundlichen Rande derselben fangen kleine Gasbläschen an, sich zu entwickeln und man hat von diesem Momente an, alle Sorgfalt darauf zu verwenden, diese Gasentwicklung nicht zu stürmisch werden zu lassen. Sobald man nämlich durch unvorsichtige Steigerung der Temperatur den Oxydationsvorgang zu rasch verlaufen lässt, wird der flüssige Phosphor durch das aufsteigende Stickoxydgas in eine Menge einzelner Kugeln oder Tropfen zertheilt, welche an die Ober-

fläche der Säure gerissen und dort schwimmend erhalten werden; es erfolgen Verbrennungserscheinungen, dicke, weisse und rothe Dämpfe erfüllen die Retorte, deren Hals und die Vorlage, stossweise treiben die neu auftretenden Partien die frühern vorwärts und aus der Vorlage in die Luft; im günstigsten Falle erleidet man einen bedeutenden Verlust durch entweichende phosphorige Säure, im ungünstigeren platzt auch wohl das Destillationsgefäss, so dass die ganze Arbeit verloren geht. Alle diese Uebelstände werden durch gleichmässige und gelinde Erwärmung vermieden, da es aber selbst mit Kohlenfeuer nicht leicht ist, eine Flüssigkeit lange auf derselben Temperatur zu erhalten, so ist es besser, die Wärmequelle in der angedeuteten Weise mobil zu erhalten, um sie, sobald die Lostrennung eines Phosphorkügelchens durch die Gasblasen wahrgenommen wird, sogleich entfernen zu können.

Auch bei sehr gelinder Erwärmung destillirt indess immer etwas unzersetzte Salpetersäure mit Untersalpetersäure und mitgerissener phosphoriger Säure in die Vorlage über; sobald also aller Phosphor verschwunden ist, giesst man das in der Vorlage Angesammelte durch den Hals oder Tubulus in die Retorte zurück. Bei tubulirten Destillationsgefässen wird dies gerne mit einer langen, bis in die Flüssigkeit reichenden Trichterröhre vorgenommen, um das Abfließen an den warmen Gefässwandungen zu vermeiden. Mit der gehörigen Temperatur wird man auf's Neue rothe Gasblasen erscheinen sehen, welche mit Sicherheit darauf hindeuten, dass nun Portionen der Salpetersäure zur weitem Oxydation einer vorhandenen niederen Verbindung verwendet werden; so lange diess noch geschieht, muss das Ueberdestillirte immer wieder zurückgegossen werden; es ist desshalb auch nach dem Verschwinden alles Phosphors rathsam, die Temperatur nicht zu hoch zu halten, damit so wenig als möglich unzersetzte Salpetersäure übergehe, weil sonst die immer umständliche Manipulation des Zurückgiessens zu oft nothwendig wird.

Statt der Vorlage wollen Andere (*Mohr*) zur Condensation der aus dem Gemisch entweichenden Dämpfe eine sogenannte Luftkühlung angewendet wissen; sie richten dazu den Retortenhals etwas nach aufwärts und verlängern denselben durch eine eingepasste offene Glasröhre; diese Einrichtung gewährt den Vortheil, dass das Verdichtete von selbst immer wieder in die Retorte zurückfliesst, sie setzt aber eine besonders behutsame Leitung des Prozesses voraus, indem bei etwas stürmischer Einwirkung viel Dampf in die Luft entweichen würde, sobald sich die Röhre etwas erwärmte.

2. Wenn keine Reaktion der Salpetersäure auf die in Lösung befindliche Phosphorverbindung mehr wahrnehmbar ist, so soll der Reorteninhalt in eine Porzellanschale ausgegossen und soweit verdunstet werden, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen.

Wer Platinschale und Platinspatel zur Verfügung hat, nimmt dies besser in einem solchen Gefässe vor, weil einerseits die Erwärmung leichter bewirkt und regulirt werden kann und andererseits keine Beimischung fremder Körper zu befürchten ist. In Ermangelung solcher, leistet indess auch die Porzellanschale den Dienst, nur darf das Abdampfen in Berührung mit den Thonerdesilikaten nicht zu weit fortgesetzt werden, um nicht Zersetzungen derselben und daraus folgende Verunreinigungen des Präparates herbeizuführen. Man nehme die Verdunstung über Kohlen oder auf heissem Sande unter einem Kamine vor und rühre die Flüssigkeit dabei fleissig mit einem Porzellanstabe um, damit nicht durch Bildung schwer aufsteigender Dampfblasen Flüssigkeitstheilchen umhergeschleudert werden. Ist man auf dem Punkte der Verdampfung angelangt, wo keine Salpetersäure mehr entweicht, was man annähernd durch den Geruchssinn, vollständiger durch ein befeuchtetes und den Dämpfen ausgesetztes Lakmuspapier erfahren kann, so soll auf's Neue etwas Salpetersäure zugesetzt werden, um ersehen zu lassen, ob aller Phosphor wirklich in seine höchste Oxydationsstufe übergegangen sei. Es ist dies im Interesse der Reinheit des Produktes unumgänglich nothwendig, wenn auch eine kleine Beimischung von phosphoriger Säure nicht so gefährlich ist, als sie an anderen Orts schon dargestellt wurde; man darf aber die Flüssigkeit nicht vor diesem Zusatze erkalten lassen, sondern muss die Salpetersäure, wie die Pharm. ausdrücklich bemerkt, in die warme Masse setzen, damit die geringste noch erfolgende Oxydation sogleich an der Bildung neuer, sich an der Oberfläche röthender Gasblasen bemerkt werde. Tritt eine solche in der That ein, so gibt man sogleich eine etwas grössere Säuremenge zu und wiederholt dies so oft, bis durchaus keine Reaktion mehr zu beobachten ist. Obschon hiedurch die Arbeit des erneuten Eindampfens wegen verzögert, und eine ziemliche Menge Salpetersäure verloren werden kann, darf man doch diese Umwege nicht scheuen, wenn ein irgend reines Endprodukt erzielt werden soll.

Ist man endlich sicher, nun bloss Phosphorsäure in der Flüssigkeit vor sich zu haben, so wird das überschüssig vorhandene Oxydationsmittel wieder durch fortgesetztes Eindampfen entfernt, wie das zum

ersten Male geschah. Man kann sich von der Erreichung des Zweckes, wie oben angegeben, oder wie die Pharm. rath, durch den mit Ammoniak befeuchteten Glasstab, überzeugen, in allen Fällen wird dazu ein so langes Eindampfen nothwendig sein, dass die Säure anfängt, dicklich zu werden und, nach dem Erkalten wenigstens, gallertartig gesteht.

Wahrscheinlich ist dies auch der Grund, warum die Pharmakopoe „Zur Abscheidung etwa vorhandenen Arseniks“ Schwefelwasserstoffwasser vorschreibt, welches doch der Anwendung des Gases gegenüber verschiedene Nachtheile hat. Dieser Umstand ist auch von kritischer Seite bereits hervorgehoben worden und lässt sich durch obigen Grund unterstützen, indem eine vorgängige Verdünnung mit destillirtem Wasser das Präparat ebenso gut für die Aufnahme des gasförmigen Schwefelwasserstoffs tauglich macht; auch die schliesslich zu erzielende Verdünnung kann die Anwendung dieser Form nicht bedingt haben, indem nach der Trennung vom Schwefel-Arsen, doch noch einmal durch Eindampfen concentrirt werden muss, dagegen ist der variable Gehalt des Hydrothionwassers und die deshalb mögliche Insuffizienz der vorgeschriebenen Quantität ein gewichtiger Grund, das Gas vorzuziehen. Wenn man allerdings sicher wäre, dass jedesmal das Reagens gleichzeitig und mit luftfreiem Wasser dargestellt würde, so wäre wohl nicht an Insuffizienz desselben zu denken, wesshalb wir auf diesen Umstand nicht einmal zu grosses Gewicht legen wollen, dann wird aber auch die Arbeit dadurch nicht im Geringsten abgekürzt, da für den vorliegenden Zweck das Gas jedenfalls durch eine Waschflasche gehen muss; hat aber das gesättigte Wasser vor dem Zusatze Zeit gehabt, sich zu trüben, so erschwert der fein zertheilte Schwefel, der sich in der Phosphorsäure fast gar nicht absetzen will, die nachherige Endreinigung sehr, indem derselbe zum grossen Theil mit durch das Filtrum geht.

Wir setzen daher im Laboratorium die zu reinigende Phosphorsäure im engen und hohen Gefässe eine Zeit lang einem Strome gewaschenen Schwefelwasserstoffgases aus, verschliessen unmittelbar nach Entfernung des Apparates mit einem passenden Korke und überlassen dann der Ruhe.

Der Schwefelwasserstoff ist, sei er nun als klare Lösung oder als Gas mit der Flüssigkeit in Berührung gekommen, zugleich ein gutes Mittel, um zu ersehen, ob alle Salpetersäure und ihre Derivate ausgetrieben waren, indem ein geringer zurückgebliebener Antheil derselben ihn durch Schwefelabscheidung augenblicklich trübt.

der
dies
doch
Säu
wer
selb
der

Ver
eine
um
vers
die
gese
in ei
damp
der
wär
Was
man
ten
mögl
hat,
wend

Berei
brenn
allfäl
Zerle
säure
grosso
der B

erklär
gange
Salpe

*)

Wie auch der Kritiker bemerkt*) dürfte das ganze Experiment der Befreiung von Arsen auch mitunter negativ ausfallen, wir haben dies in neuerer Zeit ziemlich häufig gefunden, möchten desswegen aber doch kaum zur Anstellung des Versuchs mit einem Bruchtheile der Säure rathen, insoferne das Verwendete nicht wohl verloren gegeben werden kann und zur Wiedervereinigung mit dem Ganzen doch dieselben Manipulationen zu erfahren hat, die ziemlich eben so leicht mit der Totalität ausgeführt werden.

Zur nachherigen Austreibung des überschüssigen Hydrothion und Vereinigung des Schwefelarsens in Flocken, giesse man die Säure in eine geräumige Porzellanschale und erhitze ziemlich rasch auf 80—90° C., um das Gas möglichst rasch zu verflüchtigen; ist der Geruch vollständig verschwunden und wird ein in Bleilösung getauchter Papierstreif, über die Schale gehalten, nicht mehr gebräunt, hat sich endlich das niedergeschlagene Auripigment hinreichend zusammengeballt, so filtrire man in eine andere, gewogene Schale, damit während des allmäligen Eindampfens von Zeit zu Zeit bestimmt werden könne, inwiefern man sich der vorgeschriebenen Concentration nähere. Zwar lässt sich ein erwärmtes Gefäss mit Inhalt, selbst wenn das Eindampfen nur auf dem Wasserbade geschieht, bekanntlich nicht genau genug wägen, doch erhält man auf diese Weise am leichtesten Anhaltspunkte, die nach dem Erkalten Genauigkeit erzielen lassen. Es ist gut das vorgeschriebene Gewicht möglichst genau einzuhalten, indem die Erfahrung seit langem gezeigt hat, dass Phosphorsäure, welche das zehnfache Gewicht vom angewendeten Phosphor beträgt, ein spez. Gewicht von 1,16 zu haben pflegt.

Bekanntlich existiren noch manche andere Verfahrungsarten zur Bereitung der Phosphorsäure; sie kann durch langsame und rasche Verbrennung des Phosphors im Sauerstoffe und nachherige Weiteroxydation allfällig beigemengter phosphoriger Säure mittelst Salpetersäure, durch Zerlegung des phosphorsauren Kalkes der Knochen mittelst Schwefelsäure erhalten werden, doch beschränken wir uns zur Vermeidung allzu grosser Weitläufigkeit auf die gegebene Auseinandersetzung der von der Pharmakopoe angenommenen Vorschrift.

Der Prozess der Oxydation des Phosphors durch die Salpetersäure erklärt sich folgender Massen: Ein Atom Phosphor verlangt zum Uebergange in Phosphor fünf Atome Sauerstoff, da nun ein Aequivalent Salpetersäure nur drei Sauerstoffatome abgibt, so sind fünf Säureaequi-

*) L. c. p. 597.

valente erforderlich um 3 des Phosphors gänzlich zu oxydiren, 94,2 Gewichtstheile Phosphor (Phosphor zu 31,4 angenommen) würden mithin 315 Gew. ersten Hydrats der Salpetersäure unter der Voraussetzung verlangen, dass letztere vollständig zur Oxydation verwendet werde und kein Antheil durch Verdampfen etc. verloren gehe, dies würde auf 1 Unze Phosphor etwas mehr als $3\frac{1}{4}$ Unzen ersten Hydrats der Salpetersäure betragen; wir haben aber kein erstes Hydrat, sondern eine Säure von 1,2 spez. Gew. oder 27,9 Prozent Gehalt vor uns und eine sehr einfache Proportion ergibt, dass von dieser Säure schon unter der obigen Voraussetzung $10\frac{1}{4}$ Unzen zur Erreichung des Zweckes nothwendig sind. Berücksichtigt man nun noch die unvermeidlichen Verluste an Säure durch Verdampfung, so wird die Thatsache erklärlich, dass man häufig selbst die vorgeschriebene zwölfwache Quantität nicht ausreichen sieht und dann genöthigt ist, entweder den unoxydirt gebliebenen Phosphor zu entfernen oder noch mehr Scheidewasser anzuwenden.

Ferner verwandeln sich 31,4 Gewichtstheile Phosphor (1 Atom) durch die Sauerstoffaufnahme in 71,4 Gew. (1 Atom) wasserfreier Phosphorsäure, oder die verwendete Unze (8 Drachmen) nach

$$31,4 : 71 = 8 : x. \quad x = 18,3 \text{ Drachmen}$$

oder $2\frac{1}{4}$ Unzen wasserfreien Produktes; da wir aber statt der wasserfreien nur eine Säure von 22,5 Prozent Gehalt verlangen, so ergibt

$$22,5 : 100 = 18,3 \text{ (Drachmen)} : x. \quad x = 82,3 \text{ Drachmen}$$

oder $10\frac{1}{4}$ Unzen officineller Säure. Man sieht, dass das Resultat der stöchiometrischen Rechnung mit dem der praktischen Ausführung sehr nahe übereinstimmt.

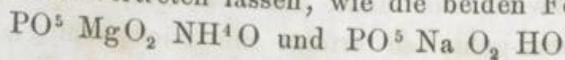
Die Phosphorsäure existirt bekanntlich in drei verschiedenen Modificationen, welche sich zunächst durch die Quantitäten von Basis unterscheiden, die sie zu ihrer Sättigung verlangen, was hinreichend deutlich in den Benennungen ein-, zwei- und dreibasische Phosphorsäure ausgedrückt ist; im bloss gewässerten Zustande treten entsprechende Zahlen von Wasseratomen mit basischem Charakter ein. Die drei Säuren weichen übrigens noch in ihrem Verhalten zu andern Körpern von einander ab wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist

Einbasische (Meta-) Phosphorsäure: fällt Eiweiss und Barytsalze.

Zweibasische (Para-) Phosphorsäure: fällt Eiweiss und Barytlösung nicht.

Dreibasische (gewöhnliche) Phosphorsäure: fällt Eiweiss und Barytsalze nicht (wohl aber Barytwasser) und bedingt in Silbersalzen einen gelben Niederschlag, während die vorigen diese weiss fällen.

Fast am häufigsten unterscheidet man die Säuren als a, b und c Phosphorsäure. Unsere officinelle Säure ist diese letztere, welche drei Atome Basis sättigt und sich im freien Zustande mit drei Atomen Wasser hydratirt. Sie ist auch diejenige, welche sich einzig in der Natur vorfindet und Bestandtheile vieler Mineralien und des Skelettes der höhern Thiere ausmacht, ihre Salze sind alle nach dem Schema $PO^5 + 3RO$ zusammensetzt, es brauchen übrigens nicht alle 3 At. Basis ein und dasselbe Oxyd zu sein, ja sie können sich sogar theilweise durch Wasser vertreten lassen, wie die beiden Formeln



beweisen.

Die drei Modificationen der Phosphorsäure lassen sich alle ineinander überführen; so geht unserer dreibasischen Säure schon durch Eindampfen bis zur Syrupdicke ein Theil ihrer Sättigungscapacität verloren, sie wird zweibasisch, und geht durch stärkere Hitze in Metaphosphorsäure über; dagegen verwandeln sich die zwei ersten durch Kochen mit Wasser rasch in dreibasische.

Von den Verunreinigungen der Phosphorsäure wurde die arsenikalische für Nachweis und Abscheidung bereits abgehandelt; sie ist immer eine Folge von Arsengehalt des Phosphors selbst, welchen man sich durch die Annahme zu erklären pflegt, dass arsenhaltige Schwefelsäure zur Zersetzung der Knochenasche bei der Darstellung des Phosphors angewendet worden sei.

Von andern möglichen Verunreinigungen führt die Pharm. phosphorige Säure, Salpeter- und Schwefelsäure, endlich Kalk an; die Aufsuchung dieser Beimischungen ist auf folgende Weise zu bewerkstelligen.

Man fügt zu einer Portion der Säure eine reine Sublimatlösung oder eine solche von salpetersaurem Quecksilberoxydul; im erstern Falle wird ein weisser Niederschlag von Kalomel, im zweiten ein schwärzlicher Niederschlag entstehen, wenn phosphorige Säure zugegen war; ihre Anwesenheit ist aus der Darstellungsweise erklärlich.

Eine weitere Probe der zu prüfenden Säure wird mit einem Tröpfchen Indigolösung blau gefärbt, und zum Kochen erhitzt; Verschwinden der blauen Färbung, resp. Umwandlung derselben in Gelb beweist die Gegenwart freier Salpetersäure; sie rührt von unvollständiger Verdampfung des Oxydationsmittels her.

Zur Aufsuchung von Schwefelsäure kann man sich in diesem Falle direkt einer Chlorbaryumlösung bedienen, da die dreibasische Phosphor-

säure, wie ein Blick auf die obige vergleichende Tabelle lehrt, an und für sich Barytsalze nicht fällt. Dennoch könnte man sich bei frisch bereiteter Säure einem Irrthume aussetzen und einen Gehalt an Metaphosphorsäure (1basischer) für Schwefelsäure erklären. Wäre nämlich das Präparat gegen Ende des Eindampfens stark erhitzt worden, so können die an den Schalenwandungen gelegenen Portionen bereits in a Phosphorsäure übergegangen sein, reagirt man mit Barytsalz ehe diese Modification Zeit gehabt hat sich mit dem neu hinzugekommenen Wasser in die zweite oder dritte umzuwandeln, was in der Kälte sehr langsam vor sich geht, so erfolgt ein Niederschlag, den man für schwefelsauren Baryt halten könnte. Es ist daher immer gerathener ein frisches Untersuchungsobject vorläufig einige Zeit mit noch etwas destillirtem Wasser im Kochen zu erhalten und erst später das Barytsalz zuzufügen, wodurch man vor aller Täuschung gesichert wird. Die Schwefelsäure kann ebenfalls nur durch Unreinheit der angewendeten Materialien in die Phosphorsäure gelangt sein, und zwar wurde sie entweder schon fertig gebildet durch die Salpetersäure mitgebracht, oder sie entstand aus einem Schwefelgehalt des Phosphors durch gleichzeitige Oxydation mit demselben.

Die Gegenwart von Erden endlich erkennt man, indem man die Säure mit Ammoniak sättigt; erscheint im Augenblicke der Neutralisation eine weisse Trübung, so ist Kalk oder Magnesia zugegen, die man bei einiger Uebung schon an der Form des Niederschlages unterscheiden kann, indem die bei dieser Gelegenheit erscheinende phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (Trippelphosphat), krystallinische Beschaffenheit zeigt; übrigens kann diese Untersuchung fast bloss auf käufliche Phosphorsäure Bezug haben, indem bei nur etwas sorgfältiger Darstellung des Präparates kaum erhebliche Mengen dieser Körper darin vorhanden sein könnten.

Es sind endlich Fälle bekannt, wo der im Handel befindliche Phosphor ausser Arsen Wismuth, Blei, Eisen, Kupfer und Antimon führte (!), so dass die salpetersauren Salze dieser Metalle der Phosphorsäure beigemischt wurden; wird jedoch die Säure vorschriftsmässig durch Schwefelwasserstoff gereinigt, so werden alle diese Beimischungen (mit Ausnahme des Eisens) zugleich entfernt und deuten ihre Gegenwart durch die bräunliche oder schwärzliche Farbe des Schwefelniederschlages an; käufliche Phosphorsäure mag immerhin auf ähnliche Verunreinigungen geprüft werden.

Acidum pyrolignosum crudum.

Der rohe Holzeßig ist die, schon unter *Acetum venale* angeführte, mit Brandölen und Brandharzen gemengte Essigsäure, welche bei der trockenen Destillation des Holzes als Nebenprodukt gewonnen wird. Sonst wurde auch wohl Holz absichtlich zur Gewinnung dieser Essigsäure und des mit ihr im Gemenge vorhandenen Methyl-Alkohols (Holzgeist) trocken destillirt; gegenwärtig aber, wo so grosse Quantitäten von Holz zur Leuchtgasbereitung verwendet werden, wird sie, wenigstens in unseren Gegenden, nur wohl mehr als Nebenprodukt gewonnen. Es ist indess für die Leitung des Destillationsprozesses durchaus nicht gleichgültig, ob mehr Leuchtgas oder mehr Theer und Essigsäure gewonnen werden soll, indem das Holz bei Anwendung verschiedener Temperaturen bald die einen, bald die andern Zersetzungsprodukte in relativ grösserer Quantität liefert. Man kann im Allgemeinen annehmen, dass um so mehr condensirbare Materialien, mithin auch Essig und Alkohol produziert werden, je rascher das Holz auf eine hohe Temperatur gebracht wurde, dass sich dagegen um so mehr Gase (Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe) entwickeln, je allmäliger die Erwärmung gesteigert wurde. Von diesem Standpunkte aus erfordern also die zwei hauptsächlich zu berücksichtigenden Stoffe zwei wesentlich von einander abweichende Verfahrungsarten, und es sinkt bei der Leuchtgasfabrikation der Holzeßig zu einem Nebenprodukte im strengsten Sinne herab.

Die Essigsäure condensirt sich mit Wasser und Holzgeist in der zweiten Abtheilung des Kühlapparates, nachdem viele Kohlenwasserstoffarten bereits zu Theer verdichtet sind; die an den Kühlgefässen angebrachten Hahnen gestatten ein zeitweises Ablassen der Flüssigkeit. Ihre Verarbeitung auf reine Essigsäure s. oben sub *Acetum venale*.

Der rohe Holzeßig stellt eine schwärzlich braune Flüssigkeit dar, von zugleich essig- und theerähnlichem Geruche, sein Geschmack ist zuerst scharf sauer, hintennach bitterlich-theerartig; die Durchsichtigkeit ist gewöhnlich eine sehr beschränkte, indem kohlige Massen darin suspendirt sind; selbst durch Filtriren gelingt es in diesem Falle nicht das Liquidum durchsichtig zu erhalten, indem ein Theil der in Schweben erhaltenen Theilchen mit durch das beste Papier gehen.

Schüttelt man den Holzeßig in einem hohen Standgefässe mit Aether, so färbt sich letzterer hellgelb, indem er die Hauptmasse immer wieder absitzen lässt; nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine gelbe Flüssigkeit von äusserst stechendem Essiggeruche und empfind-

lich brennendem Geschmacke zurück; sie besteht daher ihrer Hauptmasse nach aus Essigsäure und Kreosot. Manche Pharmakopoen führen noch einen rektificirten Holzessig auf, welcher durch fraktionirte Destillation aus dem rohen gewonnen wird und daher die schwerer flüchtigen Bestandtheile des letztern nicht mehr enthält.

Acidum succinicum.

Die Pharmakopoe hat die Darstellung der Bernsteinsäure so sorgfältig und ausführlich beschrieben, dass die Beschreibung eines häufiger in Gebrauch gezogenen Präparates würdig gewesen wäre und sich zu der gewählten Methode fast gar nichts mehr Vervollständigendes sagen lässt.

Das Verfahren gründet sich natürlich, wie bei der Benzoessäurebereitung aus dem Benzocharze auf den Umstand, dass die Säure praeformirt in Bernstein enthalten ist, zugleich ist auf die Verwendbarkeit des Destillationsrückstandes Bedacht genommen, der ein nicht unwichtiges Material für die Herstellung eines geschätzten Firnisses bildet. Ohne Zweifel ist aus dieser Rücksicht die bloße trockene Destillation vorgeschrieben worden, weil sie in letzterer Beziehung den gebrauchten Bernstein am besten verwerthen lässt, denn nach einer andern Methode erhält man aus derselben Menge des fossilen Harzes die doppelte Quantität der Säure.

Wenn man nämlich den gröblich gepulverten Bernstein vorläufig mit $\frac{1}{24}$ seines Gewichts zweifach verdünnter Schwefelsäure vermischt und dann der Destillation unterwirft, so erhält man aus dem Medizinalpfunde sechs Drachmen der Säure statt der drei, die nach dem vorgeschriebenen Prozedur gewonnen werden, dagegen ist das Residuum werthlos. Bei Ausführung der Vorschrift ist also darauf zu achten, dass der nicht untergeordnete Zweck derselben, den Retortenrückstand in brauchbarem Zustande zu erhalten, erreicht werde. Man wird in diesem Falle sein, wenn man sich hütet, die Temperatur besonders gegen Ende der Operation zu hoch zu steigern, wodurch das zu gewinnende Colophonium succini theilweise verkohlt würde.

Als Destillat hat man also zwei Portionen vor sich, die in den Retortenhals sublimirte und krystallinisch angeschlagene Bernsteinsäure und die in dem condensirten Wasser der Vorlage in Lösung befindliche. Um erstere aus dem Halse herauszuschaffen, ist es, da man die Re-

torte zur Gewinnung des erstarrten Colophonium succini doch zertrümmern muss, am bequemsten, wenn das Sublimat fest ansitzt, den abgeschlagenen Retortenhals mittelst einer Sprengkohle der Länge nach in zwei Hälften zu theilen und den Inhalt aus den beiden Rinnen mit einem Messer abzulösen.

Die in der Vorlage verdichtete Flüssigkeit trägt an ihrer Oberfläche braune Oeltropfen, welche entfernt werden sollen. Am einfachsten bewerkstelligt man dies, indem man die ganze Flüssigkeit in einen möglichst engen Glascylinder giesst, und das Oel, nachdem es wieder vollständig an die Oberfläche gestiegen ist, mit einer fein ausgezogenen Pipette abhebt; statt dessen kann man sich auch der zum Titriren gebräuchlichen Buretten mit Quetschhahn bedienen, indem man die Bernsteinsäurelösung als untere Flüssigkeitsschicht ablaufen lässt, was bei einiger Sorgfalt eine sehr vollständige Trennung gestattet.

Der übrige Theil der Vorschrift bedarf keiner weitern Erklärung.

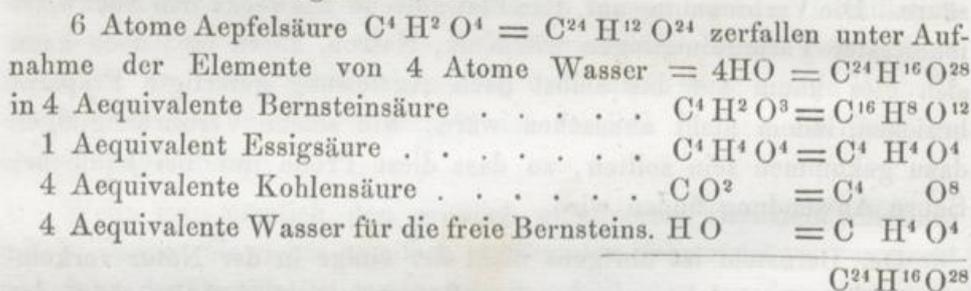
Von den beiden Reagentien, welche die Vorschrift zur Prüfung des Präparates angewendet wissen will, bezieht sich das erste (essigsaures Kali) auf Weinsteinsäure, das zweite (Chlorkalcium) auf Oxalsäure. Die Verbrennung auf dem Platinbleche bezweckt den Nachweiss feuerfester Verunreinigungen wie Kalk, Natron, Eisen etc., doch kann sich dies kaum auf das selbst nach Anweisung gefertigte Präparat beziehen, indem nicht abzusehen wäre, wie solche Verunreinigungen dazu gekommen sein sollten, so dass diese Probe nur bei käuflicher Säure Anwendung finden wird.

Der Bernstein ist übrigens nicht der einzige in der Natur vorkommende Körper, welcher praeformirte Bernsteinsäure enthält, sie findet sich noch in lebenden Pflanzenorganismen, wie z. B. im Wermuth, im Lattich etc., sie ist ferner in manchen Terpenthinarten vorhanden und kann endlich aus vielen organischen Körpern durch Oxydations- und Gährungsprozesse künstlich erzeugt werden. Durch Behandlung der Fettsäuren höherer Ordnung wie der Margarinsäure und Stearinsäure mit Salpetersäure wird neben andern Oxydationsprodukten viel Bernsteinsäure erhalten; man destillirt z. B. einen Theil Stearinsäure mit 100 Theilen Salpetersäure, indem man das Uebergegangene so oft in die Retorte zurückgiesst, bis das Destillat in dem Retorteninhalte keine Trübung mehr hervorruft und dampft dann die Lösung zur Krystallisation ein. Auf ähnliche Weise kann die fragliche Säure aus Wachs und Wallrath erhalten werden.

Durch einen eigenthümlichen Gährungsprozess verwandeln sich viele andere organische Säuren der Hauptmasse nach in Bernsteinsäure, hieher gehören z. B. die Aepfelsäure, die Asparagin- und Aconitsäure; Bedingungen zu dieser Gährungsart sind ein stickstoffhaltiges Ferment, Wasser, eine mittlere Temperatur und endlich der Umstand, dass die Säuren nicht im freien, sondern in gebundenem Zustande dem Spaltungsprozesse ausgesetzt werden.

Am häufigsten wird äpfelsaurer Kalk zur Bernsteinsäuregährung verwendet; man vermischt zu diesem Ende einen Gewichtstheil des Kalksalzes mit 4 Theilen Wasser und $\frac{1}{12}$ faulendem Käse und überlässt das Ganze bei mittlerer Sommertemperatur der Ruhe. Nach einem Zeitraum von 8—10 Tagen verdickt sich das Gemenge durch krystallinisch ausgeschiedenen bernsteinsäuren Kalk, welchen man zur Abscheidung der Säure mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die von dem Gyps abfiltrirte Lösung liefert durch Verdunstung krystallisirte und schon ziemlich reine Bernsteinsäure. Die Ausbeute beträgt beinahe ein Dritteltheil des angewendeten Kalksalzes.

Den Vorgang der Bernsteinsäurebildung aus Aepfelsäure schematisirt man sich auf folgende Weise.



Die reine Bernsteinsäure $C^4 H^2 O^3 + HO$ krystallisirt in farblosen und durchsichtigen schiefen Säulen und rhombischen Tafeln, ohne Geruch; das officinelle Präparat soll aber aus demselben Grunde nicht geruchlos sein, wie die medizinische Benzoessäure, weil man nämlich von einem kleinen Oelgehalte der Krystalle eine Erhöhung der Wirksamkeit erwartet; der Oelgehalt ist auch die Ursache der gelblichen Farbe, welche die Pharm. von dem Präparate verlangt.

Die krystallisirte Säure besitzt ein spez. Gewicht von 1,55; sie schmilzt bei 180° und verdampft über 200° unter Ausstossung weisser im Schlunde kratzender und endlich zum Husten reizender Dämpfe wie die Benzoessäure. In kältere Gefässe geleitet, verdichten sich diese Dämpfe zu farblosen seideglänzenden Nadeln. Die Säure löst sich in

$2\frac{1}{2}$ —3 Theilen kochenden, dagegen erst in 24 Theilen kalten Wassers, die Lösung schmeckt, wie die Krystalle sauer und röthet Lakmus, sie fällt die meisten Metallsalze für sich nicht, erst wenn sie mit einem Alkali neutralisirt wurde, vermag sie durch doppelte Affinität schwer- und unlösliche Metallsalze zu bilden. Man benutzt ein solches Alkalisalz in der analytischen Chemie zur Trennung von Mangan und Eisen. (Vergl. Ammonia succinica liq.)

Durch Chlorkalium wird Bernsteinsäure und ihre Salze allerdings augenblicklich nicht gefällt, wesshalb man sie durch ersteres auf beigemengte Oxalsäure prüfen kann, nach längerem Stehen aber scheiden sich aus dem Gemische nadelförmige Krystalle von bernsteinsaurem Kalk ab; durch Erwärmen wird diese Krystallbildung beschleunigt.

Acidum sulphuricum crudum.

Die rohe Schwefelsäure des Handels, welche jetzt die grösste Verbreitung genießt, stellt, obschon sie auf ein Atom der Säure nur ein Wasseratom enthält, eigentlich das zweite Hydrat der Schwefelsäure dar; es existirt nämlich eine Verbindung von der Formel $2\text{SO}^3 + \text{HO}$, welche, wenn man das Wasser mit einer Basis vergleicht, z. B. dem doppeltschwefelsauren Kali parallel zu setzen wäre, während die gewöhnliche Schwefelsäure sich dem neutralen Kali sulphuricum analog zusammengesetzt zeigt. Jener Körper ist aber bei gewöhnlicher Temperatur fest, blättrig-krystallinisch und zerlegt sich durch Wasseranziehung von selbst in wasserfreie Säure und erstes Hydrat.

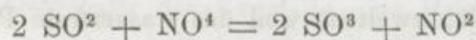
Zwar ist besonders von technischen Chemikern das früher häufiger im Gebrauch gewesene rauchende oder Nordhäuser Vitriolöl auch als erstes Schwefelsäurehydrat bezeichnet worden; wir betrachten diesen Körper dagegen als eine blosse Lösung wasserfreier Säure in der einfach hydratirten, weil erstens die Schwefelsäure sich niemals in den Verhältnissen mit Basen vereinigt, in denen das rauchende Vitriolöl das Wasser enthält; zweitens weil das wasserfreie Präparat schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Gemische entweicht, wie die beständig zu weissen Nebeln verdichteten Wasserdämpfe der atmosphärischen Luft beweisen. Letztere Erscheinung wird wieder als das Rauchen des Vitriolöls bezeichnet, wie wir das schon bei der Salzsäure getroffen haben.

Das käufliche englische Vitriolöl dürfte indess nur selten den von ihm zu erwartenden Gehalt an wasserfreier Säure und somit ein spez.

Gew. von 1,840—1,845 besitzen, wie es die Pharmakopoe, zwar mit Recht, verlangt; fast alle aus den Fabriken zu beziehende Säure ist wasserhaltiger und darum spezifisch leichter. Man erhält sie häufig mit einer Eigenschwere von 1,83, die letzte, welche wir bezogen, hatte nur 1,828. Die vorgeschriebene Säure ist $\text{SO}^3 \text{HO}$, von Atomgewicht also $40 + 9$, man ersieht somit aus der Proportion $49 : 9 = 100 : x$. $x = 18,367$ als ihren eigentlichen Wassergehalt oder 81,6 als ihren Gehalt an wasserfreier Säure. In den verdünnten Säuren, etwa bis zu einem spez. Gew. von 1,55 geben die zwei ersten Dezimalen ziemlich die Prozente an wasserfreiem Präparate an, so dass z. B. eine Säure von 1,35 spez. Gew. 35 Prozente SO^3 enthält, diejenige von 1,40 auch 40% u. s. w., bei stärkern Concentrationen aber bedingt schon in der dritten Dezimale einen Unterschied von 1%, so dass in den Graden, in welchen sich das Vitriolöl bewegt, der Unterschied von 1,83 zu 1,84 schon fünf bis 6 Prozent Defizit in dem Gehalt an wasserfreier Säure mit sich führt. (S. die Tabelle der Schwefelsäure am Schlusse.)

Man beklagt sich im Ganzen jedoch selten laut über diese Missstände, weil die Schwefelsäure durch den grossartigen Verbrauch und daraus resultirte noch grossartigere Erzeugung einen so niedrigen Preis besitzt; kauft man doch den Centner derselben um 10, und bei etwas bedeutenderen Quantitäten selbst um 5—6 Gulden.

Die Schwefelsäure wird im Grossen aus Schwefel oder schwefelreichen Verbindungen, wie das Schwefeleisen (Kies) dargestellt. Zu dem Ende erhitzt man diese Körper bei hinreichendem Sauerstoffzutritte, bis zur Verbrennung, leitet das Gas der schwefligen Säure zugleich mit den Dämpfen von Wasser und Untersalpetersäure in grosse Räume (Bleikammern), in welchen für fortwährende Luft-, resp. Sauerstoffzufuhr gesorgt ist. Es beginnt nun ein sehr interessanter Akt der Wechselwirkung unter den vier sich berührenden Körpern; zunächst entzieht die schweflige Säure dem untersalpetersauren Gase den ihr zur Schwefelsäure erforderlichen Sauerstoff



wodurch letzteres unter Bildung von 2 Atomen Schwefelsäure zu Stickoxydgas reduzirt wird. Es ist aber bekannt, dass Stickoxyd in Berührung mit freiem Sauerstoff nicht als solches fortbesteht, sondern sich durch Aufnahme von 2 O sogleich wieder in das ursprüngliche Präparat umwandelt, so dass, wenn nicht durch Zufälligkeiten ein allmäliger Verlust an Untersalpetersäure herbeigeführt wurde, bei hinreichendem Luftzutritt ein und dieselbe Quantität dieses Körpers un-

endliche Mengen von schwefliger Säure in Schwefelsäure überzuführen vermöchte.

Der eben beschriebene Vorgang findet in der besagten Weise jedoch nur so lange statt, als gleichzeitig Wasserdampf genug vorhanden ist, um alle eben gebildete Schwefelsäure zu hydratiren; ein Ueberschuss von Wasser schadet nichts, Mangel daran aber lässt eine Verbindung von Untersalpetersäure mit Schwefelsäure entstehen, welche sich in krystallinischen Massen an den Wänden der Kammer absetzt. Später ankommender reichlicher Wasserdampf würde zwar diese Verbindung wieder in ihre nähern Bestandtheile zerlegen, allein das Produkt wird leicht dadurch salpetersäurehaltig gewonnen. Es versteht sich von selbst, dass eine Unterbrechung des Luftzutrittes unmittelbares Stillstehen des ganzen Processes bedingen würde.

Das gleichzeitige Einleiten der zur Schwefelsäurebildung notwendigen Gase und Dämpfe in einen weissen Glasballon bildet einen, für das Verständniss des Vorganges sehr instructiven Versuch; man sieht dann die fortwährend entstehende Schwefelsäure sich in Gestalt eines sehr feinen Staubregens niederschlagen und am Grunde des Gefässes ansammeln. Die in der beschriebenen Weise erzeugte Schwefelsäure wird aus der Bleikammer abgelassen und in Bleipfannen und Platinkesseln bis zur gewünschten Concentration eingedampft. Die nähere Beschreibung der in neuerer Zeit ziemlich complicirten Vorrichtungen zur Schwefelsäure-Fabrikation gehört der technischen Chemie an.

Das Vitriolöl stellt eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, von ölicher Consistenz, siedet bei $+ 326^{\circ}$ C.; gefriert bei $- 34^{\circ}$ C.; schwärzt viele organische Körper, wie z. B. Holz (nicht dagegen weisses Papier und Stärkmehl), und hat daher von zufällig hineingerathenem Staub häufig ein egelbliche bis bräunliche Färbung; zieht lebhaft Wasser aus der Luft an und wird desshalb zum Austrocknen von Gasen und und festen Körpern verwendet (Exsiccator). Sie wird für die gewöhnliche Temperatur als die stärkste Säure betrachtet.

Die zur Schwefelsäurebereitung verwendeten Materialien führen oft Verunreinigungen mit sich, welche in dem Fabrikate wieder gefunden werden, die häufigsten in dieser Beziehung zu berücksichtigenden Stoffe sind Arsen und Selen. Die rohe, eben den Bleikammern entnommene Säure ist zwar weit unreiner als die dem Handel überlieferte, sie kann Eisen, Kupfer, Zink, Blei, Arsen und Selen enthalten, vor

der Verwerthung wird sie indess durch Zusatz von trockenem Schwefelbaryum von den meisten dieser zufälligen Bestandtheile befreit, so dass man gewöhnlich nebst den oben angeführten höchstens noch etwas Blei vorfindet. Zum Nachweise des Arsen verdünnt man die Säure mit Wasser und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas ein, verfährt also genau so, wie oben für die Salzsäure beschrieben wurde.

Um einen Selengehalt der Schwefelsäure aufzufinden verdünnt man dieselbe mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser und überlässt einige Zeit der Ruhe; war Selen zugegen, so lagert sich dasselbe in rothen Flocken ab; um sich der Natur des Körpers vollständig zu versichern erhitzt man etwas von dem Niederschlage auf Platinblech; Selen verbrennt mit schön blauer Flamme unter Verbreitung eines Geruches nach faulen Rettigen.

Blei entdeckt man durch Schwefelwasserstoff, oder auch durch starke Verdünnung der Säure mit reinem Wasser, wobei es sich als weisse Trübung ausscheidet und absetzt.

Salpetersäuregehalt erkennt man an der Entfärbung von etwas Indigolösung im Kochen; Untersalpetersäure durch Bläuung des Jodkaliumkleisters (vergl. Acidum nitr. concentr. p. 42.)

Salzsäure wird durch salpetersaures Silber gefunden. Feuerbeständige Verunreinigungen werden auf die bekannte Weise durch Verdampfen eines Tropfens der Säure auf dem Platinbleche nachgewiesen.

Die Schwefelsäure kann in freiem und gebundenem Zustande, unter allen Umständen, sobald nur das Untersuchungsobject in Wasser löslich ist, durch ein Barytsalz aufgesucht und vollständig abgeschieden werden. Der sogleich entstehende weisse Niederschlag ist allein in kochender Salzsäure und Salpetersäure unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt als ein heftig corrodirendes Gift, dessen Zerstörungen in kurzer Zeit so tief gehen, dass ihnen meistens, jedoch ziemlich langsam, unter Ausbildung der höchsten Entzündungsgrade aller betroffenen und benachbarten Gebilde der Tod folgt. Die Gewebsveränderungen werden im Allgemeinen in der Leiche so charakteristisch gefunden, indem alles Betroffene in einen schwärzlichen schmierigen Schmand verwandelt ist, dass man sogleich auf die Vermuthung des genossenen Giftes geführt wird, dessen positiver Nachweis dann ohne Schwierigkeit geleistet werden kann.

Als Antidot kann im vorkommenden Falle, wo immer die höchste Eile von Nöthen ist, alles benutzt werden, was nur irgend alkalische Eigen-

schaften besitzt: Kreidepulver, Pottaschen- und Sodalösung, schwache Laugen von gewöhnlicher Asche, Seife etc. gleichzeitig mit öligen und schleimigen Flüssigkeiten zur Einhüllung, oder endlich in Ermanglung derselben mit blossem Wasser.

Acidum sulphuricum dilutum.

Nehmen wir an, dass die Schwefelsäure durch die Rectifikation auf den wahren Prozentgehalt an wasserfreier Säure gebracht worden sei, so wird sie nach dem vorigen Artikel 81,6% derselben einschliessen, eine Verdünnung auf das sechsfache Gewicht wird diese Concentration also auf $\frac{1}{6}$ zurückführen, der nun 13,6 beträgt. Man sieht, dass unsere obige Angabe für die Uebereinstimmung der zwei ersten Dezimalen des spez. Gew. mit dem Prozentgehalte in verdünnten Säuren sich durch die von der Pharm. angenommene Dichtigkeit bestätigt. Der Ungeübte oder Ungeduldige nehme das Verdünnen der Schwefelsäure lieber in der Porzellanschale als in Glasgefässen vor, weil die dabei sich entwickelnde Hitze letzteren leicht gefährlich wird.

Mischt man Schwefelsäure in grossen und rasch auf einander folgenden Portionen mit Wasser, so erhitzt sich die Flüssigkeit leicht so, dass sie in's Kochen geräth; was besonders leicht der Fall ist, wenn man dabei fleissig umrührt. Unterlässt man die gleichzeitige Agitation der Masse, so fällt ein grosser Theil der Säure durch das Wasser, ohne sich mit demselben zu mischen auf den Grund des Gefässes und bleibt als spezifisch schwerere Flüssigkeit am Boden sitzen; rührt man dagegen beständig um, so findet durch die Vermehrung der Berührungspunkte die Aufnahme des Wassers augenblicklich statt und die Temperaturerhöhung ist um so bedeutender.

Es ist eine wohl nur für Anfänger zu wiederholende Regel, dass aus leicht einzusehenden Gründen die Schwefelsäure immer in das Wasser, niemals aber das Wasser in die Schwefelsäure gegossen werde. Die so verdünnte Säure ist kein chemisch zu definirendes Hydrat mehr, indem die letzte charakterisirbare Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser $\text{SO}^3 + 3\text{HO}$ noch an 60% wasserfreier Säure enthält.

Acidum sulphuricum rectificatum.

Die Rectifikation der Schwefelsäure hat die Entfernung aller unter Acid. sulphuric. crudum beschriebenen Verunreinigungen zum Zwecke;

die bedenklichste derselben, Arsenpräparate, liessen sich als selbst flüchtige Körper durch Destillation allerdings nicht beseitigen, wesshalb die Vorschrift ausdrücklich arsenfreie Schwefelsäure destilliren lässt. Käufliche Säure müsste deshalb vorgängig auf etwaigen Gehalt an der giftigen Substanz vorgängig geprüft werden und könnte bei positivem Resultate zur Destillation nicht verwendet werden; es ist übrigens in neuerer Zeit wenige Schwefelsäure des Handels mehr arsenikhaltig, wir haben wenigstens seit langer Zeit keine mehr zu Gesichte bekommen, so dass das meiste käufliche Vitriolöl sich brauchbar zeigen wird, doch darf man nicht unterlassen, sich zuerst durch eine Probe davon zu überzeugen.

Die Destillation der Schwefelsäure aus Glasgefässen ist aus zwei Gründen misslich, erstens ist ihr Siedepunkt so hoch (326° C.), dass ein auf diese Temperatur erhitztes Glasgefäss durch verhältnissmässig geringe umschriebene Abkühlungen sehr leicht Schaden leidet, zweitens setzt die Säure durch ihr grosses spezifisches Gewicht den an den heissesten Stellen der Wandungen entstehenden Dampfblasen einen so bedeutenden Widerstand entgegen, dass dieselben schon eine ziemliche Spannung erreichen müssen, um ihn zu überwinden, was sie dann leicht mit einem Schläge bewirken, so dass ein stossweises Emporschleudern der heissen Flüssigkeit zu Stande kommt, wodurch sowohl das Gefäss als die Reinheit des Destillates in Gefahr kommt. Es ist schon deshalb eine alte Regel bei Schwefelsäuredestillationen die Retorte mehr von den Seiten als von unten zu erhitzen. Schwefelsäure, welche wirklich bleihaltig ist, erschwert die Destillation noch ganz besonders durch die allmälige Auscheidung eines weissen Niederschlages, der sich sehr leicht absetzt und dadurch das Stossen befördert. In solchen Fällen erfüllt selbst der spiralförmige Platindraht, den die Pharm. nach *Gay-Lussac* mit einzubringen empfiehlt, nur in der ersten Zeit seinen Zweck, so lange nämlich als sich noch kein Niederschlag gebildet hat. Weit aus das zweckmässigste Mittel zur Verhütung aller Unglücksfälle, die bei dieser Arbeit besonders unangenehm und selbst gefährlich sind, ist das Beschlagen der Retorte; das Quecksilber siedet bei einer Temperatur, die nicht sehr viel höher ist, als diejenige der kochenden Schwefelsäure und doch wird nicht leicht Jemand die Destillation desselben in unbeschlagenen Glasretorten vornehmen; warum sollte man diese für ihre Leistung wenig Mühe machende Vorsichtsmassregel bei der Schwefelsäure unterlassen. Die Retorte wird zu diesem Zwecke einige Male mit feingeschlammtem und zur breiigen Consistenz mit Wasser an-

gerührtem Thon überzogen, indem die nachfolgende Schichte erst aufgetragen wird, nachdem die vorhergehende im Schatten getrocknet worden war, zweimaliger Beschlag genügt in den meisten Fällen, sehr zweckmässig haben wir auch den in neuerer Zeit empfohlenen Beschlag folgender Zusammensetzung gefunden:

Borax, eine Unze, wird in 10 Unzen Wasser gelöst und die Lösung mit Kalkhydrat bis zur dünnen Teigconsistenz versetzt, langsam getrocknet. Auf diesen Beschlag wird ein zweiter Ueberzug von Kalkhydrat angebracht, welches mit Leinöl angerieben ist, und abermals im Schatten oder bei mässiger Zimmerwärme getrocknet.

Auf solche Weise geschützt sind die Retorten ungleich resistenter und die Arbeit gefahrloser; es ist wahr, auch wir haben schon oft Schwefelsäure aus gänzlich ungeschützten Gefässen destillirt und kein Unglück dabei gehabt; Jeder, der also das Risiko auf sich nehmen will, mag dasselbe thun, wer aber einmal das Platzen einer Retorte mit nur $1\frac{1}{2}$ bis 2 Pfunden heisser Schwefelsäure erfahren hat wird sich, wenigstens für längere Zeit, die Mühe des Beschlagens nicht verdriessen lassen. Fast noch schlimmer als eine blossе Glasretorte ist allerdings eine beschlagene, deren Ueberzug während der Arbeit theilweise abfällt, wenn man über freiem Kohlenfeuer destillirt; kann man dies bemerken, so thut man am besten, die Destillation zu unterbrechen; im Sandbade aber hat der Misstand weniger zu sagen, weil sich das abgelöste Stück doch nicht von seiner Stelle entfernen kann.

Das Bedecken der Retortenwölbung mit einer Kuppel, wie die Pharm. vorschreibt, darf ebenfalls nicht vernachlässigt werden, weil man sonst die Arbeit unnütz verlängert; steht nämlich der obere Theil frei, so wird derselbe durch die umgebende Luft so stark erkältet, dass fortwährend viel Säuredampf daran hinreichend abgekühlt wird, um wieder in die Retörte zurückzuffliessen, während ein geschlossener Luftraum bald selbst ungefähr die Temperatur des Glases annimmt, mithin den schädlichen Einfluss der Kühlung nicht mehr ausübt.

Selbst wenn man aber alle diese Kautelen getroffen hat, ist man noch nicht vor unangenehmen Zufällen sicher, die heiss in der Vorlage ankommende Säure kann dieselbe bei ungleichmässiger Abkühlung leicht sprengen; manchmal entwickeln sich plötzlich bei einigen Stössen des Retorteninhaltes so unverhältnissmässige Dampfmengen, dass dieselben durch ihre Hitze ein Zerreißen der Vorlage bewirken, so dass ein Theil oder das ganze schon gewonnene Destillat verloren geht; man

soll daher den Retortenhals tief in die Vorlage hineinreichen lassen, so dass jeder nachfolgende Tropfen sich sogleich mit dem schon abgekühlten Destillate mischt, oder wenn dies nicht thunlich ist, in den Hals der letztern ein Platinblech in der Weise einschieben, dass die Säure auf diesem in die Höhlung abläuft.

Die Pharm. befiehlt nach *Pelouze*, der zu rektifizirenden Schwefelsäure vorher $\frac{1}{2}$ Drachme kohlen-saures Ammoniak zuzusetzen, dasselbe wird natürlich augenblicklich in schwefelsaures Ammoniak umgewandelt und hat den Zweck die etwa vorhandenen Oxydationsstufen des Stickstoffs, mit denen es sich in Stickgas und Wasser umsetzt, zu zerstören. *Wackenroder* hatte zu demselben Zweck Zusatz von etwas Zucker empfohlen; die dadurch anfänglich auftretende Bräunung verschwindet bald wieder, wie denn überhaupt jede durch organische Substanzen gebräunte Schwefelsäure durch anhaltendes Kochen hell wird, indem das kohlenhaltige Präparat unter Bildung von Kohlenoxydgas und schwefeliger Säure gänzlich zersetzt wird.

Bei der allmählig steigenden Erwärmung der Schwefelsäure geht zuerst das überschüssige Wasser, resp. eine sehr verdünnte Schwefelsäure über; ebenso befinden sich etwaig vorhandene Salpeter- und Salzsäure in den ersten Portionen des Destillates. Wenn daher etwa zwei Unzen Flüssigkeit erhalten sind, soll die bisherige Vorlage mit einer zweiten, erwärmt gehaltenen, vertauscht werden. Die vorgängige mässige Erwärmung der zweiten Vorlage ist durchaus nothwendig, weil sie sonst durch die ersten anlangenden Tropfen gesprengt würde, bei der ersten war die Erwärmung nicht erforderlich, weil ihre Temperatur durch die anfangs gebildeten Dämpfe schon gehoben wurde, dann aber das erste Destillat als verdünnteres Präparat auch die Erhitzung der späteren Portionen nicht erreichte.

Hat sich im Verlaufe der Destillation wirklich ein etwas bedeutender Niederschlag aus der Säure gebildet, so ist ein weiteres Abdestilliren, als bis zu $\frac{1}{4}$ schon des stärkeren Stossens wegen nicht rätlich, wenn man nicht durch ein plötzliches Emporschleudern der Masse seine ganze Arbeit nutzlos gemacht sehen will; man wird in solchen Fällen im Gegentheile genöthigt sein, etwas eher zu unterbrechen.

Die Prüfungen des Destillats siehe oben unter Acid. sulphur. crudum.

Acidum tannicum.

Das von der Pharm. angenommene Verfahren zur Gerbstoffdarstellung ist im Allgemeinen das von *Guibourt* modifizierte *Pelouze'sche*, welches wohl gegenwärtig das verbreitetste genannt werden darf; doch weicht die Vorschrift durch ihren grossen Weingeistgehalt wieder wesentlich von der *Guibourt'schen* ab und zwar nach unserer Ueberzeugung nicht ganz zu ihrem Vortheile.

Pelouze hatte zuerst angerathen, die Galläpfel zur Gewinnung reinen Tannins mit wasserhaltigem Aether auszuziehen, wodurch man eine in zwei Schichten sich sondernde Lösung erhält, deren untere eine dickliche concentrirte wässrige Lösung der Gerbsäure darstellt, die obere dagegen vergleichungsweise reiner Aether ist. *Guibourt* hat zwar schon gezeigt, dass der Gerbstoff auch durch reinen wasserfreien Aether aufgenommen wird, mit demselben aber eine gelatinöse Masse bildet, welche bei der gewöhnlichen Anordnung des Apparates nicht durch das Galläpfelpulver dringt, und selbst nicht durch später zugesetztes Wasser zum Abfließen gebracht werden kann, dagegen leicht sich verflüssigt, wenn dem Aether auch nur ein geringer Antheil Alkohol zugesetzt wird. Er schlägt also zur Extraction ein Gemisch von 1 Theil Aether und $\frac{1}{20}$ starken Alkohols vor und erklärt, damit die besten Resultate erzielt zu haben.

Behandelt man Galläpfelpulver bloss mit wasserhaltigem Aether, so ist die ablaufende Flüssigkeit meist nur sehr wenig gelb gefärbt; verdunstet man nachher im Wasser- oder Luftbade, so bemerkt man indess immer an den Schalenwandungen die Ablagerung einer hellgrünen wachsähnlichen Substanz, des Chlorophyll; die auf dem Schalen Grunde zurückbleibende Masse der Gerbsäure ist ebenfalls schwach gelblich gefärbt und lässt sich nach vollständigem Austrocknen leicht zu Pulver reiben.

Nach der Empfehlung von *Guibourt* verfahren, indem man dem Aether $\frac{1}{20}$ Alkohols von 69% zusetzt, wird kein wesentlich differirendes Resultat erhalten.

Die Galläpfel enthalten $2\frac{1}{2}$ % einer braun gefärbten, nur in Alkohol löslichen und nicht näher gekannten, daher als „extraktiv“ bezeichneten Materie; da nun bei der Behandlung der Galläpfel durch einen in starken Proportionen mit Alkohol versetzten Aether leicht von diesem braunen Körper in den Alkohol übergehen kann, so erregt die Vorschrift a prioristisch den Verdacht, dass das zu gewinnende Produkt unreiner ausfallen könnte, als wenn nur eben so viel Weingeist

vorhanden ist, dass die Aether-Gerbstoff-Verbindung dadurch flüssig gemacht wird.

Wir hatten vorher die Extraktionsflüssigkeit nie in der von der Pharm. vorgeschriebenen Weise kombinirt und stellten desshalb, um uns ein Urtheil über ihre Wirksamkeit zu bilden, folgenden vergleichenden Versuch an:

Eine Portion gestossener Galläpfel wurde in zwei gleiche Hälften, je 10 Grm. getheilt, die eine derselben im Verdrängungsapparate, wozu gewöhnliche Büretten benutzt wurden, durch Aether mit $\frac{1}{20}$ Alkoholzusatz, die andere durch gleiche Volumina Aether und Alkohol ausgezogen. Gegen unsere Erwartung waren beim ersten Auszuge die beiden Flüssigkeiten ziemlich gleich, d. h. nur äusserst wenig gefärbt. Die beiden Portionen waren vermöge der etwas gröblichen Zerkleinerung der Gallae etwas rasch durchgegangen und wurden desshalb, besonders aber auch der weitem Vergleichung wegen abermals aufgegossen. Schon nach dem zweiten Durchgange aber war eine erhebliche Differenz zwischen den beiden Lösungen, zum Nachtheile der stark alkoholischen, eingetreten, welche sich bei wiederholtem Zurückgiessen noch bedeutend steigerte. Es wären also die beiden Portionen des Materiales mit den gleichen Quantitäten der lösenden Menstrua dreimal behandelt worden, wodurch ohne Zweifel vergleichend für die Aufnahme fremdartiger Körper dasselbe Resultat erzielt wurde, als wenn immer frische Lösungsmittel angewendet worden wären.

Nach dem vollständigen Verdampfen im Wasserbade war der Rückstand der stark alkoholischen Lösung zwar als gummiartiger glänzender Ueberzug dunkler gefärbt als der andere, nach dem Zerreiben aber wurde die Differenz zwischen beiden Punkten nicht so erheblich gefunden, als der Anblick der compacten Masse hatte vermuthen lassen. Die Zerreibung wurde erst nach 24 Stunden vorgenommen, während welcher die beiden Präparate der Luft ausgesetzt waren, um zu beobachten, ob die eine Portion nicht vermöge ihres stärkern Gehalts an Extraktivstoffen etwa Feuchtigkeit anziehe und dadurch ihre Zerreiblichkeit verliere; dies war jedoch nicht der Fall, und der Rückstand wurde noch so spröde gefunden als im Anfange. Der Versuch beweist also, dass die ausgesprochene Vermuthung für den Einfluss eines grössern Gehaltes an Alkohol zwar richtig war, nichts desto weniger aber nach der Vorschrift der Pharm. ein vollkommen brauchbares Resultat erhalten werden kann.

Diese Methode der Tanninbereitung liefert zwar auf die mühe-loseste Weise das reinste Tannin, dagegen nicht das meiste. Es will fast gar nicht gelingen, Pflanzentheile auf diese Art an ihrem Gerbstoffgehalte zu erschöpfen, ich habe solche schon bis 20 aufeinander folgende Male mit immer neuen Portionen des Lösungsmittels behandelt, und nachher in der wässrigen Abkochung durch Eisenchlorid noch eine schwarze Fällung erhalten, die glauben machen konnte, es sei noch nichts mit der Pflanze vorgenommen worden. Zu quantitativen Bestimmungen kann also die Methode jedenfalls nicht benutzt werden; dennoch wird dieses wenig ökonomische Verfahren seiner Bequemlichkeit wegen nicht mehr leicht aufgegeben werden.

Für den vorliegenden Zweck ist das Pulverisiren der Galläpfel eine wohl zu beachtende Manipulation; wird nämlich das Pulver zu fein angewendet, so sintert dasselbe allmähig so stark zusammen, dass die Flüssigkeit sich nur schwer und endlich gar nicht mehr durchdrängt; ist es zu grob, so wird die Extraction gar zu unvollständig, man schlage sie also durch ein nicht zu feines Sieb, erst nachdem das immer zugleich entstehende staubfeine Galläpfelpulver durch ein Haarsieb entfernt wurde.

Andere Methoden der Tanninbereitung gründen sich auf die Darstellung unlöslicher Verbindungen der Gerbsäure in den wässrigen Auszügen der Gallae, so schlägt *Berzelius* den Gerbstoff aus dem Dekokte durch Schwefelsäure nieder, wobei die zuerst erfolgenden Präcipitate als zu unrein zur Benutzung weggeschafft werden müssen; entsteht auf neuen Zusatz von Schwefelsäure endlich ein Niederschlag, der nicht mehr zu harzähnlichen Massen zusammenbackt, so fällt man vollständig aus und behandelt die filtrirte und ausgewaschene Verbindung von Schwefelsäure und Gerbstoff zur Entfernung der erstern mit kohlensaurem Bleioxyd; durch Verdampfen der überstehenden Lösung wird dann das Tannin rein erhalten.

Die Gerbsäure findet sich ausser in den Galläpfeln bekanntlich noch in der Eichenrinde, im Sumach, Thee etc., sie stellt im chemisch-reinen Zustande ein weisses Pulver dar, ist sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich, die Lösungen röthen Lakmus, schmecken äusserst zusammenziehend, fällen die meisten Metallsalze und werden selbst durch concentrirte Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure gefällt. Eisenoxydulsalze werden durch Gerbsäure nicht, Eisenoxydsalze schwarzblau gefällt. (Tinte.)

Schliesslich ist für das Verhalten der Gerbsäure wichtig hervorzuheben, dass sie fast mit allen organischen Alkaloiden unlösliche Verbindungen bildet, sie also alle ausfällt; man hat hierauf schon oft ihre Anwendung als Antidot bei Vergiftungen gründen wollen, wobei man sich aber zu erinnern hat, dass diese Verbindungen wohl in Wasser, nicht aber in dem sauren Magensaft unlöslich sind.

Die Formel der Gerbsäure $C^{18}H^7O^{11} + HO$ soll nach *Liebig* in $C^{18}H^5O^9 + 3HO$ umgeändert werden, indem er die Säure als dreibasisch betrachtet und mithin 3 Atome Wasser von der Formel, als mit basischer Rolle, isoliren muss.

Bei längerem Kontakte der Gerbsäurelösungen mit atmosphärischer Luft ziehen dieselben auf jedes Aequivalent der Säure acht Atome Sauerstoff an, letztere verwandelt sich dadurch unter Verlust von 4 At. Kohlensäure in Gallussäure $C^{18}H^8O^{12} + 8O = C^{18}H^8O^{20} - 4CO^2 = C^{14}H^6O^{10} + 2HO$.

Die Gallussäure existirt ebenfalls schon präformirt in gewissen Vegetabilien, und zwar, wie jetzt wahrscheinlicher wird, unabhängig vom Gerbstoffe, gegenüber der frühern Ansicht, die sie auch in den Organismen nur als Zersetzungsprodukt des letztern auftreten liess. Das allgemeinste Verfahren zur Darstellung der Gallussäure besteht darin, dass man einen wässrigen Galläpfelauszug längere Zeit der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoff aussetzt, die an der Oberfläche entstehenden Schimmelbildungen von Zeit zu Zeit entfernt und endlich die überstehende Flüssigkeit von dem grauen Bodensatze trennt. Letzterer liefert nach Wiederauflösen in heissem Wasser und Entfärben mit Thierkohle die Gallussäure durch Krystallisation rein.

Die Gallussäure unterscheidet sich von der Gerbsäure durch ihre Krystallisirbarkeit (gerade rhombische Prismen), durch ihre Unfähigkeit, mit der thierischen Haut Leder zu erzeugen; sie fällt auch die meisten Metallsalze nicht, dagegen bildet sie mit Eisenoxydsalzen eine der gerbsauren sehr ähnliche dunkelblaue Fällung, welche jedoch beim Kochen mit viel Wasser wieder verschwindet.

Sind in einer Lösung Gerbstoff und Gallussäure zugleich vorhanden, so lassen sie sich durch ein Stück enthaarter thierischer Haut oder Blase vollständig trennen; das Tannin wird nämlich durch diese Membranen vollständig entzogen und die in Lösung zurückgebliebene Gallussäure lässt sich durch das erwähnte Verhalten zu Eisenoxydsalzen bestimmt charakterisiren.

Erhitzt man die Gallussäure vorsichtig bis zu 115°C ., so verwandelt sie sich unter Abgabe eines Atomes Kohlensäure in die in der Photographie verwendete Brenz- oder Pyrogallussäure; diese erzeugt sich auch direkt aus dem Gerbstoffe bei der trockenen Destillation desselben und unterscheidet dadurch die Eichen- oder Galläpfelgerbsäure von allen andern Gerbsäurearten.

Acidum Tartaricum.

Die Darstellung der Weinsäure ist durch die Pharm. in allen ihren Abtheilungen so ausführlich gegeben, dass der Commentar bezüglich derselben fast nur in seiner wahren Rolle des Erklärers und Begründers auftreten kann und gänzlich von seiner ferneren Bedeutung als Ergänzter abstrahiren muss. Zwar wird der Apotheker die gegebene Vorschrift höchstens aus wissenschaftlichem Interesse an der Sache ausführen können, in den meisten Fällen aber von Art. 4 der Allerhöchsten Verfügung für die Pharmakopoe Gebrauch machen, und dieselbe aus chemischen Fabriken beziehen, da ihn wenigstens ökonomische Rücksichten nicht zur Selbstdarstellung des Präparates auffordern können. Da es jedoch immerhin wünschenswerth ist, dass auch solche Körper hie und da im pharmazeutischen Laboratorium bereitet werden, welche nicht gerade vom Standpunkte des Gewinnes aus zu berücksichtigen sind, so wollen wir suchen, der Vorschrift noch einige erläuternde Bemerkungen beizufügen.

Der gereinigte Weinstein ist bekanntlich doppeltweinsaures Kali mit einem Wasseratome also Tr^2KOHO ; von dem Mischungsgewichte 188,2, er ist mithin im Stande nach der Proportion

$$188,2 : 150 = 100 : x. \quad x = 79,7$$

Prozente krystallisirter Weinsteinsäure zu liefern. Das Salz ist schwer in Wasser löslich, wesshalb dasselbe mit dem Wasser bloss zum Kochen erhitzt wird, ohne Rücksicht darauf, welcher Antheil dabei in Lösung übergehe; in der Siedhitze werden in dem angewendeten Wasser sich ungefähr $1\frac{1}{2}$ Pfund von dem vorhandenen Weinstein lösen, das Uebrige pulverig in der Flüssigkeit suspendirt sein.

Man will nun durch den kohlen sauren Kalk das zweite Atom der Weinsteinsäure in Form von neutralem weinsteinsaurem Kalke ausfällen und hat also erstern so lange zuzusetzen, als sich durch Aufbrausen noch Kohlensäure-Austreibung aus dem Kalke erkennen lässt. Das zweite Atom Weinsteinsäure beträgt im wasserfreien Zustande in fünf

Pfunden Weinstein dem Gewichte nach 21 Unzen. Eine Unze wasserfreier Säure verlangt zu ihrer vollkommenen Sättigung 0,76 Unzen kohlensauren Kalk, mithin wären zur Ausfällung des zweiten Atomes Weinsäure eigentlich bloss 15,76 Unzen des Kalkpräparates nothwendig. Wegen meist bestehenden Verunreinigungen beider Ingredienzien treffen jedoch die stöchiometrischen Berechnungen selten genau ein, wesshalb auch die Pharm. die Quantitäten des Kalkes bloss approximativ angibt und dem Arbeiter selbst überlässt, den Augenblick der Sättigung am Aufhören der Gasentbindung und der sauern Reaktion zu erkennen.

Als „kohlensaurer Kalk“ ist Kreide, Marmor oder etwas heller Spath zu benutzen; in den meisten Fällen wird die Kreide wohl schon desswegen den Vorzug erhalten, weil sie sich am leichtesten pulvern lässt, dann aber auch ziemlich in den meisten Gegenden das wohlfeilste Material sein wird.

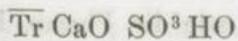
Es versteht sich wohl von selbst, dass der Weinstein durch den eben beschriebenen Prozess in neutrales weinsaures Kali umgewandelt worden ist, welches seiner leichten Löslichkeit wegen nun auch vollständig vom Wasser aufgenommen wurde.

Ist dieser Punkt thatsächlich erreicht, so ist nun zur Verwandlung des zweiten Säureatoms in Kalksalz keine Erwärmung der Flüssigkeit mehr nothwendig; man kann also erkalten lassen und von der abgesetzten ersten Portion des weinsauren Kalkes mittelst des Hebers abziehen, um dann die Fällung mit Chlorkalcium in klarer Lösung vorzunehmen, was insoferne zweckmässig ist, als man dann den schon gebildeten Niederschlag nicht mit dem neu entstehenden immer wieder aufzurühren hat. Die Pharm. schreibt die Dekanthation nicht vor, sondern lässt das Chlorkalcium direkt zusetzen, es ist dies, abgesehen von den eben berührten Uebelstände gleichgültig, indem doch der Augenblick der Sättigung in der bereits durch den ersten Chlorkalciumzusatz getrübten Flüssigkeit nur schwer wahrgenommen werden kann. Um zu erfahren, ob durch neuen Zusatz des Fällungsmittels noch ein Niederschlag hervorgebracht wird, muss man entweder von Zeit zu Zeit absitzen lassen und beobachten, ob die klare Flüssigkeit durch einen, nahe von der Oberfläche auf dieselbe gebrachten Tropfen der Chlorkalciumlösung, wieder eine weissliche Trübung um sich her erzeugt. Ungleich rascher kömmt man zum Ziele, wenn man eine Anzahl kleiner Handfilter bereit hält, nach dem Umrühren eine kleine Flüssigkeitsmenge auf ein solches bringt und den ersten in ein Uhrglas ablaufenden Tropfen zur Reaktion benutzt.

Sobald neues Chlorkalcium keinen Niederschlag mehr erzeugt, mit hin alle Weinstein säure sich als Kalksalz im Präzipitate befindet, wird das letztere entweder durch Coliren von der Flüssigkeit getrennt, oder so lange der Ruhe überlassen bis sich alles vollständig abgesetzt hat und dann die Trennung durch Dekanthiren oder mit dem Heber bewerkstelligt.

In dieser letztern Beziehung bietet die Vorschrift der Pharm. den Vortheil, dass man nur einmal zu filtriren oder zu dekanthiren hat, die ganze Ausbeute an weinsaurem Kalk wird sogleich in einer Portion erhalten, während, wenn man diesen schon nach der Behandlung mit kohlen saurem Kalk absonderte, zwei Portionen davon erhalten werden, die später zu vereinigen sind. Auf der andern Seite hat das Unterlassen der ersten Trennung des Niederschlages den Nachtheil, dass man nun die doppelte Menge desselben auszuwaschen hat. In der mit Chlorkalcium behandelten Flüssigkeit befindet sich nämlich jetzt sämtliches Kali des Weinstens als Chlorkalium, welches durch Wasser vollständig von dem Kalksalze getrennt werden muss, wenn die zu gewinnende Säure nicht durch schwefelsaures Kali verunreinigt erhalten werden soll. Es ist aber wohl bei keiner Manipulation weniger gleichgültig, ob man mit grossen oder geringen Mengen zu thun hat als bei dem Auswaschen von Niederschlägen, indem ein Zuwachs der Masse das Abfliessen des Aussüssmittels unverhältnissmässig verzögert, so dass aus diesem Gesichtspunkt wohl anzurathen wäre in der zuerst angedeuteten Weise zu verfahren und lieber später die beiden Niederschläge zu vereinigen. Das Auswaschen muss so lange fortgesetzt werden bis ein das Colatorium verlassender Tropfen auf einer Glas- oder Platinplatte verdunstet keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Vorausgesetzt, dass der Weinstein rein gewesen sei und kein Verlust durch die Manipulationen stattgefunden habe, hat man jetzt 59—60 Unzen weinsauren Kalk vor sich, da ein Atom der Kalkverbindung zur Zerlegung auch 1 At. Schwefelsäure verlangt, so ergibt uns die Proportion



$$94 : 49 = 60 : x. \quad x = 31,3$$

Unzen Schwefelsäure als nothwendig, wofür die Pharm. mit um so grösserem Rechte drei Pfunde setzt als 1) der entstehende Gyps sich in etwas schwefelsaurer Flüssigkeit leichter ausscheidet als in bloss weinsaurer, 2) ein geringer Ueberschuss an Schwefelsäure der Weinsäure nicht schadet, wenn man die Temperatur während des Abdampfens

nicht zu hoch steigert, sondern ihre Krystallisation zu befördern scheint; 3) die Schwefelsäure fast niemals die Stärke des in Rechnung gebrachten einfachen Hydrates besitzt.

Der noch übrige Theil der Vorschrift bedarf keiner weitem Zusätze für die Manipulationen, man ersieht daraus, dass man auf eine spätere zweite Gypsabscheidung gefasst sein muss, die auch in der That niemals ausbleibt; das letzte Abwaschen der Krystalle mit destillirtem Wasser bezweckt die Entfernung der ihnen aus der Mutterlauge anhängenden Schwefelsäure.

Die reine Weinsäure $C^4H^2O^5 + HO$ krystallirt ohne weiteres als dieses basische Wasser in grossen wasserhellen schief-rhombischen Säulen, welche an der Luft weder zerfliessen noch verwittern, hat einen rein und stark sauren Geschmack und löst sich in 0,54 ihres eigenen Gewichtes kaltem, noch leichter in heissem Wasser auf; verdünnte Lösungen schimmeln sehr leicht unter Bildung von Essigsäure.

Höchst interessant ist das Verhältniss, in welchem zwei hemiedrische Krystallformen der Weinsäure zum polarisirten Lichte stehen, die gewöhnliche Weinsäure lenkt als ausgebildeter Krystall und als + Hemiedrie den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, so dass sie mit Hülfe dieser Eigenschaft in Lösungen quantitativ bestimmt werden kann, eine andere Weinsäure aber, in der — Hemiedrie krystallirt, dreht die Polarisationsebene nach links und wird desshalb Links- oder Antiweinsäure genannt. Letztere ist nur selten zu erhalten. Die Vereinigung beider ist ohne Einfluss auf den Lichtstrahl, sie führt den Namen Traubensäure.

Durch vorsichtiges Schmelzen bei $180^\circ C.$ verliert die freie Weinsäure allmählig gewisse Antheile ihres basischen Wassers und geht dadurch wie die Phosphorsäure in andere Säuren von verschiedener Sättigungscapazität über, die man mit den Namen Tartral-, Tartrel- und wasserfreie Weinsäure unterscheidet. Sie sind sämmtlich syrupartige Massen, welche in Berührung mit Wasser wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren.

Die krystallisirte Weinsäure kann, wie die Pharm. bemerkt, durch Schwefelsäure, Kalk und endlich durch Metalle verunreinigt sein, von letztern kommen wohl einzig Kupfer und Blei vor; die Prüfung des Präparates ist auf folgende bekannte Prinzipien zurückzuführen.

Schwefelsäure, von der Mutterlauge den Krystallen anhängend, wird in der wässrigen Lösung der Säure durch Chlorbaryum, welches mit ihr einen in Salzsäure unlöslichen weissen Niederschlag bildet, gefunden.

Ein Kalkgehalt wird an der Säure beobachtet, wenn zu wenig Schwefelsäure zur Zerlegung des weinsauren Kalkes angewendet wurde, ein Antheil des unzersetzten Kalksalzes löst sich in der freien Säure auf. Durch Verbrennen eines kleinen Krystalles auf dem Platinbleche, Aufnehmen der Asche in Essigsäure und Fällen mit oxalsaurem Ammoniak wird seine Gegenwart am leichtesten bewiesen.

Kupfer wird in der wässrigen Lösung durch den rothbraunen Niederschlag mit Kaliumeisencyanür und durch die Bläuung der Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Ammoniak erkannt.

Blei endlich liefert durch Schwefelwasserstoff in der wässrigen Säure eine braune Trübung, welche nach dem Absitzen durch Erwärmen mit Salpetersäure in einen weissen Körper verwandelt wird; durch Schwefelsäure wird Blei weiss gefällt, der Niederschlag muss aber, um nicht mit Gyps verwechselt werden zu können, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, wodurch er, zum Unterschiede von letzterem, geschwärzt wird.

Aconitina.

Diese Pflanzenbase führt, wie überhaupt die meisten Alkaloide, den Namen der Mutterpflanze, in welcher sie im Jahre 1833 durch *Hesse* entdeckt wurde. Die Substanz wird also auch aus *Aconitum* und zwar fabrikmässig gewonnen, man kann sich dazu, wie die Pharm. angibt, der Wurzel, ebenso gut aber auch der Blätter bedienen. Im Allgemeinen ist letzterer Pflanzentheil in dieser Absicht noch häufiger in Gebrauch gezogen worden als ersterer, schon aus dem Grunde, weil sich, in Städten wenigstens, das im Handel existirende Material leichter beschaffen lässt. Ein Uebelstand ist zwar für die Verwendung der auf dem Handelswege zu beziehenden Blätter nicht zu verkennen, derjenige nämlich, dass man dabei in Gefahr ist, schlecht behandeltes und halb verdorbenes Kraut zu verarbeiten, an welches man natürlich Mühe und Material dann vergeblich verschwendet.

Für die Darstellung aller Alkaloide aus den Vegetabilien sind folgende Prinzipien festzuhalten:

Sie sind im Organismus der Pflanze nie in freiem Zustande, sondern immer an organische Säuren gebunden, enthalten, aus diesen Verbindungen können sie auf zwei verschiedene Weisen losgetrennt und in andere Formen gebracht werden: 1) Man behandelt mit einer starken, unorganischen Basis und setzt dadurch das Alkaloid direkt in Freiheit,

um es nachher in einem passenden Lösungsmittel aufzunehmen, welches so wenig als möglich andere Körper mit löst. Hiezu wird gewöhnlich Alkohol oder Aether benutzt. 2) Man behandelt vorläufig mit einer stärkeren Säure (gewöhnlich Schwefelsäure) um die Basis in ein anderes, in Wasser lösliches Salz überzuführen und dieses dann nach mehrfacher Reinigung, endlich durch eine starke Basis zu zerlegen. In den meisten Fällen ist man genöthigt beide Methoden zu vereinigen, um ein reines Präparat zu erzielen.

Flüchtige Alkaloide werden aus künstlichen reinen Salzen durch Destillation mit Kali oder Natron gewonnen, fixe dagegen nach der Trennung von den Säuren aus Lösungen krystallisirt.

Das Aconitin ist demnach aus frischen Blättern von *Aconitum Napellus* auf folgende Weise zu erhalten:

Der ausgepresste Saft wird zur Entfernung von Pflanzeneiweiss gekocht, filtrirt und in einer verschlossenen Flasche mit Kalkhydrat geschüttelt; von den gebildeten Kalksalzen abfiltrirt versetzt man die Flüssigkeit zur nunmehrigen Befreiung des Aconitin mit überschüssigem kohlen-saurem Kali, übergiesst mit Aether und schüttelt in einer verschlossenen Flasche so lange mit immer neuen Portionen des letzteren als derselbe noch einen Verdampfungsrückstand zeigt; ist die Erschöpfung der Masse herbeigeführt, so vereinigt man die verschiedenen Aetherportionen und lässt bei gelinder Wärme verdunsten. Durch Wiederaufnahme in Alkohol und langsames Verdampfen wird das Präparat rein erhalten.

Aus getrockneten Blättern wird das Aconitin nach denselben Grundsätzen dargestellt, doch complicirt sich hiebei das Verfahren durch den Umstand, dass der Alkohol, mit welchem man zuerst auszieht, nebst dem Alkaloide noch ein Gemenge gefärbter und harzartiger Stoffe mit sich aufnimmt, von denen man nachher zu trennen hat. Das alkoholische Extrakt der *Herba Aconiti* wird mit Kalkhydrat behandelt, filtrirt und das Filtrat zur Abscheidung des in Lösung gebliebenen Kalks und zur Bildung schwefelsauren Aconitins mit etwas wässriger Schwefelsäure versetzt. Man filtrirt abermals und destillirt den grössten Theil des Weingeistes aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und bei sehr gelinder Wärme der Ruhe überlassen. Hiebei verdampft der Alkohol vollends und bilden sich neue Deposita, von denen man wieder durch Filtration trennt. Die wässrige Lösung des schwefelsauren Alkaloides wird nun mit kohlen-saurem Kali zerlegt, wodurch die Basis gefällt wird, der gebildete Niederschlag wird also

zwischen Filtrirpapier getrocknet. Er ist meist gefärbt. Man löst also das unreine Aconitin abermals in absolutem Alkohol, entfärbt mit thierischer Kohle und verdampft wieder. In der Mehrzahl der Fälle wird der Körper noch gefärbt sein, man bindet ihn wieder an Schwefelsäure, scheidet abermals mit Kalk ab und löst ihn jetzt in Aether, und wiederholt diese Manipulationen so oft bis man eine wenigstens nahezu farblose Lösung erhält.

Wer viele aufeinanderfolgende Manipulationen scheut oder ökonomischen Vortheil sucht, beziehe alle Alkaloide aus Fabriken.

Das reine Aconitin krystallisirt aus mit Wasser verdünnter Weingeistlösung in weissen körnigen Massen (uns nur einmal gelungen) sonst erhält man es in einer Form, die vollkommen dem arabischen Gummi gleicht. Geruchlos, von bitterm und scharfem Geschmacke, löslich in 150 Theilen kaltem, 50 Theilen heissem Wasser, leichter in Aether, am leichtesten in Alkohol. Reagirt stark alkalisch, seine Lösungen werden reichlich durch Gerbsäure und Sublimat, nicht durch Platinchlorid gefällt. Sehr giftig. Aschenrückstand beim Verbrennen würde natürlich auf zufällig oder absichtlich beigemischte anorganische Salze deuten.

Aerugo

siehe

Cuprum subaceticum.

Aether.

Wiewohl die Aetherbereitung für jeden Pharmazeuten, der seine Wissenschaft mit Neigung betreibt, Interesse genug darbietet, so ist dieselbe doch in den Offizinen eine seltene Operation geworden. Die ununterbrochene Aufmerksamkeit, die man ihr zu schenken genöthigt ist, die Gefahr selbst, die man damit verbunden nennen kann, halten Manchen ab, auch einen kleinen Vortheil, der dadurch zu erreichen wäre, zu vermessen, und bestimmen ihn, sich das Präparat fertig und auch verhältnissmässig wohlfeil durch die Fabriken liefern zu lassen. Die Sache hat jedoch auch eine andere Seite, bei jedem Bezuge eines chemischen Produktes muss man sich Variationen in Gehalt und Reinheit gefallen lassen, man hat in einem Falle Gelegenheit, sich zur Quelle zu gratuliren, im anderen sich bitter zu beklagen, immer aber betrachtet

man das Präparat als blossen Handelsartikel, während das selbst bereitete Interesse gewährt. Sei es darum gestattet, auch der vollständigen Vorschrift der Pharm. noch einige Sätze beizufügen; ehe wir aber die mit der Ausführung verbundenen Manipulationen beschreiben, dürfte in diesem Falle eine kurze Erörterung über den dabei stattfindenden Vorgang am Platze sein.

Es handelt sich bei der Aetherbereitung darum, einem organischen Atomkomplexe ein Atom Wasser zu entziehen.

Da dieses Wasser-Atom sich aber in inniger chemischer Verbindung befindet, da ferner ursprüngliches und abgeleitetes Produkt flüchtige Körper sind, so unterscheidet sich das dazu einzuschlagende Verfahren in manchen Beziehungen von dem Entwässern anderer Hydrate wesentlich, und diese Unterschiede sind es, welche die Eigenthümlichkeit der Aetherbildung ausmachen und die Entstehung der „Aetherbildungstheorien“ veranlasst haben.

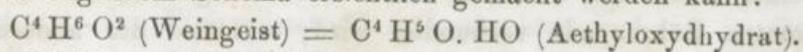
Die scheinbare Erklärung der Aetherentwicklung durch Schwefelsäure aus Alkohol liegt nahe genug in der allbekannten Verwandtschaft der Säure zum Wasser, der Umstand aber, dass eine bestimmte Menge Vitriolöl bis fast in's Unendliche Alkohol zu entwässern vermag, zeigt sogleich, dass nicht diese Neigung der Schwefelsäure, Wasser aufzunehmen, der Grund des Phänomens sein kann, sondern dass dieser anderweitig zu suchen ist.

Die gegenwärtige allgemeine Anschauung darüber lässt sich in folgender Weise kurz zusammenfassen:

Die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu der im Alkohol enthaltenen flüchtigen Basis, Aethyloxyd (Aether) ist es, welche die Lostrennung dieser letztern von ihrem Hydratwasser bedingt, sie vereinigt sich mit der Säure zu einer nicht neutralen, aber salzartig zusammengesetzten Substanz, welche der übrig gebliebenen halben Sättigungscapazität der Schwefelsäure wegen als „doppelschwefelsaures Aethyloxyd“ (Aetherschwefelsäure) bezeichnet wird. Bei gewisser Temperaturerhöhung zerfällt dieses doppelschwefelsaure Aethyloxyd wieder in letzteres und die Säure, der Aether nimmt aber das von ihm getrennte Wasser nicht wieder in chemische Verbindung auf, sondern destillirt neben demselben in mechanischer Vermischung über. Sobald die Zersetzung der Aetherschwefelsäure bewerkstelligt ist, vermag die wieder im ursprünglichen Zustande befindliche Schwefelsäure denselben Prozess mit neuen Portionen von Alkohol einzuleiten.

Dies ist in wenigen Worten zusammengefasst das Thatsächliche der Aetherbildung, festgestellt durch eine lange Reihe sorgfältiger Untersuchungen verschiedener Naturforscher, die Art und Weise des Zustandekommens der einzelnen Vorgänge dagegen lässt mannichfache Erklärungen zu, für welche wir aber, um allzu grosse Weitläufigkeit zu vermeiden, auf die Lehrbücher der organischen Chemie verweisen müssen.

Wird der Alkohol mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure, z. B. dem vierfachen Gewichte, erhitzt, so wird der Verbindung ein zweites Wasseratom, aber diesmal unter dem prädisponirenden Einflusse der Säure entzogen, d. h. es wird also ein Wasserstoff- und ein Sauerstoffäquivalent, welche nicht als Wasser präexistirten, zu solchem vereinigt; wenigstens ist dies die Ansicht der Radikaltheorie, wie aus folgendem Schema ersichtlich gemacht werden kann:



$C^4H^6O^2 - HO = C^4H^5O$ (Aether); aus diesem letztern wird durch abermalige Subtraction eines Wasseratoms $C^4H^5O - HO = C^4H^4$ Leuchtgas gebildet; bekanntlich wurde auch früher in Laboratorien häufig auf diese Weise Leuchtgas aus Alkohol erzeugt. Es ist übrigens ausdrücklich hervorzuheben, dass damit nur ein schematisches Bild des Processes gegeben werden soll, denn derselbe verläuft in natura nicht so einfach, indem sich während der Arbeit kohlenstoffreiche Produkte aus dem Alkohol abscheiden, welche bald auch zur Reduktion von Schwefelsäure, resp. zur Bildung von schwefliger Säure Veranlassung geben.

Es war nöthig, an diese Verhältnisse zu erinnern, weil sie auch oft bei fehlerhafter Leitung des Aetherbildungsprocesses eintreten und selbst zur Unterbrechung der Operation nöthigen können; sie lassen sich übrigens durch eine besonders im Anfange vorsichtige Regulirung der Temperatur und des Weingeistzuflusses ohne Schwierigkeit wenigstens so weit vermeiden, dass man die Destillation ohne Nachtheil für das Endprodukt fortführen kann.

Die vorgeschriebenen Gewichtsverhältnisse von 9 Pfund Schwefelsäure auf 5 Pfund höchstrectifirten Weingeist entsprechen im Durchschnitt zwei Aequivalenten der erstern auf eines des letztern und sind ziemlich allgemein im Gebrauche. Für die Mischung beider Ingredienzien sind die bei Acidum sulphuricum dilutum angegebenen Vorsichtsmassregeln anzuwenden, doch ist es hier in so ferne vortheilhaft in einem nicht zu flachen Gefässe zu mischen als ein solches eine zu grosse Oberfläche der Flüssigkeit bedingt und somit deren Verdampfung

befördert, die Masse darf sich nicht allzusehr erhitzen oder bräunen, es ist daher besser, die Schwefelsäure in einzelnen Abtheilungen zuzusetzen, zwischen denen man im bedeckten Gefässe nahezu erkalten lässt. Ist die Schwefelsäure ganz zugesetzt, so lässt man die Flüssigkeit wieder so weit sich abkühlen, dass wenigstens ohne Gefahr für die Retorte in letztere eingefüllt werden kann.

Als Kühlapparat kann man die bekannte Vorrichtung der durch einen Blechcylinder gehenden Glasröhre benutzen, wo diese durch fortwährend erneutes Wasser hinreichend kalt gehalten wird, da aber vierzig Pfund Weingeist verarbeitet werden sollen, wäre ein gewöhnliches Kühlfass mit schraubenförmig gewundener Röhre für eine so protrahirte Operation bedeutend sicherer und bequemer, man kann sich in diesem Falle auch einer Wouf'schen Flasche als Vorlage bedienen, deren einer Tubus mit dem aus dem Fasse vorragenden und abwärts gekrümmten Röhrenende verbunden wird, während der andere zur Aufnahme der Sicherheitsröhre oder noch besser einer doppelt gekrümmten Glasröhre dient, welche in ein zweites Kühlgefäss führt. Diese Anordnung bietet noch den Vortheil, dass die Flasche durch Einsetzen in kaltes Wasser oder eine Kältemischung viel leichter kalt gehalten werden kann, als die kolbenförmigen Vorlagen. *Mohr* hat seiner Zeit für die Condensation des Aethers noch eine äusserst zweckmässige Vorrichtung angegeben, welche darauf berechnet ist, den Aether schon bei der ersten Destillation von dem mit übergangenen Wasser und Weingeist zu befreien, er bezeichnet dieselbe als den Vorkühler; das Princip, worauf der Apparat gegründet wurde, ist die Verdichtung der leichter condensirbaren Dämpfe des Wassers und Weingeists bei einer Temperatur, in welcher der Aether noch gasförmig bleibt, so dass also der letztere den Apparat noch in Dampfgestalt verlässt, während erstere tropfbar flüssig darin zurückgehalten werden.

Man wird selten eine Vorlage haben, welche das ganze aus dem angenommenen Quantum gewonnene Destillat zu fassen im Stande sein wird, man muss also darauf gefasst sein, sie von Zeit zu Zeit zu entleeren. Wenn die Vorlage, wie es hier nöthig ist, mit dem Kühlapparat luftdicht, also fest verbunden wurde, so ist kaum daran zu denken, sie mit einer andern zu vertauschen, weil das zeitraubende Los- und Festmachen leicht zu bedeutenden Verlusten führen könnte, es bleibt also für den gegebenen Moment nichts anderes übrig, als mittelst eines durch den Tubulus einzuführenden Glashebers das Gefäss in ein anderes zu entleeren.

Vor allem ist nun grosse Aufmerksamkeit auf die den Prozess einleitende Erwärmung zu richten, dieselbe darf nur sehr allmähig bis auf die nothwendige Höhe gesteigert werden, da eine rasche Erwärmung augenblickliche Schwärzung des Gemisches und damit verbundene Entwicklung von schwefliger Säure bedingt. Man wird diese letztere zwar fast niemals gänzlich vermeiden können, doch kann man sie bei gehöriger Vorsicht auf so niedriger Stufe erhalten, dass der Retorteninhalt zur Fortführung der Arbeit tauglich bleibt.

Ist das Gemisch zum Sieden und somit der Moment für den Nachfluss des Weingeistes gekommen, so erheischt derselbe neue Aufmerksamkeit, im Anfange, wo noch fast die ganze ursprüngliche Weingeistmenge vorhanden ist, muss der Strahl nur sehr dünn gehalten werden, es ist daher die Vorschrift der Pharm., die Röhre nicht ganz bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reichen zu lassen, sehr zweckmässig, weil sie gestattet, den Weingeiststrahl zu beobachten und sich im Oeffnen des Hahns nach seinem Durchmesser zu richten. Um das anfängliche Niveau des Retorteninhaltes leicht im Auge behalten zu können, macht man sich an der Aussenseite des Gefässes vor Beginn der Operation auf beliebige Weise eine Marke, am einfachsten durch Aufkleben eines schmalen Papierstreifchens, man ist durch diese beiden Anhaltspunkte in den Stand gesetzt, den Ausfluss des Weingeistes ohne Mühe in jedem Augenblicke nach dem obwaltenden Bedürfnisse zu reguliren. Das klare farblose Destillat enthält nun in allen Fällen Aether, Weingeist, Wasser, schweflige Säure und Weinöl und soll somit mehreren Reinigungsprozessen unterworfen werden. Vorerst befiehlt die Pharm. das Destillat zur Entfernung der schwefligen Säure mit Kalkmilch zu schütteln, es ist indess schon durch die Kritik bemerkt worden, dass dieses Mittel nicht das zweckmässigste sei, indem die Säure dadurch nur langsam entfernt werde, wir theilen diese Ansicht vollkommen, sowie den Vorschlag dem Kalk Braunstein zu substituiren, wir haben dieses Mittel schon oben für den gleichen Zweck kennen gelernt (vergl. Acidum aceticum) und müssen es auch hier der grössern Reinlichkeit und augenblicklichen Zerstörung der Säure wegen für vorzüglicher halten; wir selbst bedienen uns immer des zwar etwas theureren braunen Bleihyperoxydes, welches uns dem Zwecke noch rascher zu entsprechen scheint, und zwar um so eher, als man sich dasselbe jetzt nach der Wöhler'schen Methode, durch Einleiten von Chlor in Wasser welches Bleioxydhydrat in suspenso enthält, so leicht in beliebigen Quantitäten verschaffen kann. Zur theilweisen Entziehung von Wasser und Wein-

geist vor der Rektifikation ist es sehr dienlich, den Aether in Flaschen mit Chlorkalcium zu versetzen und nach dem Zerfliessen des Salzes von der schweren Flüssigkeitsschichte abzuheben. Zur zweiten Destillation, die nun bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden muss, um Wasser und Weingeist vollständig zurückzuhalten, stellt man den Apparat wieder analog dem ersten zusammen und destillirt am leichtesten aus dem Wasserbade.

Die Pharmakopoe verlangt im spezifischen Gewicht ziemlich das höchste von Concentration, was man durch einmalige Rektifikation zu leisten vermag, so dass man sich, wenn einmal die Hälfte übergegangen ist, sehr in Acht nehmen muss, durch nachfolgende etwas schwächere Portionen das spez. Gew. nicht wieder steigen zu lassen; nach dieser Zeit thut man am besten, in mehreren kleinen Abtheilungen aufzufangen, um wenigstens nur eine geringe Portion fehlerhaft zu bekommen.

Der reine Aether ist eine klare farblose höchst bewegliche Flüssigkeit von dem bekannten Geruche, spez. Gew. bei 20° C. = 0,71, siedet bei 34,5° C., gefriert bei keinem uns bekannten Kältegrade, der gewöhnliche wasserhaltige Aether erstarrt bei 41° zu einer blättrigen Krystallmasse. Die Aetherdämpfe sind sehr leicht entzündlich und pflanzen ihre Verbrennung auf die Flüssigkeit fort, die mit hell leuchtender und etwas russender Flamme ebenfalls verbrennt. Aetherdämpfe mit Luft oder Sauerstoff gemengt, veranlassen durch den elektrischen Funken oder einen flammenden Körper eine äusserst heftige Explosion. Der Aether spielt in der praktischen Chemie eine grosse Rolle als Lösungsmittel für viele organische und anorganische Körper, zu erstern gehören die Fette, flüchtigen Oele, Harze, manche Alkaloide; zu den letztern Phosphor, Schwefel, Jod, Chlorverbindungen.

Bringt man Aether durch Schütteln in innige Berührung mit Wasser, so trennen sich die Flüssigkeiten in der Ruhe wieder in zwei Schichten, jedoch nicht ohne gegenseitig etwas aufgenommen zu haben, die obere oder Aetherschichte enthält $\frac{1}{36}$ ihres Gewichtes Wasser, die untere oder Wasserschichte hat $\frac{1}{10}$ Aether aufgelöst; dieses Verhalten wird, wie auch durch die Pharm. geschieht, als Prüfungsmittel für die Verunreinigung des Aethers durch Weingeist benutzt werden, wenn man die Mischung in einem Gefässe vornimmt, welches die genaue Beobachtung der dabei stattfindenden Volumsverminderung gestattet, man kann sich dazu jeder in etwas kleine Theile getheilten Messröhre bedienen. Anwesender Alkohol bewirkt durch seine leichte Ver-

mischbarkeit mit Wasser eine grössere Volumsabnahme, doch kann in unserem Falle von da an nicht mehr die Rede von grösserem Alkoholgehalte sein, wo man sich des vorgeschriebenen spez. Gew. versichert hat, indem dasselbe dadurch auch erhöht sein müsste.

Bei verschiedenen Gelegenheiten nimmt der Aether Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft auf und liefert damit verschiedene Oxydationsprodukte, deren letztes die Essigsäure ist. Es geschieht dies allmählich schon in lufthaltigen Gefässen, so dass man häufig Aether von saurer Reaktion aus solchen entleert, viel schneller bewirkte diese Oxydationsvorgänge die Berührung mit gewissen Körpern, unter welchen Platin den vordersten Rang einnimmt. Fein zertheiltes Platin leitet die langsame Verbrennung des Aethers mit atmosphärischem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, kompaktes Metall dagegen, (Draht, Blech) muss zu diesem Zwecke vorgängig erwärmt werden. Die sog. Davy'sche Lampe ohne Flamme ist ein spiralig aufgewundener Platindraht, welchen man über einer Spirituslampe zum Glühen erhitzt, dann sich soweit abkühlen lässt, bis eben der Lichtschein verschwindet und in diesem Momente in eine Flasche taucht, auf deren Boden sich Aether befindet, welche also ein Gemenge von Aetherdampf und Luft enthält. Unter schwacher Lichtentwicklung nimmt der Aether Sauerstoff auf, es verbreitet sich ein furchtbar stechender und die Augen zu Thränen reizender Geruch, welcher dem Dampfe der acetyligen oder Lampensäure angehört. Hat man zu gleicher Zeit mit dem Aether etwas Wasser in die Flasche gebracht, so lassen sich nun die Oxydations-Produkte durch Schütteln in diesem auflösen, man findet sie als ein Gemenge von Aldehyd, Lampensäure und Essigsäure*).

Der Aether verbindet sich mit fast allen Säuren und liefert nach dem Schema der Salze zusammengesetzte Körper, welche die Bezeichnung der zusammengesetzten Aetherarten oder Naphthen führen, man hat sich die Mühe gegeben, alle bekannten unorganischen und organischen Säuren mit dieser flüchtigen Basis zu kombiniren von der Kieselsäure und Kohlensäure bis zur Hippursäure, so dass wir eine äusserst umfassende Kenntniss dieser Salzreihe besitzen. Aus diesen salzartigen Verbindungen ist der Aether durch stärkere Basen nie mehr als solcher abzuscheiden, immer vereinigt er sich, wie auch die meisten Metall-oxyde, im Momente des Freiwerdens mit einem Atom Wasser und tritt

*) Herr X. Landerer in Athen hat die Entdeckung gemacht, dass ein in diese saure Flüssigkeit gefallener Krystall von Blutlaugensalz Blausäure entwickelt!

mithin als Alkohol auf. Die Herstellung der Naphthen gründet sich meist darauf, die Basis in statu nascenti mit der ebenfalls entstehenden Säure in Berührung zu bringen; man zersetzt daher immer ein Salz der betreffenden Säure im Gemische mit Alkohol durch Schwefelsäure, wodurch der obigen Forderung Genüge geleistet wird, bei flüchtigen Säuren wird das neue Produkt durch Destillation gewonnen; bei nicht flüchtigen muss man durch Lösungsverhältnisse zu trennen suchen.

Die Radikaltheorie betrachtet den Aether als Oxyd des Radikals Aethyl C^4H^5 ; die Kerntheorie als Verbindung des Kerns C^4H^4 mit einem Wasseratome; erstere hat ihre volle Bestätigung in der Darstellung des vorher bloss vermutheten Aethyls wirklich erhalten und bietet in ihrer Annahme eine so schlagende Reihe von Analogieen mit unorganischen Basen, dass man sie schon der Aetherarten wegen ungerne verlassen müsste. Das Radikal verbindet sich mit den Salzbildnern und spielt ihnen gegenüber dieselbe Rolle, wie die positiven Bestandtheile der Haloide, es vereinigt sich mit Schwefel und Schwefelwasserstoff wie das Ammoniak (Mercaptan) und liefert endlich nach *Löwigs* Entdeckung Verbindungen mit Metallen wie Antimon, Arsen etc.

Ein Aequivalent Alkohol liefert ein Aeq. Aether und ein Aeq. Wasser, man sollte also eigentlich aus 46 Gewichtstheilen absoluten Alkohols 37 Gewichtstheile Aether, oder 80,4 Procente des erstern gewinnen, allein man kann der obigen Beschreibung des Vorganges entnehmen, dass dieses Verhältniss selbst für die beste Operation bei weitem nicht erreichbar ist.

Aether aceticus.

Wir haben hier ein Beispiel der im vorigen Artikel besprochenen Aetherarten vor uns und zugleich eine Anwendung des dort gegebenen Schemas für die Darstellung der Aetherverbindungen mit flüchtigen Säuren. Zwar ist die von der Pharm. angenommene nicht die einzig mögliche Art der Bereitung dieser Naphtha; der ziemlich grossen Verwandtschaft der beiden Bestandtheile wegen, vermögen höchst concentrirte Essigsäure und Alkohol schon für sich etwas Essigäther zu bilden, die Gegenwart von Schwefelsäure erleichtert aber auch in diesem Gemische durch Zersetzung des Hydrates die Vereinigung des Oxydes mit der Säure sehr.

Die Vorschrift verwendet 1 Aequivalent essigsäures Natron auf 2 Aeq. Schwefelsäure und etwas mehr als 1 Aeq. Weingeist, wobei ein

Ueberschuss des letztern seinen zu grossen Wassergehalt korrigirt. Das Salz soll vorerst entwässert werden. Im eisernen Kessel erhitzt, schmilzt dasselbe rasch in seinem Krystallwasser, durch fleissiges Umrühren befördert man dessen Verdampfung und erhält zuerst eine nasse, sich ballende Salzmasse, welche immer sorgfältig zu zertheilen und auf dem Grunde herumzubewegen ist, um einer theilweisen Zersetzung vorzubeugen. Von den klumpigen Aggregaten lösen sich allmählig die einzelnen Theile immer leichter und in kleineren Parzellen ab, bis man eine pulverige Masse vor sich hat; weiteres Erhitzen würde nur die eigentliche Schmelzung des Salzes und endlich die Zerstörung desselben veranlassen. Man bringt das so erhaltene Pulver mittelst einer Papierröhre, die bis etwa in die Mitte der Retorte hinabreicht, um Verunreinigung des Halses zu verhüten, in die Retorte; und übergiesst mit dem unter den bei Aether angeführten Kautelen bereiteten Gemische von Weingeist und Schwefelsäure; es ist sehr gut in kleinen Abtheilungen einzugiessen und zwischen je zweien derselben den Retortinhalt in drehende Bewegung zu versetzen, damit man sicher sei, dass die Flüssigkeit die ganze Salzmasse durchdringe und keinen Theil der letztern am Retortengrunde anhaften lasse. Auch hier bleibt die Kühlung durch die im Blechcylinder befindliche Röhre die bequemste; man kann zwar allerdings auch durch blosses Kalthalten der Vorlage zum Ziele kommen, da der Essigäther erst bei 74° siedet, wird aber sich dabei immer lebhafter betheiligen müssen als bei jener Vorrichtung.

Wäre der Weingeist als gänzlich wasserfrei anzunehmen und träten nicht nothwendiger Weise kleine Verluste bei der Destillation ein, so müssten nach der Rechnung aus den angewendeten Quantitäten 14,6 Unzen Essigäther erhalten werden, was man jedoch ebensowenig erreicht als im vorigen Falle, die Pharmakopoe lässt zwölf Unzen abziehen, wobei man sicher sein kann, allen nur erträglich reinen Aether im Destillate zu haben.

Die Behandlung des Destillates mit Kalk und Chlorkalcium hat wieder den Zweck der Entfernung freier Säuren und mit übergegangenen Wassers und Weingeists, die einschlägigen Bemerkungen haben unter Aether ihren Platz gefunden. Zur Aufbewahrung des Präparates empfiehlt die Pharmakopoe gut verschlossene Gläser; es hätte noch angeführt werden können, in kleinen oder ganz damit zu füllenden Gläsern, indem der Körper in nicht vollen, mithin lufthaltigen Gefässen bald saure Reaktion annimmt, was besonders rasch geschieht, wenn ihm noch etwas Wasser beigemischt ist.

Der Essigäther hat bei 18° C. ein spez. Gew. von 0,882, er löst sich in 7 Theilen Wasser, wesshalb für die Prüfung auf den Alkoholgehalt durch die Volumsverminderung etwas andere Verhältnisse angenommen sind; er reagirt nicht auf blaues Lakmuspapier, bis er durch Verdunsten eine theilweise Zersetzung erlitten hat; durch Alkalien wird er in Alkohol und essigsäures Salz umgesetzt.

Auf letzteres Verhältniss hat *Mohr**) ein volumetrisches Verfahren der Gehaltsbestimmung der Essignaphtha gegründet, wobei aus der Menge einer Natronlösung von bekanntem Gehalt, welche durch die vorher an Aether gebundene Essigsäure neutralisirt wird, auf die wahre Quantität der vorhandenen Verbindung geschlossen wird. Es kann dieser Bestimmung insoferne nur ganz neutrale Naphtha unterworfen werden, als jeder Gehalt an freier Essigsäure als Aetherverbindung in Rechnung kommen würde.

Aethiops antimonialis

siehe

Hydrargyrum antimoniato-sulphuratum.

Aethiops martialis

siehe

Ferrum oxydato-oxydulatum.

Aethiops mineralis

siehe

Hydrargyrum sulphuratum nigrum.

Agaricus albus.

Diese unter die Ordnung der Hymenomycetes — Hautpilze — zählende Drogue findet sich vorzüglich im südlichen Europa, sowie in Kleinasien in Bergwäldern und zwar an den älteren Stämmen von *Pinus Larix* und *Larix sibirica*; die besseren Sorten des Lerchenpilzes stammen aus Russland, Ungarn und Griechenland, von woher sie zu

*) *Mohr*, Lehrb. der Titrimethode. I. Abtheilung, p. 129.

uns gebracht werden. Der Pilz ist mehrjährig, faust- bis tellergross in den verschiedensten Gestalten, bald mehr rund, bald kegelförmig, oder polsterartig halbkugelig. Die Oberseite ist fast stets convex, die untere oder Porenseite entweder ganz flach oder nur wenig convex und mit zahlreichen feinen Löchern versehen. Die jüngeren Pilze sind zähe, biegsam und hell pommeranzengelb; später werden sie trockener, heller, während die mehrjährigen entweder eine weissgraue oder auch zuweilen eine mehr dunklere ins Braune ziehende Farbe annehmen, und im Inneren eine trockne weissgelbliche Masse darstellen. Man sammelt diesen Pilz zu Ende des Sommers, befreit ihn von seiner rauhen, holzigen Rinde, trocknet ihn an der Sonne, wo er sich bleicht und dann mit hölzernen Schlegeln weich geklopft wird. Er stellt dann den von der Pharmakopoe beschriebenen *Agaricus albus* dar.

Bley fand darin verschiedene Harzarten, welche sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse unterscheiden und die Wirksamkeit zu bedingen scheinen, ferner pflanzensaure Salze, Fungin, Boletsäure, Schwamm-säure etc. *Bouillon-Lagrange* fand noch Benzoessäure; nach *Martius* ist die eigenthümliche harzartige Substanz, die man bei dem Verdampfen eines Auszugs des Pilzes mittelst Weingeist oder Terpentinöl erhält, und welche derselbe *Laricin* nennt, der wirksame Bestandtheil. Beim Pulvern des Pilzes ist einige Vorsicht nöthig, da der Staub Niesen und Husten erregt; auch ist derselbe gut aufzubewahren, da er der Zerstörung durch ein Insekt — *Annobium festivum* — sehr ausgesetzt ist.

Alcohol sulfuris

siehe

Carboneum sulphuratum.

Aloë.

Die von der Pharmakopoe gegebene Charakteristik lässt nicht genau erkennen, ob eigentlich *A. succotrina* oder *capensis* zu führen ist, indem der Stich in's „Grünliche“ mehr der letzteren Sorte, die verlangte „lebhaft gelbe“ Farbe des Pulvers mehr der ersteren Sorte zukommt. Uebrigens ist dies im Ganzen ziemlich gleich, indem beide Handelssorten nichts vor einander voraus haben.

Nach der Angabe von *Lamark*, *Miller*, *Thunberg*, *Willdenow*, *Wright*, *Dunsterville* und anderer Autoren sind es vorzüglich fol-

gende Pflanzen, welche die verschiedenen Sorten Aloë des Handels liefern:

Aloë succotrina Lam., welche auf der ostafrikanischen Insel Socotra, sowie in Arabien, Süd- und Nordafrika wild, in Westindien kultivirt, vorkommt. *A. vulgaris* Lam. (*A. barbadens.* Mill., *A. perfoliata* var. vieler Autoren), welche in Ostindien und in der Barbarei wild wächst, sowie in Griechenland, auf den jonischen Inseln und auf den westindischen Inseln kultivirt wird.

A. mitraeformis Lam. (*A. Commelyni* Willd.), dann *A. arborescens* Mill., (*A. fruticosa* Lam.), und *A. spicata* Linn. fil., Thunb., welche am Vorgebirge der guten Hoffnung vorkommen; doch gibt *Kretschmar* nur folgende drei Arten als am Cap einheimisch an: Aloë ferox, (*A. perfoliata* Linn.), welche zur Darstellung der besten Cap-Aloë diene, ferner Aloë africana und Aloë plicatilis. (Arch. der Pharm. B. 78. S. 196.)

Sämmtliche angeführten Arten gehören der Familie der Asphodelen an.

Schroff, welchem wir eine genaue Untersuchung über das Vorkommen der Aloë in der Pflanze selbst verdanken, fand, dass die Blätter der Aloë-Arten unter der Epidermis eigene Gefäße besitzen, die einen bitteren, harzigen, fast farblosen Saft enthalten, welcher aber nach dem Eintrocknen gelbbraun bis braunroth wird. Die auf die Epidermis folgende Zellschicht enthält aus oxalsaurem Kalk bestehende Krystallbündel; zwischen diesen Zellen verlaufen in Zwischenräumen von $\frac{1}{2}$ Linie, der Länge nach parallel die eigenen Gefäße, welche den eigenthümlichen an der Luft sich sogleich gelb färbenden Saft enthalten, welcher eingetrocknet die Aloë darstellt. Dieser Saft führt eine Anzahl kleine Bläschen, deren kleinste die lebhafteste Molekularbewegung zeigen und welche auf Alkohol- oder Aether-Zusatz zu grösseren lichtgelb gefärbten Blasen zusammenfließen. Der Inhalt der merenchymatischen Zellen im Inneren der Blätter ist mehr schleimig und reagirt deutlich sauer, während der Saft der eigenen Gefäße nur schwach sauer reagirt. Aus älteren Blättern erhielt *Schroff* beim Durchschneiden einen dicken, gelben, fadenziehenden Saft, welcher opake, röthlich-gelbe Körner bildete. Befeuchtet man diese mit Wasser, so findet man unter dem Mikroskop in der gelben Masse zahlreiche nadelförmige Krystalle, die sich auf Zusatz von Wasser und Alkohol lösen und das von *Smith* so genannte „Aloin“ darstellen. Der Saft jüngerer Blätter liefert getrocknet gleichfalls eine gelbe, harzartige Masse, welche mit

Wasser befeuchtet keine Krystalle erkennen lässt, wohl aber sich schnell in die gelbliche Flüssigkeit mit den Bläschen wieder umwandelt, aus welcher sie entstand.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass eine Aloë je nach dem Alter der dazu verwendeten Blätter auch eine verschiedene Beschaffenheit haben kann. *Schroff* gibt deshalb als zuverlässiges Mittel, die verschiedenen Aloë-Sorten zu prüfen, obiges Verhalten des eingetrockneten Saftes an. Er nimmt an, dass eine Aloë-Sorte um so besser sei, je rascher und vollständiger eine kleine Probe mit Wasser befeuchtet in jene Harzkügelchen zerfällt, wobei er auf das Vorhandensein oder Fehlen der Aloin-Krystalle gar kein Gewicht legt. Die bei uns am meisten gebräuchlichen Sorten der Cap- und Succotrina-Aloë zerfallen schnell in Harzkügelchen, ohne dass sich Krystalle erkennen lassen, während die Aloë hepatica und A. barbadensis sehr zahlreiche Aloinkrystalle darbieten. Auf dieses Verhalten gründete *Wiggers* auch seine Eintheilung in Sorten mit krystallinischem Aloin, wohin er die A. hepatica, barbadensis et ostindica rechnet und in Sorten mit amorphem Aloin, wohin die A. succotrin. et A. capensis zu rechnen sind. *Wiggers* nahm dabei an, dass die ersteren Sorten durch freiwilliges Verdunsten des Saftes dargestellt würden, hingegen die Sorten mit amorphem Aloin durch Anwendung von künstlicher Wärme, welche diese Modification des Aloins hervorrufe, erzeugt würden. Dies stimmt jedoch nicht ganz mit den Berichten, die wir über die Art der Zubereitung der verschiedenen Handelssorten haben, indem *Thomson* angibt, dass auch die Barbados-Aloë mittelst künstlicher Wärme eingetrocknet wird und dennoch Aloinkrystalle zeigt, während die durch Sonnenwärme getrocknete Socotora-Aloë keine erkennen lässt.

Die später aufzuführenden Handelssorten werden auf folgende Weise hergestellt:

- 1) Die beste Sorte: durch freiwilliges Ausfliessenlassen des Saftes aus den verwundeten oder abgeschnittenen Blättern.
- 2) Durch Eintauchen der Blätter in heises Wasser und befördern des Ausflusses durch frische Einschnitte. Dann
- 3) Durch Auspressen und
- 4) Durch Auskochen der Blätter, welche durch Ausfliessenlassen ihren Saft zum grössten Theil verloren haben. Dies gibt jedoch nur eine ganz geringe Sorte.

Auf der Insel Socotora werden die Blätter zu jeder Jahreszeit abgeschnitten, und auf Häuten ausgebreitet, welche in einer eigens zu

diesem Zweck gegrabenen Grube sich befinden. Der Saft sammelt sich dann und bleibt 48 Stunden stehen, wo sich eine stärkeartige Masse absetzt; die darüber stehende helle Flüssigkeit wird abgeschöpft und in flachen Schüsseln an der Sonne getrocknet. Auf Barbados werden die Blätter nur im März abgeschnitten, nach dem Abtropfen in Gefässe der Saft in kupfernen Kesseln bis zur Honigkonsistenz eingedampft und hierauf in Kalabassen oder in grosse Kürbisschalen eingegossen; jede dieser Schalen fasst zwischen 60 bis 70 Pfund.

Auf ähnliche Weise wird nach *Dunsterville* die Cap-Aloë erhalten; ohne dass bei der Bereitung auf eine besondere Aloë-Art Rücksicht genommen wird. Nach dem Eindampfen in eisernen Kesseln wird die Masse in hölzerne Gefässe oder Thierhäute gebracht und kommt so in den Handel.

Nach den Bezugsquellen unterscheidet man nun folgende Sorten, die jedoch zum Theil durch äussere Merkmale sich von einander unterscheiden lassen:

1) Sokotora-Aloë, sokotrinische A. — Aloë succotrina.

Diese Sorte wird auf die oben angegebene Weise auf der Insel Sokotora aus Aloë soccotrina Lam. gewonnen; doch ist nach *Thomson* ein grosser Theil der unter dieser Benennung vorkommenden Sorte ein Produkt verschiedener Aloë-Arten, als *A. purpurascens* Haw. etc., welches in Indien und namentlich im Königreich Melinda zubereitet wird, und meist über Bombay in den Handel gebracht wird. Es stellt diese Sorte unregelmässige Stücke dar, in verschiedenen Nüancen von dunkelgelb bis granatroth, von eigenthümlichem aromatischem Geruch, der besonders beim Anhauchen hervortritt und anhaltend intensiv bitterem Geschmack. Der Bruch ist meist glasartig, muschlig, zuweilen auch eben. Das Pulver hat eine schön goldgelbe Farbe und zerfällt mit Wasser befeuchtet fast ganz in Harzkügelchen ohne Aloëkrystalle erkennen zu lassen.

2) Cap-Aloë — *A. capensis*.

Diese wird am Cap der guten Hoffnung wie überhaupt in Südafrika bereitet und zwar aus verschiedenen dort wild wachsenden und schon oben angeführten Aloë-Arten. Die beste Sorte soll die Bethelsdorper A. sein, welche von den diese Colonie bewohnenden Herrenhütern mit besonderer Sorgfalt dargestellt wird. Die Cap-Aloë ist jetzt die am häufigsten im Handel vorkommende Sorte und stellt dunkelbraune Stücke vor verschiedener Gestalt und Grösse dar, welche meist grünlich bestäubt sind, und einen mehr unangenehmen Geruch,

aber ähnlichen Geschmack wie die *A. succotrina* haben. Unter dem Mikroskop zeigt eine gute Sorte ebenfalls gleiches Verhalten wie die Vorige, das Pulver jedoch ist grünlich gelb.

3) Barbados-Aloë. *A. barbadensis* kömmt von Jamaika und Barbados in Kürbisschalen; jedoch ist ihr Verbrauch fast nur auf England beschränkt. Die Farbe dieser *A.* ist dunkelleberfarben bis braunschwarz, der Bruch matt, der Geruch unangenehm und die Stücke erweichen etwas durch die Wärme der Hand. Das Pulver ist dunkel olivenfarben. Diese Sorte rechnet man zu den Leberaloëarten, während die beiden ersten Sorten von *Geiger* mit dem Namen: *A. lucida*, glänzende *A.*, bezeichnet wurden.

4) Leber-Aloë. Aloë hepatica kömmt meist aus Ostindien und wird desshalb auch Bombay-*A.* genannt. Ursprünglich bezeichnet diese Benennung eine auf den griechischen Inseln gewonnene Aloë, die früher in Kürbisschalen in den Handel kam, jetzt selten oder nicht mehr. Sie stellt leberfarbene, leicht zerbrechliche Stücke dar, welche schwächer als die anderen Sorten riechen und ein rothbraunes Pulver geben.

Beide letzteren Sorten stammen wahrscheinlich zum grössten Theil von Aloë vulgaris Lam., welche in Ostindien wild wächst und in Barbados kultivirt wird, ferner von *A. indica*. *Pereira* unterscheidet mehrere Sorten von indischer *A.*, die in diese Kategorie gehören, wie *A.* von Salem, von Guzerat, von Trichinopoli, welche jedoch im pharmazeutischer Hinsicht wenig Interesse darbieten, da selbe selten oder nie zu uns kommen. Ebenso findet man noch eine Mocha-*A.*, welche nichts anderes als eine schlechte ostindische Sorte ist; ferner findet sich noch zuweilen im Handel eine Ross-*A.* — *A. caballina* — welche durch Auskochen der bereits auf *A.* benützten Blätter bereitet werden soll, jedoch natürlicher Weise keine medicinische Verwendung finden kann.

Die *A.* Sorten wurden von *Trommsdorff*, *Braconnot*, *Bouillon-Lagrangé*, *Vogel* und Anderen untersucht und zwar fand Ersterer die *A. succotrina* bestehend, aus: 25,0 Harz, 74,4 Aloëbitter, 0,6 Holzfasern und etwas Gallussäure. Die Leberaloë besteht nach *Trommsdorff* aus: 6,25 Harz, 81,25 Aloëbitter, 12,5 geronnenem Eiweissstoff, welcher bei *A. succotrina* u. *capensis* fehlt, und gleichfalls einer Spur Gallussäure. Nach *Bouillon-Lagrangé* und *Vogel's* Analyse ist das Verhältniss 42 Harz, 52 Aloëbitter und 6 Eiweissstoff, was wohl auf Verschiedenheit der untersuchten Sorten schliessen lässt. *Pereira* erklärt die von *Trommsdorff* gefundene Gallussäure für eine eigene, die er Aloëinsäure nennt.

Die wesentlichsten Bestandtheile sind das Aloëbitter, welches sich in Wasser löst und nach *Bouillon-Lagrange* und *Vogel* ungefähr 68 per Cent einer guten Aloë ausmacht und ein harzähnlicher Stoff, welcher nur wenig in Wasser löslich ist, dagegen in Alkohol. Da aber dieser Stoff sehr löslich ist in einem konzentrirten wässerigen Auszug der Aloë, so erklärt es sich, dass die guten Aloë-Sorten sich fast ganz in Wasser lösen, wenn man nur das gleiche oder höchstens doppelte Gewicht der Aloë an Wasser anwendet. Nimmt man mehr Wasser, so bleibt der harzartige Stoff ungelöst, wie wir bei Extr. Aloës sehen werden.

Smith in Edinburg hat aus der Barbados-Aloë einen krystallisirbaren Stoff, das Aloin, dargestellt, von welchem 2 Gr. an Wirkung 10 Gr. Aloë gleichkommen sollen. Dieser Körper wird erhalten durch mehrmaliges Ausziehen der erwähnten Aloësorte mit Wasser, Verdunsten der geklärten Auszüge im luftleeren Raume und Hinstellen an einen kühlen Ort, wo sich nach einigen Tagen braungelbe, noch mit einer nicht näher untersuchten grünlichen Substanz verunreinigte, durch wiederholtes Umkrystallisiren in lauwarmen Wasser dann schwefelgelbe Krystalle bilden. *Stenhouse* fand diese bestehend aus: $C^{34} H^{35} O^{14} + HO$, welches Wasseratom jedoch bei 100° weggeht. Der Zusammensetzung nach ist dieser Körper verschieden von dem Aloëtin *Robiquet's*, welches dieser für eine Verbindung von $C^6 H^{28} O^{10}$ erklärt. Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë entstehen verschiedene Verbindungen, welche vorzüglich von *Mulder* und *Schunk* näher untersucht wurden, als: Chrysaminsäure, ein amorphes oder krystallinisches Pulver, welches sich in kochendem Wasser mit Purpurfarbe löst, Aloë-tinsäure, welche orangefarben krystallinisch ist und sich von der vorhergehenden durch Löslichkeit in Alkohol unterscheidet, und die Aloë-resinsäure, die sich mehr den Humuskörpern nähert. Die in einigen Handbüchern noch zuweilen angeführte „Chrysolepinsäure“, welche sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Harz der A. bildet, ist nach neueren Untersuchungen identisch mit der Pikrinsäure.

Verfälschungen lassen sich durch äusseres Ansehen, sowie durch Auflösen erkennen, wenn die Verunreinigungen, wie man gewöhnlich angegeben findet, in Beimischung von Sand, Thonstücken, Holzspänen bestehen, und ebenso leicht lassen sich beigemengte Harz- und Colophoniumstücke herausfinden; ausserdem gibt das Mikroskop die Mittel an die Hand, von der Güte einer Aloë, wie oben schon angegeben, sich zu vergewissern.

Die A. dient zur Darstellung eines wässerigen Extrakts, Extr. aloes aquosum, einer Tinctura simpl. und composita, ist ferner Bestandtheil verschiedener Elixire.

Alumen und Alumen ustum.

Der Name Alaun ist nicht mehr die Bezeichnung eines einzelnen chemischen Präparates, sondern einer ganzen Körperklasse, deren Glieder allerdings eine Uebereinstimmung in Zusammensetzung, Form etc. haben, dass ihre nahe Verwandtschaft auch von dem Unkundigsten nicht übersehen werden kann. Alaune sind Doppelsalze schwefelsaurer Metalloxyde von der Formel $R^2 O^3$ mit schwefelsauren Alkalien. Oxyde von obiger Formel sind Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd, man spricht desshalb auch von Thonerde-, Eisen-, Mangan-, und Chromalaun; als schwefelsaures Alkali kann Kali, Natron und Ammoniak eintreten, woraus weitere Varietäten der Alaune als Kali-, Natron- und Ammoniakalaun resultiren. Alle Alaune krystallisiren in Oktaedern und enthalten 24 Atome Krystallwasser. Der Thonerde-Kali-Alaun, von welchem hier die Rede ist, wird fabrikmässig auf verschiedene Weise bereitet, je nach der Natur der Rohmaterialien, die dazu verwendet werden können. Als solche werden benutzt, Alaunschiefer, Alaunerde und Thon; am häufigsten die beiden letztern.

Die Alaunerde, ein Gemenge von Thonerde, Schwefeleisen und Kohle wird in lange wallartige Haufen geformt und unter zeitweiliger Befeuchtung dem oxydirenden Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs überlassen; geht die spontane Oxydation des Schwefelkieses zu langsam vor sich, so wird der Haufe an einer Stelle entzündet, worauf er freiwillig fortbrennt. Das Kies verwandelt bei dieser Gelegenheit seinen Schwefel in Schwefelsäure, sein Eisen in Eisenoxyd. Durch Auslaugen des Verglimmungsrückstandes erhält man schwefelsaure Thonerde mit schwefelsaurem Eisenoxyd und -Oxydul in Lösung; man dampft diese zu hinreichender Concentration ein und setzt ihr dann ein Kalisalz, am passendsten Chlorkalium zu, um die Bildung des Doppelsalzes herbeizuführen. Chlorkalium verdient schon desswegen den Vorzug, weil durch seinen Umsatz mit dem schwefelsauren Eisenoxyd und -Oxydul Chloreisen gebildet wird, welches in beiden Formen seiner Zusammensetzung leicht löslich ist und somit vollständiger vom Alaun getrennt werden kann; während der Ausscheidung des Salzes wird dessen Krystallisation durch Umrühren immer gestört, so dass es

in kleinen Krystallfragmenten ausfällt (Alaunmehl). Das Alaunmehl befreit man durch Waschen mit wenig Wasser von anhängenden Eisensalzen und löst es nachher wieder heiss, um in grossen Bottichen die Krystallkrusten zu erhalten, welche in den Handel geliefert werden.

Aus Thon kann der Alaun auf zwei Weisen gefertigt werden, entweder man zersetzt die kieselsaure Thonerde durch Erhitzen mit Schwefelsäure und verfährt mit der erhaltenen Lösung wie im vorigen Falle oder man prozedirt folgender Maassen; der lufttrockne Thon wird in dazu konstruirten Mühlen fein gemahlen, und unter Zusatz von wenig Wasser mit einer Quantität Pottasche zusammengeknetet, welche durch eine vorgängige Bestimmung des Thonerdegehaltes für immer festgesetzt wurde. Aus der Masse formt man flache, backsteinförmige Kuchen und glüht dieselben auf einem Flammheerde eine kurze Zeit hindurch hellroth. Der grösste Theil des Eisengehaltes wird dadurch in Oxyd übergeführt, wie schon an der Farbenveränderung der Kuchen wahrzunehmen ist. Durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wird das abermals gepulverte innige Gemenge von Thonerde- und Kalisilikat direkt alaunhaltig gemacht und zum Auslaugen mit Wasser vorbereitet. Die Verhältnisse von Pottasche und Schwefelsäure, welche man dem Thone zusetzt, sind bei dieser Art der Fabrikation genau, und der Veränderlichkeit der Zusammensetzung der Thone wegen, für jede Oertlichkeit besonders zu bestimmen; diess ist schon vom Standpunkte der Rentabilität des Unternehmens aus zu thun, auf der anderen Seite auch im Interesse des Produktes selbst, indem ein Ueberschuss von Schwefelsäure bei der Zersetzung angewendet, den Alaun immer eisenhaltiger macht und seine Reinigung erschwert. Das Krystallisationsverfahren ist dasselbe wie in den vorigen Fällen. Wir haben mit einem zwar eisenarmen, aber stark sandhaltigen Thone hiesiger Gegend nach der letzten Methode so gute Resultate erhalten, dass gegenwärtig an die Ausführung des Prozesses im Grossen gedacht wird.

Der Alaun ist ein farbloses Salz von saurer Beaktion, süsslich zusammenziehendem Geschmacke, krystallisirt gewöhnlich in Octaëdern mit 24 At. Wasser, bei Gegenwart von etwas überschüssiger Thonerde aber in Würfeln, letzteres geschieht auch leicht, wenn bei einer Temperatur von bloss 36–40° krystallisirt wird.

Der Alaun zeigt bei verschiedenen Temperaturen des Wassers sehr verschiedene Löslichkeitsverhältnisse in demselben, wie aus folgender Tabelle von *Poggiale* hervorgeht:

100 Theile Wasser lösen bei	0° =	3,29 Theile	krystallisirten	Alauns
" " " " "	10° =	9,52	" "	" "
" " " " "	30° =	22,00	" "	" "
" " " " "	60° =	31,00	" "	" "
" " " " "	70° =	90,00	" "	" "
" " " " "	100° =	357,00	" "	" "

Das entwässerte Salz geht nur sehr langsam in Lösung über, 100 Theile Wasser nehmen in der Siedhitze nur 74,53 Theile davon auf.

Das Beiwort „ustum“ führt in der Pharmazie wie in der Technik zwei verschiedene Bedeutungen, indem unter diesem „Brennen“ sowohl Austreibung von Kohlensäure (*Magnesia usta*) als von Wasser verstanden werden kann, für den Alaun kann dabei natürlich nur von Wasser-Austreibung die Rede sein. Erhitzt man den krystallisirten Alaun einige Zeit hindurch auf 100° C., so verliert er 10 At. oder 19% Wasser, bei 120° werden weitere 9 Aeq. abgegeben, durch weiteres Erhitzen auf 180° treten noch 4 Wasseratome aus, und ein auf 200° erwärmtes Präparat hat alles Wasser bis auf 1,8 Prozent abgegeben. Zur Entwässerung des Alauns wird er in unglasirte Thon- oder Porzellantöpfe gebracht und vorläufig gelinde erhitzt, bei 92° schmilzt er in seinem Krystallwasser und erstarrt, wenn er in diesem Zustande wieder erkältet wird, zu einer glasigen Masse, durch allmählig gesteigerte Temperatur fängt die zähe fadenziehende Flüssigkeit an, sich stark aufzublähen, und bleibt endlich nach Verlust alles Wassers als eine wieder fest gewordene sehr poröse, schneeweisse Masse im Gefässe stehen; gebrannter Alaun.

In neuerer Zeit existiren im Handel sehr grosse Mengen von Ammoniakalaun, welcher, wie aus dem Obigen erhellt, statt eines Kali-ein Ammoniaksalz in Doppelverbindung, erhält; für viele technische Zwecke ist derselbe vollkommen so brauchbar, als der Kalialaun, für officinelle dagegen nicht, insoferne er durch mässiges Erhitzen schon Ammoniakverlust erleidet, und bei höherer Temperatur reine Thonerde zurücklässt. Da auch der Kalialaun häufig kleine Antheile von Ammoniak enthält, macht die Pharm. auf dieses, als eine Verunreinigung aufmerksam; es ist auf folgende Weisse zu suchen.

Man löst ein Stückchen eines Alaunkrystalles in einem Reagirgläschen mittelst kochenden Wassers, und setzt unter fortgesetzter Erwärmung einige Tropfen Kalilauge zu; sehr geringe Quantitäten von Ammoniak werden noch durch den Geruch, oder durch die Bläuung

eines in die Mündung der Röhre gehaltenen rothen Lakmuspapieres wahrgenommen.

Fast aller käuflicher Alaun enthält wenigstens so kleine Portionen von Eisen, dass dieselben auf technische Prozesse noch nicht störend einwirken; man wird also in der grössten Mehrzahl der Fälle in einer concentrirten Alaunlösung durch Kaliumeisencyanür eine Bläuung von Eisencyanürcyanid erhalten.

Ambra grisea.

Grauer Amber, Ambra.

Dieser Stoff, obgleich nicht in die Pharmakopoe aufgenommen, verdient desshalb eine Erwähnung, weil derselbe noch häufig in Verbindung mit Moschus, mit Weingeist ausgezogen als Tinctura ambræ cum moscho angewendet wird.

Die Ambra wird theils auf dem Meere schwimmend an den Küsten von Ostindien, Afrika und Südamerika gefunden, zum Theil an Felsen anhängend, wird zuweilen jedoch auch im Inneren von Pottwallen — *Physeter macrocephalus* Shaw — *Ph. polycyphus* Quoy und *Ph. Trumpo Bonaterre* — gefunden, ohne dass mit Sicherheit angegeben werden kann, in welchen Theilen dieser Thiere sich dieser Stoff bildet und als was er zu betrachten sei. Daher rühren auch die oft sehr verschiedenen und von einander abweichenden Ansichten früherer Autoren. *Oken* hält die Ambra für ein durch Krankheit verändertes Gallenharz, während wieder andere, wie *Swediaur* und *Scoresby*, welche Ambrakugeln im Mastdarm der Thiere fanden, solche für eine bezoarähnliche Konkretion erklärten, und endlich wird die A. von Vielen für Harnsteine gehalten, wie auch die Ansicht, dass selbe ein dem Fettwachs ähnliches Produkt faulender Sepien sei, welches von dem Pottwall verschlungen werde und auf diese Weise in den Darmkanal gelange, manches für sich hat, indem oft Reste von Muschelschalen und Sepien in grösseren Stücken von A. gefunden werden.

Die A. kommt in allen Nuanzen von schwarz bis grau vor und bildet unregelmässige Stücke, die selten mehr als ein Pfund schwer sind, bald eine homogene Masse bildend, bald mit helleren Streifen oder Adern durchzogen. Die Consistenz ist wachsartig, der Geruch eigentümlich bisamartig, etwas gewürzhaft, während die Substanz fast geschmacklos ist; in der Wärme erweicht A. und schmilzt endlich zu einer ölartigen Flüssigkeit. Kalter Alkohol löst wenig davon auf, doch nimmt

derselbe den Geruch der A. an; in kochendem Alkohol löst sie sich fast ganz auf, scheidet jedoch nach dem Erkalten Harz und das sogenannte Ambrafett aus, welches Asbestartige, atlasglänzende Nadeln bildet. *Bouillon-Lagrange* fand in A.: Fettwachs 52,77, Harz 30,55, Benzoesäure 11,13, kohlige Materie 15,55. — *John* fand 85 per Cent. Ambrafett, aber bedeutend weniger Benzoesäure.

Als Ambra kommen viele Artefakte im Handel vor, die sich durch ihr Verhalten gegen Alkohol und durch grössere spezifische Schwere erkennen lassen, indem sie nicht wie ächte Ambra auf Wasser schwimmen.

Tinctura ambrae Pharm. Hamb. wird dargestellt durch dreitägige Digestion von Ambra (Serup. i) mit Spirit. sulfur. aether. (Unc. i) und Filtriren.

Tinct. ambr. c. moscho Pharm. Hass.: Ambra (ein Skrupel) wird bei gelinder Wärme geschmolzen, unter starkem Umschütteln mit Aetherweingeist ($2\frac{1}{2}$ Unze) gemischt, dann Bisam (ein Skrupel) zugesetzt, eine Woche digerirt, filtrirt und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Ammonia acetica liquida.

Nehmen wir an, um einen bestimmten Anhaltspunkt für die Verhältnisse, in denen die beiden Körper zur Erreichung der Neutralität gemischt werden müssen, es werde das später beschriebene officinelle Ammoniak zur Bereitung des Spiritus Mindereri verwendet, ebensowohl als die oben abgehandelte Essigsäure, so ergibt sich die Richtigkeit der Rechnung der Pharmakopoe aus folgenden Daten:

Das wasserfreie Ammoniak, NH^3 , tritt bekanntlich niemals als solches, mit den Säuren zu Salzen zusammen, sondern ist, im Gegensatze zu allen andern unorganischen Basen, genöthigt, für diesen Moment immer erst ein Wasseratom aufzunehmen, seine Formel verwandelt sich dadurch für den gebundenen Zustand in $\text{NH}^3 + \text{HO}$, oder wie man jetzt, der Analogie mit den übrigen Alkalien wegen, schreibt NH^4O ; sein Mischungsgewicht wird dadurch von 17 auf 26 erhöht.

Die angenommene Quantität des Ammoniak erhält bei dem vorgeschriebenen sp. Gew. von 0,96 gerade 1 Unze wasserfreien Ammoniaks, oder 1,53 Unzen der salzfähigen Basis; 26 Gewichtstheile der letztern verlangen 60 Gewichtstheile Essigsäure von der Formel $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3.\text{HO}$, welche

in der officinellen Säure zu 25 Prozent vertreten ist, mithin nach $26 : 60 = 1,53 : x$. $x = 3,5$.

Die drei und einhalb Unzen ersten Hydrats sind aber in der vierfachen Menge des Acidum acet. offic. enthalten, mithin müsste unser Ammoniak genau 14 Unzen derselben zur Sättigung verlangen, welche die Pharm. auch nahezu vorschreibt. Geringe Schwankungen in der Concentration beider Produkte werden immer stattfinden, wesshalb auch die Vorschrift einen gewissen Spielraum offen lässt, so dass sie nur als eine für den Arbeiter willkommene Andeutung betrachtet werden kann, welche ihm die ohngefähren Grenzen an die Hand gibt, in denen sich die Sättigung finden werde. Wenn man die Mischung in Glasgefässen vornimmt, so darf die Essigsäure nur in kleinen Abtheilungen zugesetzt werden, weil sich sonst eine sehr erhebliche Erhitzung der Flüssigkeit einstellt, nach jeder derselben wird also mit dem, in dem Gefässe stehenden Glasstabe, stark umgerührt und eine Pause zur theilweisen Abkühlung gemacht. Eine zu starke Erhitzung des Gemisches bringt nicht nur das Gefäss in Gefahr, sondern führt auch einen Verlust an Ammoniak herbei. Wenn die Flüssigkeit anfängt, weniger stark nach Ammoniak zu riechen, so wird die Säure nur noch in Portionen von wenigen Tropfen zugesetzt und nach dem Umrühren der Glasstab mit bereit gehaltenem rothem und blauem Lakuuspapier in Kontakt gebracht, das Papier darf nicht in die Flüssigkeit getaucht werden, weil bei noch vorwaltendem Ammoniak durch dessen Entweichen der rothe Streif sogleich an seiner ganzen Oberfläche gebläut wird, schon vorwaltende Säure aber das blaue Papier aus demselben Grunde der Verdampfung unbrauchbar macht. Wer nicht Geduld genug hat, gegen Ende der Operation oft kleine Portionen der Säure zuzusetzen, behalte lieber von Anfang einen kleinen Antheil des Ammoniak für den Fall der Uebersättigung zurück. Sehr zweckmässig ist es, das Saturationsgefäss während der ganzen Arbeit in kaltes Wasser zu stellen um die Abkühlungspausen abzukürzen.

Ist die Neutralität erreicht, so bedeckt man und lässt vollständig erkalten.

Das spezifische Gewicht ist, wenn die vorgeschriebene Wassermenge dasselbe nicht herbeiführt, durch Tasten zu suchen.

Wenn die officinellen Präparate verwendet wurden, so wird das Produkt hoffentlich keine von den in der Pharm. bezeichneten Verunreinigungen enthalten, bei Verwendung von käuflichen Ingredienzien könnte allerdings das Ammoniak Kupfer, die Essigsäure Blei, Kalk

oder Säuren mitgebracht haben, doch wäre die Benutzung von Präparaten unbekannter Concentration schon desswegen nicht zu rathen, weil die Arbeit durch vorgängige Bestimmung derselben zur Ermittlung des Sättigungsverhältnisses oder durch mühsames Tasten sehr verlängert würde.

Zur Ermittlung allfälliger Verunreinigungen dampft man einige Tropfen der Lösung auf dem blanken Platinbleche ein; dasselbe darf nach stärkerem Erhitzen nicht die geringste Trübung darbieten. Wird eine solche beobachtet, so ist nun auf die einzelnen hier möglichen Substanzen zu reagiren.

Kalk wird durch den weissen mit oxalsaurem Ammoniak entstehenden Niederschlag angezeigt.

Schwefelsäure durch einen ähnlichen mit Chlorbaryum, doch ist dieser auf seine Löslichkeit in Salzsäure zu prüfen; Chlor durch die käsigen Flocken, welche der Silbersalpeter bedingt, indess darf hiebei nicht der geringste Ammoniaküberschuss zugegen sein.

Blei könnte nur in dem Falle vorhanden sein, wo die Essigsäure vorwaltete, denn bei vollkommener Sättigung wäre es durch Ammoniak gefällt worden; Schwefelwasserstoff zeigt seine Gegenwart durch Bräunung an, chromsaures Kali durch einen gelben Niederschlag.

Kupfer wäre schon auf dem Platinbleche durch einen bläulichen, bei gesteigerter Hitze sich schwärzenden Rückstand erkannt worden.

Das neutrale essigsaure Ammoniak ist, genau genommen, nur im gelösten Zustande bekannt, indem selbst bei dem sorgfältigsten Verdunsten etwas Ammoniak verloren geht, die dadurch erhaltenen Krystalle saure Reaktion bekommen und dadurch zu dem zweifach essigsauren Salze hinneigen. Letzteres ist auch auf trockenem Wege herzustellen; man sublimirt ein inniges Gemenge von essigsaurem Kalk und Salmiak zu gleichen Gewichten; unter Bildung von Chlorkalium schlägt sich eine krystallinische Masse des sauren essigsauren Ammoniaks an kälteren Theilen des Apparates an, während die Hälfte der flüchtigen Basis gasförmig entweicht.

Das officinelle Salz kann auch durch Neutralisation des kohlensauren Ammoniaks mit Essigsäure dargestellt werden; concentrirte Lösungen des essigsauren Ammoniaks besitzen einen stechend salzigen Geschmack, welcher begreiflich durch Verdünnung mit der angegebenen Wassermenge soviel an Intensität verliert, dass ihn die Pharmacopoe als einen mildsalzigen bezeichnen kann.

Ammonia carbonica.

Die Gewichtsverhältnisse von Kreide und Salmiak, welche die Pharm. zur Darstellung des kohlensauren Ammoniaks vorschreibt, sind die gewöhnlich angenommenen, häufig wird jedoch auch das doppelte Gewicht an Kreide angewendet. An die Stelle des Salmiak kann auch schwefelsaures Ammoniak gesetzt werden.

Ehe wir den Prozess der Bereitung des Körpers näher untersuchen, ist es der Verständigung über denselben wegen nöthig, einige Bemerkungen über die kohlensauren Salze dieser Basis voranzuschicken. Von Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure sind vier genauer bekannt, in denen sich die Atome der Basis zu denen der Säure verhalten, wie 1:1, 1:1 $\frac{1}{4}$, 1:1 $\frac{1}{2}$ und 1:2; wir unterscheiden also ein einfach-, fünftiertel-, anderthalb- und doppeltkohlensaures Ammoniak. Alle diese Verbindungen gehen in aufsteigender Linie des Kohlensäuregehaltes leicht und freiwillig in einander über, so dass man in den meisten Präparaten ein Gemenge aller vier Salze vor sich hat; es waltet hier nämlich durch die Flüchtigkeit des Ammoniaks das eigenthümliche Verhältniss ob, dass die Salze nicht durch Aufnahme neuer Säure sondern durch Verlust von Basis endlich einen immer grösseren Säuregehalt erlangen.

Durch direkte Vereinigung von 1 Vol. Kohlensäuregas mit 2 Vol. Ammoniakgas erhält man das einfach kohlensaure Salz, dasselbe ist, wie die Karbonate der Alkalien überhaupt, stark alkalisch, verbreitet starken Ammoniakgeruch und geht allmählig in die nächsthöher gesäuerte Verbindung über; umgekehrt kann aus der 1 $\frac{1}{2}$ kohlensauren Verbindung durch sehr vorsichtiges Erhitzen der Ueberschuss an Kohlensäure ausgetrieben und die einfach kohlensaure daraus erhalten werden.

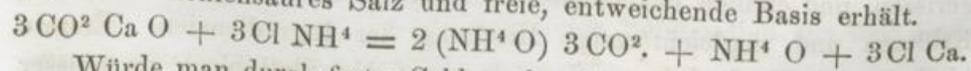
Auch die Lösungen der niederen Verbindungen riechen fortwährend ammoniakalisch, diejenige der doppelt kohlensauren dagegen verliert leicht Kohlensäure und wird aus diesem Grunde alkalisch, doch können sie bis zu gewissem Grade durch Wasser von einander getrennt werden, indem das doppelt gesäuerte Salz z. B. schwerer löslich ist als das anderthalbfache.

Im reinen Zustande verflüchtigen sich alle schon bei gelindem Erhitzen ohne Rückstand.

Das kohlensaure Ammoniak wurde früher ausschliesslich durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper gewonnen, da man dazu Hirschhorn, Knochen etc. verwendete, bekam das Pro-

dukt den Namen: Sal cornu cervi; begreiflicher Weise war dieses Salz sehr mit anderweitigen theerartigen Produkten verunreinigt, dasselbe liess sich aber, durch abermalige Sublimation mit der $1\frac{1}{2}$ bis 2fachen Gewichtsmenge Thierkohle von den empyreumatischen Stoffen befreien. Es wird übrigens noch heutzutage zur fabrikmässigen Darstellung des Salzes dieser Weg eingeschlagen, doch ist das so gewonnene geneigt, sich später an der Luft durch Verharzung seines kleinen Brandölgehaltes gelb zu färben.

Es ist für diese Arbeit sehr wichtig, schon behufs des scharfen Trocknens beider Materialien, Kreide und Salmiak in fein gepulvertem Zustande zu haben, für die Kreide hat dies keine Schwierigkeiten, um so mehr dagegen für den Salmiak. Die faserige Textur des Salmiak erlaubt nur das Ablösen von Aggregaten solcher Fasern, die dünn fast so biegsam sind wie Hornspähne. Die Arbeit wird wesentlich erleichtert, wenn man zuerst mit dem Hammer so zertheilt, dass die der Höhe des Salmiakstücks entsprechenden Fasern in 2—3 Längstheile zerfallen. Am zweckmässigsten sind dann hiebei Porzellan- oder Marmormörser, welche keine Verunreinigung des Salzes durch Metalle bedingen, man hält sie während der Arbeit möglichst bedeckt, weil Salmiakstaub den Arbeiter stark belästigt, indem er heftiges und anhaltendes Niesen erregt. Die beiden erhaltenen Pulver werden anhaltend bei $100-120^\circ$ unter häufiger Erneuerung der Oberfläche getrocknet, und wenn sie sich als von anhängendem Wasser befreit erachten lassen, aufs innigste gemengt und das Gemenge in die Retorte eingefüllt. Wenn die Vorlage angelegt ist, fängt man an, langsam zu erhitzen, indem man eine möglichst gleichförmige Steigerung der Temperatur zu bewerkstelligen sucht. Die Vorlage wird am besten ganz einfach an den Retortenhals gesteckt, ohne weitere Verbindung mit demselben, es ist dann nur darauf zu achten, dass das Kühlwasser nicht hoch genug reiche, um in ihren Hals zu fließen. Durch die Einwirkung von kohlensaurem Kalk auf Chlorammonium sollte nämlich neben dem sublimirenden Körper eigentlich kein Gas auftreten, ein Drittheil des vorhandenen Ammoniak tritt aber nicht in die kohlensaure Verbindung ein, sondern entwickelt sich gasförmig, so dass man durch diesen Prozess immer anderthalb kohlensaures Salz und freie, entweichende Basis erhält.



Würde man durch festen Schluss den Austritt des Gases verhindern, so wäre ein Bersten des Apparates unvermeidlich; eine kleine Oeffnung durch ein Röhrchen im Tubulus der Vorlage ist ebenfalls unsicher, da

sich dasselbe leicht durch darin verdichtete Salzdämpfe verstopft und gefährdet, und so ist es um so rathsamer die Vorlage bloss anzulegen, als auch der kleine Vortheil, der durch Auffangen des Gases erwachsen würde, ohnehin nicht zu erreichen ist, gute Abkühlung aber vor Verlust an sublimirendem Salze sichert. Sehr unangenehm ist, wenn sich, besonders im Anfange der Operation, das vordere Ende des Retortenhalses durch Erstarrung des Uebergehenden zu verstopfen droht; man muss in diesem Falle durch mechanische Mittel oder durch darunter hin und her bewegte glühende Kohlen den Kanal wieder frei zu machen suchen.

Im Verlaufe des Prozesses muss die Temperatur ziemlich hoch gesteigert werden und gegen Ende desselben dunkle Rothgluth erreichen, es ist daher nach *Wittstein's* Rath gut, mit beschlagenen Retorten über freiem Feuer zu arbeiten; doch kann man den grössten Theil des Produktes auch aus dem nach und nach stark erhitzten Sandbade erhalten.

Es soll so lange mit Erhitzen fortgefahren werden, als sich noch ammoniakalische Dämpfe entwickeln, doch darf man sich hiebei weder auf den Geruchssinn noch auf die gewöhnlichen Reagentien verlassen, weil auch das gewonnene Salz beständig Ammoniak verliert, sondern muss eben die Oeffnung des Retortenhalses von Zeit zu Zeit beobachten und die Unterbrechung eintreten lassen, wenn aus derselben nichts mehr hervortritt.

Die Vorlage muss meist zur Gewinnung des Inhaltes zertrümmert werden, deshalb verwendet man dieselbe mit dem eingeschlossenen Salze wenn sie auf das erste Mal nicht gefüllt wurde bei einer zweiten Darstellung. Man erhält also, wie oben bemerkt, durch das beschriebene Verfahren anderthalb kohlen-saures Ammoniak als weisse lockere Salzmasse von ammoniakalischem Geruche und stark alkalischer Reaktion. Dasselbe verwittert an der Luft indem es sich oberflächlich in pulveriges doppelt kohlen-saures Salz umwandelt, welche Veränderung beständig nach Innen fortschreitet.

Das selbst bereitete Präparat kann keine andere Verunreinigungen enthalten, als Chlorkalcium und kohlen-sauren Kalk, mechanisch mit übergerissen, und endlich unzersetzten Salmiak, durch anfänglich zu rasches Erhitzen und ungleichförmige Mischung der Ingredienzien. Erstere bleiben nach Verflüchtigung des Salzes auf dem Platinblech als weisser Rückstand, der davon in Wasser lösliche Theil giebt als Chlorkalcium einen weissen Niederschlag mit einem Tropfen Silbersalpeter.

In ganz flüchtigem Präparate findet man den Salmiakgehalt durch Zusatz von Silbersalz in die vorher mit Salpetersäure im Ueberschuss versetzte wässerige Lösung.

Käufliches flüchtiges Laugensalz enthält oft noch Blei von den zur Condensation verwendeten Gefässen; die salpetersaure Lösung desselben wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt, durch Schwefelsäure weiss gefällt.

Endlich kommt Schwefelsäure im Handelsprodukte vor; man findet sie in der angesäuerten wässerigen Lösung nach Austreibung aller Kohlensäure in der Wärme durch Chlorbaryum.

Ammonia carbonica liquida.

Das Vorige in fünf Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Ammonia carbonica pyro-oleosa.

Dieser Körper unterscheidet sich von dem vorhin abgehandelten kohlen-sauren Ammoniak bloss durch den Gehalt an Produkten der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Er wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Hirschgeweihen etc. gewonnen (*Sal cornu cervi*) und enthielt somit die Substanzen, welche das organische Grundgewebe derselben, der Knorpel, in der Hitze lieferte. Zur Reinigung wurde er ein zweites Mal unter Zusatz von thierischer Kohle sublimirt, welche die Bestimmung hatte, einen Theil der *Empyreumatica* zurückzuhalten.

Ammonia carbonica pyro-oleosa liquida.

Das Vorige in fünf Gewichtstheilen Wasser gelöst.

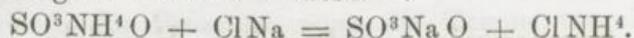
Ammonia hydrochlorica cruda.

Der Salmiak ist das am längsten bekannte Ammoniaksalz; er wurde früher grösstentheils aus dem Oriente nach Europa gebracht, und soll seinen Namen, *Sal ammoniacum*, von seiner Bereitungsstätte in der Nähe eines Ammontempels haben.

Im Oriente wird er heute noch durch Sublimation aus dem Russe des verbrennenden Kameelmistes gewonnen.

Bei uns wird das durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen erhaltene kohlen-saure Ammoniak in zwei von

einander abweichenden Weisen auf Salmiak bearbeitet. Das einfachere Verfahren besteht darin, das Hirschhornsalz direkt mit Chlorkalcium oder roher Salzsäure zu behandeln, wodurch sogleich Chlorammonium entweder neben kohlensaurem Kalk oder unter Entwicklung von gasförmiger Kohlensäure erzielt wird. Ein reineres Produkt liefert die etwas umständlichere Prozedur, wonach man das kohlensaure Ammoniak zuerst mittelst Gyps oder Eisenvitriol durch doppelten Austausch in schwefelsaures Salz umwandelt. Das trockene schwefelsaure Ammoniak wird unter vollständigem Luftzutritt gelinde zur Austreibung und Verbrennung organischer Gemengtheile erhitzt und nachträglich in innigem Gemenge mit Kochsalz sublimirt.



Schwefelsaures Natron bleibt hiebei im Rückstande, während Salmiak sich verflüchtigt.

Aller im Handel vorkommende Salmiak der von der Pharm. angenommenen Form ist wenigstens einer Sublimation unterworfen worden und kann somit nur Verunreinigungen enthalten, welche sich in Dampfform überführen lassen. Nichts destoweniger sind die im Handel existirenden Salmiakbrode häufig, wenigstens oberflächlich gelb und selbst braun gefärbt, die Färbung erstreckt sich indess meist nicht mehr als 2—3 Linien in die Tiefe. Die Form des sublimirten Salzes ist übrigens noch verschieden nach der Temperatur, die bei seiner Darstellung angewendet wurde; bei möglichst gelinder Wärme resultirt ein trockenes Krystallpulver (Salmiakblumen), in höheren Hitzegraden dagegen die faserigen kompakten Massen, die so häufig bei sublimirten Präparaten wie bei Calomel etc. vorkommen. Die gelbe oder braune Färbung der letzteren rührt zum Theil von organischen (empyreumatischen) Stoffen, oder aber von etwas Eisen her, das sich von den Sublimationsgefäßen ihrer Oberfläche beigemischt hat, beide sind durch abermalige Sublimation bei möglichst gelinder Wärme oder durch den im folgenden Artikel beschriebenen Krystallisationsprozess zu entfernen.

Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt der Salmiak in Oktaedern oder Würfeln, verdünnte Lösung hinterlässt ihn nach dem freiwilligen Verdunsten in eigenthümlichen tannenartig-dendritischen Massen, welche man auch häufig in vertrockneten mikroskopischen Objekten zu sehen bekommt. Das Salz ist neutral, von sehr scharfem Geschmacke, geruchlos, löst sich unter starker Erkältung in 2,7 kalten Wassers, schwerer in Alkohol. In der Hitze verflüchtigt er sich ohne zu schmelzen unter Verbreitung zum Husten und Niesen reizender

Dämpfe. Eigenthümlich ist die Neigung des Salmiaks mit vielen andern Chloriden Doppelsalze zu bilden; dieselbe befähigt ihn zu manchen wissenschaftlichen und technischen Verwendungen, wie z. B. im Platin-, Eisen- und Zinksalmiak.

Ammonia hydrochlorica depurata.

Die Pharmakopoe schreibt die Reinigung des Salmiaks nur für den Fall vor, dass das käufliche Salz nicht schon vollkommen rein sei; wenn dasselbe auch oberflächlich weiss ist, so würde jedenfalls durch einen ferneren Reinigungsprozess nur wenig erzielt, man kann also der Prozedur folgende Prüfungen vorausschicken.

Man erhitze eine Probe auf dem Platinbleche und beobachte, ob auf dessen Oberfläche eine Trübung zurückbleibe, sie würde Kalk oder Natron andeuten; das Resultat wird in den meisten Fällen negativ oder so geringfügig ausfallen, dass davon abgesehen werden muss.

Man löst eine zweite Portion in destillirtem Wasser, versetzt mit einem kleinen Ammoniaküberschusse und überlässt einige Zeit der Ruhe. Gelbe Flöckchen, die sich allmähig absetzen, zeigen einen geringen Eisengehalt an.

Die Pharm. spricht von einem möglichen Bromgehalte, derselbe könnte nur daher rühren, dass zur Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks chlormagnesiahaltige Salzsoolen, welche häufig etwas Brom führen, verwendet wurden. Zur Aufsuchung von Brom macht man sich in einem Reagirglase eine concentrirte Salmiaklösung, versetzt mit einigen Tropfen Chlorwasser und übergiesst mit Aether. Die Oeffnung des Glases wird nun mit dem Finger verschlossen und das Ganze einige Male stark geschüttelt, der allmähig sich wieder an der Oberfläche sammelnde Aether hat bei Gegenwart von Brom eine mehr oder weniger gesättigt gelbe Farbe angenommen.

Ueber die Manipulation der Zerkleinerung des Salzes wurde unter Ammonium carbonicum gesprochen, das übrige Verfahren bedarf keiner Erläuterung.

Ammonia phosphorica.

Zur Sättigung von vier Unzen officineller Phosphorsäure werden etwa vier Unzen und zwei Drachmen officinellen Ammoniaks nöthig sein, wie aus folgender Rechnung hervorgeht.

Da die Phosphorsäure 22,5 Prozent wasserfreier Säure enthält, so sind in den zu verwendenden 4 Unzen nach

$100 : 22,5 = 4 : x$. $x = 0,9$ Unzen
wasserfreie Säure zur Verfügung.

71,8 Gewichtstheile dieser Säure verlangen 37 Gewichtstheile wasserfreien Ammoniaks zur Sättigung, mithin die 0,9 welche hier gegeben sind

$$71,8 : 34 = 0,9 : x$$

$x = 0,426$
wasserfreien Ammoniaks; diese Quantität des letztern ist in der 10fachen Menge des vorgeschriebenen wässrigen Salmiakgeistes, also in 4,26 Unzen oder ungefähr der oben angeführten Quantität enthalten.

Durch Sättigung der dreibasischen Phosphorsäure mit einem Alkali werden fast nie alle drei At. der Basis durch denselben Körper vertreten; sind zwei verschiedene Basen zugleich gegeben, so werden meist zwei Atome der einen und eines der andern zur Neutralisation der Säure verwendet. Ist nur eine Basis vorhanden, so werden doch nur 2 Aeq. derselben aufgenommen und das dritte durch 1 Atom Wasser ersetzt.

So auch im vorliegenden Falle, selbst durch Anwendung von überschüssigem Ammoniak erhalten wir ein Salz von der Formel $\text{PO}^5_2(\text{NH}^4\text{O}) + \text{HO}$.

Dieser Körper krystallisirt in grossen, wasserhellen, 2- und 1-gliedrigen Krystallen, welche ursprünglich alkalisch reagiren, sie verlieren aber an der Luft gleichzeitig Krystallwasser und Ammoniak, so dass sie schliesslich in ein schwach sauer reagirendes Salz übergehen.

Die Krystalle lösen sich in 4 Theilen kaltem, noch leichter in heissem Wasser auf.

Durch Erhitzen schmelzen sie erst in Krystallwasser, später bläht sich die vorerst wieder trocken gewordene und dann in feurigen Fluss gerathene Masse durch entweichendes Ammoniak auf und hinterlässt nach dessen vollständiger Austreibung Phosphorsäurehydrat.

Ammonia pura liquida.

Der Apparat, den man zur Ammoniakbereitung nöthig hat, stimmt wie schon aus der Beschreibung der Pharm. zu ersehen ist, vollkommen mit demjenigen überein, welcher zur Darstellung der reinen Salzsäure angewendet wird und p. 30 besprochen wurde, wesshalb wir auf das dort Gesagte verweisen. Auch die Absorptionsverhältnisse der beiden Gase durch Wasser und die dadurch bedingten Kautelen sind analog, nur hat man für das Ammoniakgas, von welchem sich 670 Volumina

in einem Volumen Wasser lösen, die Vorsicht, des leichten Zurücksteigens der Flüssigkeit wegen, noch zu steigern. Als Destillationsgefäß kann man eine gläserne Retorte, bequemer aber einen Kolben, wie bei der Salzsäure anwenden; Glasgefäße sind aber in soferne immerhin misslich, als der Inhalt gegen Ende des Processes zu einem Kuchen zusammenbackt, welcher sehr leicht dem Boden und den Wänden innig anhaftet und dadurch ihr Zerspringen herbeiführt. Man hatte deshalb sonst in den Laboratorien zur Ammoniakbereitung häufig thönerne Kolben mit weitem Halse, auf welche ein mit Abzugsrohr versehener Helm festgekittet wurde; dieselben bieten durch ihre weite Oeffnung auch noch den Vortheil dar, dass man Kalk und Salmiak in ihnen selbst innig mischen kann, wodurch vielem Verluste an Gas vorgebeugt wird.

Man löscht den Kalk in einer Schüssel von Steingut durch allmähigen, in Abtheilungen erfolgenden Zusatz der vorgeschriebenen Wassermenge und lässt ihn in dem bedeckten Gefäße erkalten. Es ist nöthig, ihn während der dazu erforderlichen Zeit etwas von der Luft abzuschliessen, damit das Produkt nicht durch angezogene Kohlensäure mit kohlensaurem Ammoniak verunreinigt werde. Nach dem Erkalten soll er in dem Destillationsgefäße mit dem Salmiak innig gemischt werden, bei gewöhnlichen, selbst tubulirten Retorten ist daran gar nicht zu denken, indem man eine innige Mischung weder mit Stäben noch durch Umschütteln erreichen kann, die einzige Möglichkeit wäre, den gelöschten Kalk mit den übrigen 2 Pfunden Wasser zu einem Brei zuerst anzurühren und diesen dann auf den schon eingefüllten Salmiak gegossen, damit umzuschütteln bis der ganze Boden gleichförmig benetzt gefunden wird. Vorherige Mischung des pulverigen Kalkhydrates mit dem Salze und Einfüllung des Gemisches in das Destillationsgefäß führt zu ziemlich bedeutendem Verluste, wie man an dem sogleich aufsteigenden erstickenden Geruche wahrnehmen kann. Doch ist dieser Weg dessenungeachtet wenigstens bei Kolben, wo man sehr rasch einfüllen kann, vielleicht noch der vorzuziehende.

Für die Wahl der Waschflasche sowohl, als diejenige des Aufanggefäßes erinnere man sich, dass das Wasser während der Sättigung mit Ammoniakgas bedeutend an Volum zunimmt, so dass aus je 6 Raumtheilen Wasser 10 Raumtheile Salmiakgeist hervorgehen, es ist deshalb die Andeutung der Vorschrift geräumige Gefäße anzuwenden wohl nicht ohne Absicht gegeben. Die weitere Andeutung

dagegen, den Apparat im Fall der Noth mit Kitt dicht zu machen, macht uns einen unangenehmen Eindruck; alles Schmieren und Nachhelfen an fungirenden Apparaten lässt sich durch etwas sorgfältige Konstruktion derselben sehr leicht vermeiden und ist um so verwerflicher, als dem Mangel in den meisten Fällen dadurch nur schlecht und vorübergehend abgeholfen wird; bei gesteigerter Wärme fließen Klebwachs und andere dergleichen Hilfsmittel ab, Kitte lösen sich von den Fugen, wo sie gerade am meisten anschliessen sollten, ab, und man ist endlich doch genöthigt, die Sache gehen zu lassen wie sie eben geht; kurz, wir sind der Ansicht, dass im Laboratorium zu $\frac{9}{10}$ zu viel verschmiert und geklebt wird als nöthig wäre, wenn man sich bei Anfertigung des Apparates die kleine Mühe geben wollte, ihn vor der Thätigkeit auf seine Dichtigkeit zu prüfen. Im vorliegenden Falle hat man den Apparat nur gänzlich zusammenzustellen, mit Ausschluss des Kolbens oder der Retorte und in das für diese bestimmte Röhrende mittelst eines schwachen Hauches ein wenig Luft einzublasen; schlagen die Luftblasen in der Wasch- und Auffangflasche zu gleicher Zeit beim geringsten Stosse in die Höhe, so kann man sich auf die Vorrichtung verlassen und hat nun noch einen einzigen Verschluss zu reguliren, der sich wohl dicht erhalten lassen wird; steigen dagegen in der Waschflasche Blasen auf und wird dadurch in der Zuleitungsflasche das Wasser bloß etwas niedergedrückt, so kann man ebenso sicher sein, dass man viel Verlust erleidet und durch Kitt nur nothdürftig abhilft; findet man doch oft in diesen Fällen lange Zeit die Stelle nicht, wo man ihn anzubringen hat.

Gegen Ende der Operation, die nicht unterbrochen werden kann, ist das Ganze wohl zu überwachen.

Für das spez. Gewicht des Ammoniaks vergl. die Tabelle über seinen Gehalt bei verschiedenen Eigenschweren am Schlusse des Buches.

Das selbstbereitete Ammoniak kann weder Kalk noch Metalle, noch endlich Chlor enthalten, dagegen kann es brenzlichen Geruch und Kohlensäure führen. Ersterer rührt von einem Gehalt des Salmiaks an empyreumatischen Stoffen her; er wird häufig selbst durch den Ammoniakgeruch nicht verdeckt. Sollte man aber darüber im Zweifel sein, so ist eine Portion des Produktes mit Salzsäure zu neutralisiren und in der dadurch geruchlos gewordenen Flüssigkeit das Empyreuma festzustellen; dasselbe wird übrigens meist auch durch eine schwach gelbliche Färbung angedeutet.

Vorhandene Kohlensäure, welche man beim Uebersättigen des Ammoniaks mit Salzsäure als Gasbläschen aufsteigen sieht, (doch darf man sich dabei durch Dampfbläschen nicht täuschen lassen, da sich das Gemisch erwärmt), rührt von Kohlensäuregehalt des Kalkes her; ihr grösster Antheil wird im Inhalte der Waschflasche zu suchen sein. Käufliches Ammoniak ist auf Verunreinigungen durch Kalk und Metalle, durch Eindampfen auf dem Platinbleche zu untersuchen.

Das reine Ammoniak ist eine wasserhelle Flüssigkeit von scharfem Geruche, gefriert in concentrirtem Zustande bei -40° zu einer krystallinischen, fast geruchlosen Masse, es verliert an der Luft fortwährend Ammoniakgas, bei längerem Kochen seinen ganzen Gehalt. Aus seinen Salzen wird es durch stärkere Basen wie Kali, Natron, Kalk etc. vollständig ausgetrieben; alle sind, wenn die Säure auch verdampfbar ist, ohne Rückstand zu verflüchtigen, wesshalb es sich von allen anderen anorganischen Körpern auf trockenem Wege leicht und vollständig trennen lässt.

Ammonia succinica liquida.

Eine Verbindung von Bernsteinsäure und Ammoniak lässt sich nur in gelöstem Zustande neutral erhalten; jedes Verdunsten des Lösungsmittels, selbst wenn es ohne alle Temperaturerhöhung im luftleeren Raume oder über Kalk oder Schwefelsäure geschieht, führt einen Verlust an Ammoniak mit sich, so dass man ein saures Salz krystallisirt erhält. Die Krystalle des letzteren sind farblose, durchsichtige lange Säulen von scharf salzigem und bitterm Geschmacke. Sie sind leicht in Wasser und Weingeist löslich, die Lösungen röthen Lakmus.

Das neutrale Salz findet in reinem Zustande Anwendung in der analytischen Chemie; zur Trennung von Mangan und Eisen wird letzteres durch Kochen mit Salpetersäure in Oxydsalz übergeführt und durch Zusatz von bernsteinsaurem Ammoniak gefällt, das Mangan bleibt vollständig in Lösung.

Wir haben hier das mit empyreumatischen Stoffen verunreinigte Salz vor uns, welches ausschliesslich in der Medizin als diaphoretisches Mittel, wie die Ammoniakalien überhaupt, angewendet wird.

Amygdalae amarae.**Bittere Mandeln.****Amygdalae dulces.****Süsse Mandeln.**

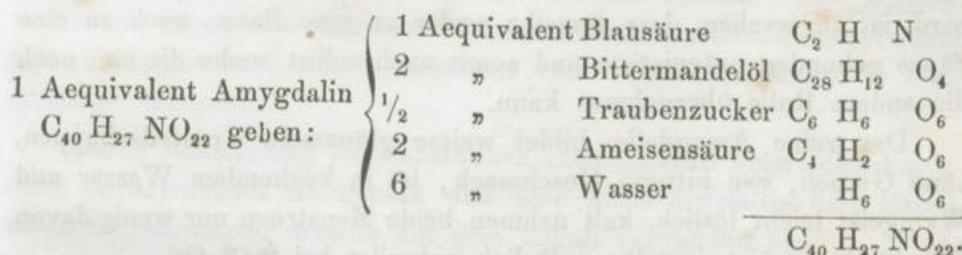
Der Mandelbaum stammt aus der Barbarei und Syrien, doch ist er auch im Süden Europa's akklimatisirt; noch an der Bergstrasse und zum Theil in der bayerischen Rheinpfalz gedeiht derselbe. Es sind Varietäten eines und desselben Baumes, nämlich des *Amygdalus communis* L., welche die bitteren und die süssen Mandeln liefern, und sind weder an den Bäumen, noch an den Früchten äusserliche Merkmale zu unterscheiden, welche diese beiden Varietäten kenntlich machen; *Nees von Esenbeck* gibt sogar an, zuweilen süsse und bittere Mandeln an einem Baume gefunden zu haben.

Die Mandeln sind entweder von einer harten, braungelben mit Poren versehenen Schale, welche noch einen lederartigen, zottigen, grünlich gefärbten Ueberzug besitzt, umgeben, oder auch in einer zerbrechlichen, dünnen Schale enthalten; diese letzteren führen den Namen: Krachmandeln oder Jordansmandeln, und kommen meist mit der Schale versehen in den Handel, während dies bei den hartschaligen nicht der Fall ist. Der Kern selbst besteht aus zwei leicht trennbaren Kotyledonen, welche noch von einem häutigen, zimmtfarbenen, mit einer bitteren Substanz bestaubten Ueberzug umgeben sind.

Von den süssen Mandeln sind die gesuchtesten die Valencia Mandeln, welche aus Spanien bezogen werden, dann die aus Süd-Frankreich stammenden Provençer-Mandeln, welche etwas kleiner und dicker, als die vorigen sind. Ferner kommen noch grosse Quantitäten von Mandeln aus Italien, wie die kleinen und dicken Puglia-Mandeln, und ebenso aus Portugal und Marokko. Die Krachmandeln kommen meist von Malaga und sind besonders in England sehr geschätzt. Die süssen Mandeln wurden von *Boullay* untersucht und enthalten: Fettes Oel 54,0; Essigsäure 0,5; Emulsin 24,0; Hüllen 5,0; Zucker 6,0; Gummi 3,0; Faser 4,0 und Wasser 3,5. Das Emulsin ist ein eigenthümlicher, Ferment ähnlicher Stoff, der den Proteinkörpern zugezählt wird, und nach *Bull* aus $10 (C_9 H_9 NO_6) + S$ besteht.

Von den bitteren Mandeln unterscheidet man vorzüglich 2 Handelssorten und zwar: 1) Bittere M. aus der Barberei, welche die gewöhnlich vorkommenden, und 2) Bittere M. aus der Pro-

vençe, welche grösser als die vorigen sind; dann kommen noch welche aus Sizilien. Ausser dem beim Kauen sich entwickelnden bitteren Geschmack, und dem Gehalt an Amygdalin unterscheiden sich diese Mandeln nicht vor den süssen. Die Untersuchung *Vogel's* ergab: Fettes Oel 28,0; Gummi 3,0; Emulsin 30,0; Zucker 6,5; Hüllen 8,5; Fasern 5,0; Verlust 19,0, welcher grösstentheils in, beim Pressen in dem Rückstand bleibenden, fetten Oel besteht. Das Amygdalin, welches sich je nach der Güte der bitteren Mandeln zu 1—2 per Cent in denselben findet, wurde von *Robiquet & Boutron-Charlard* entdeckt und bekam von diesen die Formel $C_{40}NH_{27}O_{22}$. Dieser Stoff wird durch das Emulsin unter Hinzutritt von Wasser in ätherisches Bittermandelöl Trauben-Zucker (Glucose), Blausäure, Ameisensäure und Wasser verwandelt und zwar nach folgender von *Liebig* und *Wöhler* gegebenen Formel:



Auch kann angenommen werden, dass das Amygdalin zuerst in Blausäure, Bittermandelöl und eine N freie Verbindung übergehe, und die letztere bei fortschreitender Zersetzung in Zucker, Ameisensäure und Wasser zerfalle.

Es ist nur noch zu bemerken, dass zum arzneilichen Gebrauch schöne, nach dem Abschaben der häutigen Umhüllung weiss aussehende, Mandeln genommen werden dürfen, und dass durchscheinende, ranzig riechende und zerbrochene zu verwerfen sind. Trockene Aufbewahrung ist deshalb zu empfehlen, weil sie sonst ranzig oder von Insekten zerfressen werden.

Amygdalina.

Das Amygdalin ist ein zwar krystallisirbarer, aber völlig indifferent Körper, dessen chemische Verhältnisse durch *Liebig* und *Wöhler* zuerst genauer erforscht wurden.

Die Pharmakopoe hat daher auch die von diesen Autoren gegebene Darstellung gewählt und so vollständig ausgeführt, dass wenig mehr darüber zu bemerken bleibt.

Die vereinigten Weingeistextrakte der Mandelkleie überlässt man zweckmässig längere Zeit der Ruhe als zum blossen Erkalten nothwendig ist, um die Abscheidung des fetten Oeles möglichst vollständig werden zu lassen; den Weingeist destillirt man nach Entfernung desselben aus dem Wasserbade bis auf $\frac{1}{6}$ ab.

Eine kleine Abweichung der Vorschrift von dem Verfahren der Autoren besteht darin, dass dieselben die eingeengte Flüssigkeit schon mit dem halben Volumen Aether versetzen, um die Abscheidung der Krystalle zu befördern und die letzten Antheile von fettem Oel in Lösung zu erhalten. Doch müssen auch die so erhaltenen Krystalle, da die ganze Masse breiig erstarrt, nachher noch mit Aether behandelt werden.

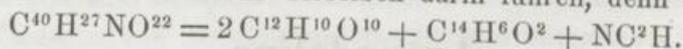
Schon aus dem Umstande, dass der Körper durch Ausziehen mit einem gänzlich indifferenten Lösungsmittel wie Alkohol, rein erhalten wird, ist zu ersehen, dass derselbe weder an eine Basis, noch an eine Säure gebunden präexistirte und somit auch selbst weder die eine noch die andere Rolle übernehmen kann.

Das reine Amygdalin bildet weisse glänzende Krystallschuppen, ohne Geruch, von bitterm Geschmack, ist in kochendem Wasser und Weingeist leicht löslich, kalt nehmen beide Menstruen nur wenig davon auf; in Aether ist dasselbe unlöslich, schmilzt bei 200° C.

Aus gesättigter wässriger Lösung schießt der Körper in durchsichtigen Prismen an, welche 6 Atome Krystallwasser enthalten, durch Metallsalze wird er daraus nicht gefällt.

In Berührung mit stickstoffhaltigen Körpern, die dabei als Fermente wirken, wird das Amygdalin einem eigenthümlichen Spaltungsprozesse überliefert, als dessen Endprodukte Zucker, Bittermandelöl und Blausäure auftreten; häufig beobachtet man noch durch sekundäre Zersetzung der Letzteren die Bildung von Ameisensäure.

Das Zerfallen der Substanz in die erwähnten drei Präparate könnte zur Annahme der Präexistenz derselben darin führen, denn



Doch weichen die Ansichten in dieser Beziehung um so mehr von einander ab, als durch den Mangel einer bestimmt charakterisirbaren Verbindung des Körpers der Phantasie jedes Untersuchers für die Gruppierung der Elemente ziemlich freier Spielraum gelassen ist. Für unsern Zweck ist hier nur noch wichtig anzuführen, dass nach *Liebig's* Untersuchung 17 Gran Amygdalin durch diesen Zersetzungsprozess 1 Gran wasserfreier Blausäure liefern.

Das Ferment, welches die Spaltung am leichtesten einleitet, ist neben dem Amygdalin in den Mandeln selbst enthalten, ein Derivat der Eiweisskörper, das Emulsin; die gleichzeitige Entwicklung von Bittermandelöl und Blausäure ist mithin die Ursache des von der Pharm. citirten „Geruches noch bitteren Mandeln“, welcher sich aus dem Präparate während der Berührung mit Mandelemulsion entwickelt. Der Prozess geht jedoch nicht von Statten, wenn sich die Stoffe in trockenem Zustande berühren; es ist die Gegenwart von Wasser dazu erforderlich, wie schon aus den für den Zucker mangelnden Wasseratomen obiger Formel hervorgeht, und dies nach *Liebig* der Grund, warum nicht schon die Mandel fertige Blausäure enthält.

Merkwürdig ist, dass oxydirende Substanzen, wie z. B. Braunstein und Schwefelsäure durch diese Einwirkung dieselben Produkte erzeugen, wie diese Art von Gährung, sie werden zwar freilich sogleich weiter verändert, indem sich Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure zerfällt, Bittermandelöl durch Aufnahme von 2 Sauerstoffatomen in Benzoesäure übergeht.

Durch Behandlung mit kaustischen fixen Alkalien liefert das Amygdalin entweichendes Ammoniak und eine nicht krystallisirbare Säure, die Amygdalinsäure, welche mit dem Alkali verbunden bleibt.

Amylum marantae.

Pfeilwurzelmehl.

Arrow-root.

Ogleich diese Drogue in der neuen Pharmakopoe keinen Platz gefunden, führen wir dieselben dennoch an, indem solche von jedem Apotheker geführt wird und es auch möglicher Weise vorkommen kann, dass ein Arrowroot von einem Kaufmann oder Laien bei etwaigem Zweifel an dessen Aechtheit zu näherer Untersuchung einem Apotheker gebracht wird, wesshalb wir hiemit die bis jetzt gebräuchlichen diagnostischen Behelfe angeben.

Die am häufigsten vorkommenden Handelssorten sind:

1) Westindisches Arrow-root; das Stärkmehl von *Maranta arundinacea* L., Familie der Scitamineen; wird auf Jamaika, den Bermudas, Martinique, Guadeloupe, St. Vincent etc., wie auch in Ostindien, Ceylon aus den fleischigen Stolonen genannter Pflanze auf dieselbe Weise wie unsere Kartoffelstärke gewonnen. Doch soll nach

O'Shaugnessy auch *Maranta Allongia* und *nobilis* dieses Arrow-root liefern.

Diese Sorte stellt ein mattweisses, feines Pulver dar, welches zwischen den Fingern gedrückt, einen eigenthümlich knisternden Ton hören lässt und schon durch den mangelnden Glanz von der Kartoffelstärke sich unterscheidet. Nach *Walpers* sind die Stärkekörnchen von *Maranta arundinacea* kuglig oder eiförmig, an Grösse zwischen der Waizenstärke, welche kleinere, und der Kartoffelstärke, welche grössere Körnchen hat, stehend, und haben einen gegen die Mitte des Körnchens zu liegenden, jedoch noch excentrischen Kern. Das sicherste Kennzeichen ist jedoch für die Stärkekörnchen der *M. arundinacea*, der unter dem Mikroskop deutlich erkennbare einfache oder dreispaltige Querriss, welcher von dem Kern bis zur äussersten Schicht geht und nur den kleineren Körnchen fehlt. *Walpers* fand die Stärke der *Maranta indica* aus verschieden geformten Körnchen bestehend, theils eiförmig, paukenförmig, birnförmig etc., theils zwei oder drei mit einander verwachsen. Dieses Verhalten unter dem Mikroskop gibt nun die Mittel an die Hand, diese gebräuchlichste Sorte zu prüfen; doch ist es mit den Verfälschungen nicht so schlimm, als manche Lehrbücher angeben, wie auch schon *Berg* und *Wiggers* bei ihren Forschungen über diese Stärke fanden. Diese Sorte Arrowroot zu 1 Theil mit 16 Theilen Wasser gekocht, gibt einen nach dem Erhitzen farblosen, beim Erkalten durchscheinenden weissen Kleister.

2) Ostindisches Arrow-root, auch Tikoor, Tikmehl, oder Bombay- und Malabar-Arowroot. Stammt von einigen in Ostindien kultivirten *Curcuma*-Arten, die gleichfalls in die Familie der Scitamineen gehören, wie: *Curcuma angustifolia* und *leucorrhiza* Roxb.; das sogenannte bengalische Arrowroot soll von *Curcuma rubescens* Roxb. stammen, und *O'Shaugnessy* gibt noch *Canna glauca* als ebenfalls dieses Tikmehl liefernd an.

Dieses seltener zu uns kommende Stärkmehl stellt gleichfalls ein weisses, mattes Pulver dar, welches beim Druck mit dem Finger jedoch nicht jenes, bei der vorigen Sorte angeführte Knistern erkennen lässt. *Walpers* untersuchte die Stärke von *Curcuma leucorrhiza* und fand solche aus verschieden grossen, flachen ei- oder spatelförmigen, an der Seite plötzlich verschmälerten Scheiben bestehend, welche an dem verschmälerten Ende den Kern tragen und aus vielen konzentrischen Schichten bestehen.

3) Rio oder brasilianisches Arrowroot; Cassavastärke, Ta-
ziokka. — *Amylum Manihot*.

Diese Stärkeart wird aus den Wurzeln von *Janipha Manihot*
Kunth., *Manihot utilissima* und *M. Aipi* Pohl, welche in Südame-
rika einheimisch sind und zur Familie der Euphorbiaceen gehören,
gewonnen, indem die fleischigen Wurzeln zerquetscht und ausgepresst
werden, worauf sich aus dem Saft das *Amylum* absetzt, welches gehörig
gewaschen und getrocknet unter obigem Namen in den Handel kömmt.
Wird die noch feuchte Stärke auf Platten erhitzt, so backt sie zu einer
weissen Sago-ähnlichen Masse zusammen, welche den Namen „Ta-
piocca Sago“ führt.

Das Cassava-Mehl stellt ein feines, weisses Pulver dar, welches
unter dem Mikroskop theils halb-eiförmige, theils eckige Körnchen
erkennen lässt, welche zuweilen zu dreien zusammenhängen, und nur
undeutlich konzentrische Schichten erkennen lassen.

Ausserdem werden von verschiedenen, namentlich den englischen
Autoren noch folgende Handelssorten, welche jedoch nur ausnahmsweise,
wenigstens bei uns, vorkommen, angegeben: Tahiti Arrowroot von
Tacca pinnatifida Forst. Familie der Taccaceen; Portland
Arrowroot von *Arum maculatum* Linné — Aroideae; und Afri-
kanisches Arrowroot von *Canna coccinea* Ait. und *edulis*
Ker. — Scitamineae, Cannaceae.

Amylum Tritici.

Waizenstärkmehl, Stärke, Kraftmehl.

Die Darstellung dieses Stoffes ist nie Gegenstand pharmazeutischer
Thätigkeit, sondern geschieht fabrikmässig, wesswegen wir bezüglich
derselben auf die technisch-chemischen Lehrbücher verweisen und nur
die Eigenschaften des Stärkmehls näher ins Auge fassen wollen.

Das A. ist ein in sehr vielen Pflanzen vorkommender Stoff und
findet sich vorzüglich in den Früchten der Gramineen in grosser
Menge, ferner in den Wurzeln, Wurzelstöcken und Knollen verschie-
dener Pflanzen, wo es innerhalb der Zellen abgelagert wird und ge-
wöhnlich in Form rundlicher Körner auftritt. A. gehört in die
Gruppe der Kohlenhydrate und besteht bei 100 — 120° getrocknet
aus $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Nach *Nägeli* *) sind die A-Körner theils einfach, theils zusammengesetzt; die einfachen Körner werden gebildet durch abwechselnde, dichtere und bläulich gefärbte, und weniger dichte, röthliche Schichten, und haben entweder einen kugligen oder länglichen, oder linsenförmigen centralen Kern. Die zusammengesetzten Körner bestehen aus mehr oder weniger regelmässig verbundenen Theilkörnern und die Bruchkörper zeigen die verschiedensten Gestaltungen.

Die A.-Körner enthalten in gewöhnlichem Zustande 40—50, lufttrocken noch 20 Proz. Wasser; nach dem Austrocknen zeigen sich deutliche radiale, vom Kerne ausgehende Risse. In kaltem Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen ist A. unlöslich; bei dem Erwärmen mit dem 12 bis 15fachen Gewichte Wassers beginnen jedoch bei 57° die Körner aufzuschwellen, wobei das ursprüngliche Volumen der einzelnen sich bis auf das 25- bis 30fache vermehrt und es entsteht dann eine breiartige, durchscheinende Masse, der Kleister. Kocht man Stärke mit verdünnten Säuren, besonders mit Schwefelsäure, so löst sich dieselbe und bildet eine schleimige Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen einen gummiartigen Körper — das Dextrin, Stärkegummi — zurücklässt; derselbe Körper wird jedoch auf einfachere Weise und in besserer Qualität erhalten, wenn man Stärke mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Pfd. Säure mit vielem Wasser verdünnt auf 1% A.) gut befeuchtet und hierauf in Kuchen geformt austrocknet; die Kuchen werden nach dem Trocknen zerrieben und auf Blechplatten gebracht, einer Wärme von 110—120° ausgesetzt. Nach längstens 1½ Stunden ist das A. in Dextrin verwandelt.

Das Dextrin bildet, nach ersterer Methode dargestellt, eine gelblich gefärbte, bröckliche, gummiartige Masse, welche in kaltem und warmem Wasser löslich ist; die schleimige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, woher der Name „Dextrin.“

Das Dextrin nach der andern Methode dargestellt, bildet ein blassgelbes Pulver, welches jedoch sonst gleiche Eigenschaften mit dem vorigen Produkt hat. Wird das Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure, wie bei Dextrin angegeben, länger fortgesetzt, so wird das zuerst gebildete Stärkegummi in Zucker (Stärkezucker, Kümmelzucker) verwandelt; man erkennt die gänzliche Ueberführung des Gummi's in Zucker daran, dass Alkohol keine Fällung erzeugt. Man

*) Flora 1856, Nro. 38—41.

hat dann blos die überschüssige Säure mit kohlensaurem Kalk abzustumpfen, klärt die Lösung durch Absitzenlassen und bringt die helle Flüssigkeit durch Abdampfen zur Consistenz eines dicken Syrups, welcher als solcher oder auch in trockenem Zustande jetzt häufig im Handel ist, und namentlich bei dem *Gall'schen* Verfahren, Weine aufzubessern, eine grosse Rolle spielt.

Mit Jod bildet das A. eine violette Verbindung, die Jodstärke, Amylum jodatum, welche besonders von *Quesneville* als ein wirksames und leicht zu vertragendes Jodpräparat empfohlen wurde, jedoch sich nicht bewährte. Dasselbe besteht aus grj Jod auf Drj. Amylum.

Wir wollen hier nur noch über die Erkennung etwaiger Verfälschung der Waizenstärke einige Worte beifügen und verweisen bezüglich aller anderen das A. betreffenden Verhältnisse auf die einschlägigen Lehrbücher.

Die gewöhnlichste Verfälschung ist die mit der Stärke der Kartoffeln; diese lässt sich dadurch erkennen, dass sie mit Salzsäure eine breiige Masse bildet, welche auf Zusatz von Wasser und Erwärmen einen Geruch nach Ameisen entwickelt, was bei reiner Waizenstärke nicht der Fall ist. Noch leichter jedoch zeigt sich eine derartige Verfälschung unter dem Mikroskop. Die Körner der Waizenstärke sind rund, linsenförmig, von verschiedener Grösse mit schwer zu erkennender Centralhöhle, welche sich dann immer in der Mitte des Kornes befindet. Die Körner der Kartoffelstärke hingegen sind unregelmässig eiförmig, gewöhnlich aus meist grossen Körnern bestehend, denen verhältnissmässig wenig kleinere beigemischt sind. Die Schichten sind sehr deutlich, was bei der Waizenstärke nicht der Fall ist, ebenso die Centralhöhle, welche bei den kleinen Körnern stets in der Mitte, bei den grossen an dem einen Ende sich findet.

Ausserdem ist Kartoffelstärke weniger weiss und gibt kein so feines Pulver, als die Waizenstärke; gröbere Verunreinigungen mit Kreide oder Gyps sind gleichfalls leicht mikroskopisch zu erkennen, können jedoch auch als Verbrennungsrückstand nachgewiesen werden.

Antimonium

siehe

Stibium.

Apparatus ad fonticulos.

Fontanellapparat.

Bei diesem Fontanellapparat ist nur zu bemerken, dass der Vorrath nach dem Bedarf bemessen werden muss, weil namentlich die Salbe durch längeres Aufbewahren an Wirksamkeit verliert. Bei den sub 3 angeführten mit Zugpflaster versehenen Sparadrapscheiben ist es zweckmässig, das Zugpflaster mit einem schnell trocknenden Firniss von Sandarak oder Mastix zu befestigen. Die für den Sparadrap selbst angegebene Vorschrift liefert eine etwas spröde, sich leicht ablösende Masse und wäre folgende Komposition, die sich mir stets als die beste bewährte, zu empfehlen:

Man bereitet sich ein Emplastrum lythargyr. simpl. (cum oleo parat.), und schmilzt davon 2 Theile mit 1 Thl. Resin. pini flav., wobei zu beachten ist, dass die Masse nach dem Schmelzen noch einige Zeit gekocht werden muss, um alles dem Pflaster anhängende Wasser zu entfernen, worauf man etwas abkühlen lässt und dann mit Hülfe einer Pflasterstreichmaschine Leinwand oder Shirtingstreifen damit überzieht.

Aqua amygdalarum amararum.

Bittermandelwasser.

Die von unserer Pharmakopoe gegebene Vorschrift ist in jeder Beziehung eine sehr zweckmässige zu nennen und hat namentlich vor der in der preussischen Pharmakopoe angegebenen den Vorzug, dass die Mandeln einer zwölfstündigen Mazeration unterworfen werden, was der Darstellung eines kräftigen Wassers nur förderlich sein kann.

Das aus den Mandeln nach dem Zerstossen ausgepresste Oel kann ohne Bedenken gleich dem aus süssen Mandeln verwendet werden, nur ist, wie die Vorschrift angibt, jedes Erwärmen zu vermeiden, damit das Oel nicht einen Geruch nach bitteren Mandeln annimmt.

Was den Alkoholzusatz betrifft, so wäre es wünschenswerth, dass dieser weggelassen wäre, indem gerade dieser Zusatz nach der von uns und Anderen gemachten Erfahrungen die Haltbarkeit des Destillats nur vermindert; dagegen ist es dankenswerth, dass die Herren Verfasser der Pharmakopoe die alte Bereitungsweise aus einem gewöhnlichen Destillationsgefässe über freiem Feuer erlauben und es nur freistellen, ob man es nicht vorzieht; durch Dampf seine Aqua amygdalarum

amarar. zu bereiten. Die erstere Methode ist die ältere und hat bei gehörig geleiteter Destillation immer ein gutes Präparat gegeben; ausserdem steht nicht jedem Apotheker ein Dampfapparat zu Gebot, wesshalb auch in Preussen, wo Dampfdestillation bei Aqua amygdal. amar. gesetzlich geboten ist, mancher Apotheker in Verlegenheit sein dürfte, bis er sich einen Apparat im Sinne der Vorschrift zusammengestellt hat. Der Umstand, dass dieses Präparat bei nicht vorsichtiger Destillation verschiedene Uebelstände, wie Uebersteigen oder Anbrennen etc. veranlasst, was allerdings bei Dampfdestillation nicht so leicht der Fall ist, mag wohl letzterer Methode den Weg gebahnt haben. Um die Gefahr des Anbrennens und Uebersteigens zu verhindern, wurden verschiedene Vorschläge gemacht, so von *Veling*, den Boden der Destillirblase mit Sand zu bedecken, darauf Wasser zu giessen, dass der Sand damit bedeckt ist, und hierauf den Mandelbrei zuzusetzen; *Mohr* empfiehlt, den Boden der Blase mit Stroh zu belegen, auf diese Strohlage ein grobes Tuch auszubreiten und auf dieses den Mandelbrei aufzugiessen, nachdem man zuvor so viel Wasser in die Blase gegossen hat, dass das Tuch etwas damit bedeckt ist.

Nach beiden Angaben lässt sich recht gut arbeiten und ist bei der nöthigen Vorsicht das Resultat ein vollkommen günstiges. Ebenso fanden wir die Methode von *Nieper*, welche wir längere Zeit in Anwendung brachten, vollkommen zweckmässig und empfehlenswerth: Man lässt in einer gewöhnlichen (trockenen) Destillirblase 3 bis 4 Unzen Talg bei gelindem Feuer schmelzen, und sucht durch Drehen und Wenden den geschmolzenen Talg an den Wänden der Blase auszubreiten, worauf man das zur Destillation vorgeschriebene Wasser einfüllt, um den Talg zum Erstarren zu bringen. Man fügt nun die gepulverten Mandelkuchen hinzu, mazerirt unter öfterem Umrühren 12 Stunden hindurch, worauf man wie gewöhnlich die vorgeschriebene Menge Wasser abdestillirt. Auf diese Weise erhielten wir stets ein tadelfreies Präparat, welches sich verhältnissmässig sehr gut hielt und allen Anforderungen entsprach.

Bei der Destillation mit Dampf ist der von *Mohr* angegebenen Methode der Vorzug zu geben. Man setzt zwischen die Destillirblase und das Kühlfass ein eimerförmiges Gefäss, welches einen doppelten Boden besitzt; der innere Boden ist durchlöchert, um es dem Dampfe zu ermöglichen, den Mandelbrei, welcher auf diesem durchlöcherten, mit einem groben Tuch bedeckten Boden aufgeschüttet wird, besser zu durchdringen; das Dampfrohr mündet nämlich zwischen den beiden

Böden und steht mit der Blase, in welcher der Dampf erzeugt wird, in Verbindung; ein im oberen Drittheile des, die Mandeln enthaltenden, Gefässes angebrachtes Rohr leitet in das Kühlfass, an welchem man die Vorlage anbringt, und den Dampf so lange durchströmen lässt, bis das Destillat die vorgeschriebene Menge beträgt.

Für die Besitzer des so verbreiteten Dampfapparates von *Beindorff* ist die Destillation dieses Präparates selbstverständlich eine ganz einfache, vorausgesetzt, dass der Apparat noch gut schliessend und geschont ist, während ausserdem beim sorgfältigsten Lutiren die Dämpfe sich überall Auswege bahnen; es ist dann vorzuziehen, die Destillation über freiem Feuer vorzunehmen, unter Anwendung einer gewöhnlichen kupfernen Blase, nach einer der oben angegebenen Methoden.

Die Pharmakopoe schreibt vor, eine dem Gewichte der angewendeten Mandeln gleiche Menge Wasser abzuziehen; es kömmt jedoch oft vor, dass dann der Blausäuregehalt der bitteren Mandeln noch nicht erschöpft ist, was sich durch Prüfung des noch übergehenden Wassers nachweisen lässt. In diesem Falle ist es dann rathsam, so lange fort zu destilliren, als noch eine Fällung mit Silbersolution in dem Destillat entsteht, und nach gehörigem Mischen der ganzen übergegangenen Flüssigkeit, die von der Pharmakopoe vorgeschriebene Menge durch eine zweite Destillation abzuziehen.

Es ist jedoch jedem Praktiker bekannt, dass bei aller Vorsicht das Resultat bei der Bereitung dieses Präparates ein sehr unsicheres ist, indem man einmal ein klares, ein anderes Mal ein trübes Wasser bekömmt, welches sich einmal lange hält, ein anderes Mal schon nach kurzer Zeit Veränderungen unterliegt; das Wasser wird dann immer trüber und es setzt sich ein Niederschlag bald mehr pulveriger Art, bald in gelben harzartigen Flocken ab. Die Natur dieses Niederschlags ist noch nicht genau ermittelt und scheint derselbe auf Zersetzung der in dem Wasser enthaltenen Cyanverbindung zu beruhen. Ist ein solches Wasser in dieser Zersetzung begriffen, so muss es entfernt werden, denn auch nach Beseitigung des gelben Niederschlags durch Filtriren schreitet die Zersetzung fort, wodurch natürlich der medizinischen Wirkung Eintrag geschieht.

Die Prüfung soll nach der Pharmakopoe in der Unze Bittermandelwasser $\frac{6}{10}$ Gran wasserfreie Blausäure ergeben, und wird auf folgende Weise vorgenommen. Man vermischt etwas Liquor Ammon. caust. mit dem zu prüfenden Wasser, fügt dann eine Lösung von Arg. nitric.

hinzu, schüttelt gut um, tröpfelt bis zur eingetretenen sauren Reaktion Salpetersäure hinzu, sammelt den erhaltenen Niederschlag von Cyansilber auf einem Filter, süsst gut mit Wasser aus und wägt nach dem vollständigen Trocknen. 6 Gran Cyansilber entsprechen 1 Gran wasserfreier Blausäure.

Die Pharmakopoe erlaubt die Substitution des Bittermandelwassers für Kirschlorbeerwasser; letzteres hält sich zwar meist besser, ist aber auch nie gleichmässig darzustellen. Es müssen zur Bereitung dieses Wassers natürlich frische, im Sommer abgepflückte Blätter verwendet werden; die frühere bayerische Pharmakopoe liess von 2 Pfund Kirschlorbeerblätter ohne Alkoholzusatz eine gleiche Menge Wasser abziehen.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass es zweckmässig ist, nie einen zu grossen Vorrath dieses Präparats anzufertigen, und das Wasser in Gläser zu vertheilen, welche das in der Offizin befindliche Standgefäss nicht ganz anfüllen; auf diese Weise ist noch am leichtesten, das Verderben dieses Wassers zu verhindern.

Aqua Aurantium florum.

Pomeranzenblüthenwasser.

Aqua flor. Naphae seu. Aqua naphae.

Bei diesem Präparat begegnen wir in der Pharmakopoe einer Neuerung, die wir durchaus nicht gutheissen können, und welche auch nicht leicht von einer anderen Pharmakopoe adoptirt werden dürfte. Es soll nämlich das Pomeranzenblüthenöl mit dem Wasser so lange geschüttelt werden, bis es möglichst gleichmässig vertheilt ist; ist dies erfolgt, so soll es dann noch zweimal geschüttelt werden, und filtrirt.

Wenn man überhaupt von einer Destillation absehen wollte, so wäre es doch noch passender gewesen, das ätherische Oel nach *Cottreau* mit *Magnesia usta* oder *carbonica* abzureiben und nach und nach mit der gehörigen Menge Wasser zu vermischen, als dieser unpraktischen Methode, die sonst nur bei bequemen Pharmazenten geübt wurde, eine Sanktion zu verleihen. Uebrigens ist Jedem, der nur einmal dieses Wasser aus frischen oder auch gesalzenen Pomeranzenblüthen destillirte, bekannt, dass auf diese Weise ein Präparat erzielt wird, welches alle auf andere Art erzeugten an Feinheit des Geruchs bei Weitem übertrifft, jedenfalls aber wird ein nach der Vorschrift der Pharmakopoe bereitetes Wasser nicht ein tadelloses Wasser liefern.

Sehr verbreitete Verwendung findet übrigens auch das französische Orangenblüthenwasser, welches aus der Provençe zu uns gebracht wird. Es wird von dort in eigenen kupfernen Behältern (Estagnons), die auch zuweilen schlecht verzinkt sind, verschickt, und ist deshalb eine Prüfung auf Metallgehalt zu empfehlen; ein Gehalt an Blei oder Kupfer ist durch Schwefelwasserstoff leicht zu ermitteln.

Dieses französische Wasser kommt als Aqua duplex und triplex vor, je nachdem mehr oder weniger Wasser über ein Quantum Blüthen abgezogen wurde, und ist erst noch vor der Verwendung mit destillirtem Wasser zu verdünnen. Stehen frische Pomeranzenblüthen oder gesalzene zu Gebot, so zieht man über 4 Pfund der ersteren oder 6 Pfund der letzteren 8 Pfund Wasser ab. Destillirt man aus einer gewöhnlichen Blase, so setzt man auf obige Menge Blüthen 2 Unzen Potasche zu und gibt die Blüthen erst dann in die Blase, wenn das Wasser kocht. Noch besser ist jedoch Dampfdestillation, welche ein sehr haltbares Wasser liefert.

Aqua Calcariae.

Bei diesem Präparate ist es zweckmässig, zum Löschen warmes Wasser anzuwenden, indem bei der dadurch erfolgenden heftigen Reaction eine feinere Zertheilung des Kalks entsteht; ist der Kalk zu pulverigem Hydrat zerfallen, so setzt man das nöthige Wasser kalt zu, rührt gut um und lässt dann absetzen.

Dieses Wasser ist bloß eine Lösung von Kalkhydrat in Wasser, und zwar erfordert ein Theil 600—700 Theile kalten, aber 1200 Theile kochenden Wassers zur Lösung. Kalkwasser mit Leinöl (1 Theil auf 2 bis 3 Theile) gibt eine linimentartige Masse, welche gegen Verbrennungen sehr gute Dienste leistet.

Aqua Cerasorum nigrorum.

Kirschenkernwasser.

Dieses Wasser ist ein sehr überflüssiges Präparat, indem gewiss durch kleine Mengen Bittermandelwasser der gleiche Zweck erreicht werden kann; auch dürfte wohl eine Mischung von 1 Th. Aq. amygdal. amarar. auf 48 Theile destillirten Wassers dem von der Pharmakopoe vorgeschriebenen Präparate gleichkommen.

Aqua chamomillae.

Kamillenwasser.

Die von der Pharmakopoe verlangte zwölfstündige Mazeration der anzuwendenden Kamillenblüthen ist nicht allein überflüssig, sondern schadet sogar der Haltbarkeit des Destillats. Ueberhaupt ist bei diesem Wasser Dampfdestillation vorzuziehen, und das erhaltene Destillat gut zu mischen, indem natürlich das zuerst übergehende am meisten ätherisches Oel enthält.

Aqua Cinnamomi simplex.

Einfaches Zimmtwasser.

Auch dieses Wasser wird auf die bei Aqua florum aurant. angegebene Weise bereitet; die Pharmakopoe schreibt hier Zimmtöl vor, versteht aber darunter, wie sub Oleum cinnamomi zu ersehen, das Zimmtkassienöl. Bei der Bereitungsweise mit ätherischem Oel zeigt sich gleichfalls, dass ein über Zimmtkassie destillirtes Wasser einen bei Weitem angenehmeren Geruch und Geschmack hat; bei destillirtem Zimmtwasser ist das Verhältniss der Art, dass man über 1 Pfund Zimmtkassie 10 Pfund Destillat abzieht.

Aqua cinnamomi vinosa.

Weingeistiges Zimmtwasser.

Die Bezeichnung „spirituosa“ wäre wohl hier die richtige; auch ist auffallend, warum die Pharmakopoe dieses Wasser destillirt haben will, während hier sich dasselbe wohl gerade so, wenn nicht noch leichter auf die bei Aqua flor. aurant. gegebene Vorschrift bereiten liesse. Gleich dem vorhergehenden ist auch dieses Wasser ein sehr angenehmes Geschmackskorrigens, besonders in bitteren Mixturen, wobei aber beide Wässer gewöhnlich verdünnt angewendet werden. Zur Destillation nimmt man eine gewöhnliche Destillirblase und lässt so lange Wasserdämpfe durchstreichen, bis die vorgeschriebene Menge Destillat erlangt ist.

Aqua destillata.

Destillirtes Wasser.

Die Destillation des gemeinen Wassers bezweckt, dasselbe von den in demselben gelöst enthaltenen Salzen, sowie von der theils frei,

theils mit kohlensaurem Kalk, welchen sie in Lösung hält, darin befindlichen Kohlensäure, zu befreien. Da die letztere schon zu Anfang der Destillation mit übergeht, so wird auch das zuerst übergehende Wasser entfernt, bis eine Probe mit *Solutio plumbi acetici* versetzt, hell bleibt. Ist jedoch, wie Dr. *Wittstein* bemerkt, das Brunnenwasser, welches verwendet wird, chlormagnesiumhaltig, so zerfällt dies beim Kochen in ein basisches Salz und freie Salzsäure, welche in dem Falle, dass der kohlensaure Kalk nicht zur Bindung derselben ausreicht, mit den Wasserdämpfen entweicht und das Destillat verunreinigt. *Wittstein* empfiehlt desshalb für solche Fälle den Zusatz von einigen Lothen Kalkhydrat.

Der in der Blase bleibende Rückstand besteht je nach der Qualität des verwendeten Wassers aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Bittererde, Thonerde etc., und eben diese Salze sind es, welche die Veranlassung zu der Bildung des sogenannten Kesselsteins abgeben, welche auch oft bei Dampfapparaten sehr lästig wird, wesshalb wir Einiges über die Verhütung desselben mittheilen wollen. Zuerst hat man sich zu vergewissern, ob der Kesselstein Folge von Gypsgehalt ist, oder ob derselbe nicht, wie es namentlich bei Wässern, die in der Juraformation ihren Ursprung haben, der Fall ist, hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk besteht. Schon äusserlich lassen sich diese Niederschläge unterscheiden durch den Bruch, indem gypshaltiger Kesselstein ein krystallinisches Gefüge, die aus kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschläge einen mehr erdigen Bruch haben; letztere entwickeln ausserdem noch auf Säurezusatz kohlensaures Gas. Nach den Erfahrungen *Elsner's* *) ist bei gypshaltigen Wässern der Zusatz von krystallisirtem kohlensauren Natron ein Mittel, welches sehr günstige Wirkung hervorbringt, und die Bildung von Kesselstein hindert. Bei solchen Wässern, welche Niederschläge bilden, die zum grössten Theil aus kohlensaurem Kalk bestehen, empfiehlt *Elsner* den Salmiak, welcher aber natürlich nicht angewendet werden kann, wenn der Dampf zu pharmazeutischen Zwecken verwendet wird. Bereits vorhandene Kesselsteine, welche zum grössten Theile aus kohlensaurem Kalk bestehen, sind nach der Angabe *Elsner's* am Besten durch Holzessig zu entfernen. Ausserdem sollen kleine Kieselsteine, in solcher Menge in

*) Ueber die Mittel zur Verhütung des Kesselsteins etc. von Dr. *Elsner*. Berlin, bei Springer. 1854.

den Kessel geschüttet, dass der Boden 1—2 Zoll hoch damit bedeckt ist, auf mechanische Weise die Ablagerung fester Inkrustationen verhindern.

Die in England gebräuchliche „Metalline“, womit die Dampfkessel zur Verhütung des Kesselsteins ausgestrichen werden, besteht aus 1 Thl. Talg, 1 Thl. Graphit, $\frac{1}{8}$ Thl. Holzkohlenpulver, welche durch Schmelzen gemischt und mit Oel zur Salbenkonsistenz gebracht werden.

Aqua foeniculi.

Fenchelwasser.

Soll auf gleiche Weise wie Aq. flor. aurantior. dargestellt werden; die preussische Pharmakopoe lässt dieses Wasser durch Destillation bereiten, und schreibt vor, über 1 Pfd. Sem. foeniculi — 30 Pfd. Wasser abzuziehen, was ein sehr gutes Wasser gibt.

Aqua Goulardi.

Goulard'sches Wasser.

Aqua vegeto — mineralis Goulardi.

Die Vorschrift zu diesem äusserlichen Mittel stimmt mit der der preussischen Pharmakopoe überein, während die Pharm. wirttembergica nur halb so viel Weingeist zusetzen lässt, die Pharm. saxonica dagegen auf das gleiche Quantum Bleiessig nur die Hälfte an Weingeist und Wasser unsrer Vorschrift verwendet wissen will. Diese Mischung stellt eine trübe milchartige Flüssigkeit dar, indem theils die Kohlensäure, theils die kohlen sauren und schwefel sauren Salze des vorgeschriebenen Brunnenwassers unter Bildung von kohlen saurem und schwefel saurem Blei das basisch essig saure Bleioxyd zersetzen. Dies findet jedoch nicht statt, bei der von der preussischen Pharmakopoe noch aufgenommenen Aqua saturnina s. plumbica, bei welcher auf 1 Thl. Liq. plumb. acet. 48 Theile destillirten Wassers vorgeschrieben wird und der Weingeist wegbleibt.

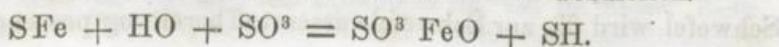
Aqua hydrosulphurata.

Durch gelindes Glühen von Eisenfeile mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes Schwefel wird die zur Schwefelwasserstoffbereitung passendste Schwefel-

stufe des Eisens, nämlich das einfach Schwefeleisen erhalten. Man mengt zu diesem Zwecke die abgewogenen Materialien in einem hessischen Tiegel, bedeckt denselben durch einen darüber gestürzten kleineren und setzt in einen kleinen Windofen ein. Es ist unerlässlich, den Tiegel bedeckt zu halten, weil bei abgehaltenem Luftzutritte selbst eine viel zu hoch gesteigerte Hitze dem Produkte nicht schadet, während im offenem Gefässe beide Bestandtheile sich oxydiren würden. Man kann sich auch das Schwefeleisen sehr leicht und mit geringen Kosten in Schmiedewerkstätten bereiten lassen, indem man das weissglühende Ende einer Stange von Stabeisen gegen eine Schwefelstange hält, die beiden Elemente verbinden sich sogleich und das leichtflüssige Schwefeleisen tropft in ein untergestelltes Gefäss mit Wasser ab, wo es augenblicklich in Form kleiner Kugeln erstarrt. Sobald die Bildung von Schwefeleisen aufhört und statt dessen schweflige Säure sich entwickelt, wird das Eisen wieder in's Feuer gelegt um auf's Neue den nöthigen Hitzgrad zu erlangen. Zur Gasentwicklung wird das dem Tiegel entnommene zusammengesinterte Eisen etwas zerkleinert, was sich bei seiner Sprödigkeit sehr leicht bewerkstelligen lässt; man hüte sich aber davor, es in ein feines Pulver zu verwandeln, mit solchem geht die Gasentwicklung wohl anfangs äusserst stürmisch vor sich, hört aber, der entsprechend schnellen Lösung des Schwefeleisens wegen, zu rasch wieder auf und die schon stark salzhaltige Flüssigkeit ist zur Zersetzung neuer Portionen ungeeignet; wir ziehen aus dem Grunde zur gleichförmigen Entwicklung immer das nach der zweiten Methode dargestellte, granulirte Schwefeleisen vor.

Als Gasentwicklungsapparat benutzt man in diesem Falle, da keine Wärmeanwendung nöthig ist, am besten eine *Woulf'sche* Flasche, in deren einen Tubulus man eine *Welter'sche* Sicherheitsröhre einsetzt, welche mit Schwefelsäure gesperrt wird, während der andere der Gasleitungsröhre zum Ausgangspunkte dient. Es ist zweckmässig, die vorgeschriebene verdünnte Säuremenge nicht sogleich ganz aufzugiessen, sondern einen Theil derselben zurückzubehalten um sie später durch die Sicherheitsröhre nachzuschicken, wenn sich der Gasstrom zu sehr verlangsamen sollte.

Der Vorgang der Gasentwicklung ist sehr einfach aus der gleichzeitigen Zersetzung von Wasser und Schwefeleisen und der Vereinigung von Wasserstoff und Schwefel in statu nascenti abzuleiten.



Man erhält also Eisenvitriol als Nebenprodukt; schon die grüne Farbe der Flüssigkeit deutet auf die Anwesenheit eines Eisenoxydulsalzes, lässt man aber die Lösung in dem Apparate erkalten, so krystallisirt ein Theil des Salzes schon in der Flasche aus, ja, es erstarrt, wenn zu wenig Wasser zur Verdünnung der Schwefelsäure angewendet wurde die ganze Flüssigkeit zu einer Salzmasse.

Das zur Absorption des Gases verwendete Wasser muss immer vorher durch anhaltendes Auskochen vollständig von Luft befreit, und in verschlossenen Gefässen erkältet werden, damit es nicht wieder Sauerstoff auflöse, wenn man nicht in kurzer Zeit das Ganze sich trüben und reichliche Schwefelabscheidung eintreten sehen will.

Es wird daher von jedem Praktiker die von der Pharm. angegebene Regel befolgt, das Schwefelwasserstoffwasser in kleinen und ganz damit gefüllten Gläsern aufzubewahren, damit nicht nach der Verwendung eines kleinen Theiles die ganze übrige Quantität sich in einem lufthaltigen Raume befinde und somit dem Verderben ausgesetzt sei. Sehr gut ist es, die Gläser zur Aufbewahrung umgekehrt in Wasser zu stellen, damit auch nicht durch die Poren des Stöpsels eine Kommunikation mit dem atmosphärischen Sauerstoff Statt finden kann.

Das Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur sein gleiches, nach *Gay-Lussac* und *Thénard* aber bei 11° C. 3 Volumina Schwefelwasserstoffgas. Den Punkt der Sättigung erfährt man leicht auf folgende Weise:

Die ohnehin durch das Absorptionswasser nicht ganz zu füllende Vorlag-Flasche enthält über der Flüssigkeit eine Atmosphäre von Schwefelwasserstoff, verschliesst man also, nachdem das Gas längere Zeit eingeströmt ist, die Oeffnung mit dem Daumen oder der inneren Handfläche und schüttelt einige Male heftig, so wird der Gasüberschuss dadurch noch aufgenommen, wenn das Wasser noch nicht gesättigt war. Es wird dadurch ein relativ leerer Raum in der Flasche erzeugt und in Folge dessen der Finger kräftig eingezogen, konnte das Wasser dagegen kein Gas mehr lösen, so erfolgt dies nicht, eher spürt man einen leisen Druck aus dem Innern des Gefässes. Sobald dieser Augenblick eingetreten ist, kann man sicher sein, dass das Wasser unter den obwaltenden Umständen der Temperatur und des Druckes kein weiteres Gas mehr löst, es ist also als gesättigt zu betrachten.

Wir sind dem Schwefelwasserstoffe als chemisches Trennungs- und Erkennungsmittel bisher schon so oft begegnet, dass hier keine weiteren

Erörterungen über seine Wichtigkeit mehr nothwendig sind; wir wollen also nur noch bemerken, dass man sich des immerwährenden Bedürfnisses von Hydrothion wegen häufig in Laboratorien Apparate hält, welche jeden Augenblick neue Gasquantitäten liefern können, sie werden vollkommen nach dem Prinzip der *Döbereiner'schen* Zündmaschinen konstruirt, nur dass selbstverständlicher Weise im inneren Cylinder Schwefeleisen statt des Zinks sich befindet.

Aqua Menthae crispae.

Krausenmünzwasser.

Aqua Menthae piperitae.

Pfeffermünzwasser.

Werden gleichfalls wie Aq. foeniculi dargestellt; zweckmässiger ist die Vorschrift der preussischen Pharmakopoe, wo bei Aqua menth. crispae von 1 Pfd. Krausemünze 10 Pfd. Destillat, bei Aq. menth. pip. von 1 Pfd. Pfeffermünze 7 Pfd. Destillat abzuziehen sind. Sehr ungerne wird die doch allenthalben in so häufigem Gebrauch stehende Aqua Melissaе vermisst werden, welche wie Aq. menth. crispae darzustellen wäre und ein angenehmes Corrigens bildet.

Aqua Menthae pip. spirituosa.

Weingeistiges Pfeffermünzwasser.

Hier gilt das bei Aq. cinamomi vinosa Gesagte; dieses Wasser findet nur selten Anwendung.

Aqua opii.

Opiumwasser.

Wird zuweilen noch zu Augenwässern verwendet, doch dürfte dasselbe gewiss leicht zu entbehren sein, indem es von den wirksamen Bestandtheilen des Opiums nichts enthält. Der Rückstand ist zur Darstellung von Opium-Alkaloiden verwendbar.

Aqua phagedaenica.

Phagedänisches Wasser.

Die Pharmakopoe lässt hier das Quecksilberchlorid mit Aq. calcis übergiessen und gut umgeschüttelt dispensiren; gewöhnlich wird jedoch

in den Offizinen eine Lösung von Quecksilberchlorid in destillirtem Wasser vorräthig gehalten, und diese dem Aqua calcis zugesetzt. Der sich bildende Niederschlag ist Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid, während Chlorkalcium in Lösung bleibt. Wird zu diesem, nur äusserliche Anwendung findenden Wasser ein Zusatz, wie z. B. Tinct. Opii etc. verordnet, so ist diese erst nach der Anfertigung des Aqua phagadaenica beizufügen. Ein milderer Präparat ist die Aq. phagadaenica nigra, welche durch Mischen von 1 Dr. Calomel mit 8 Unc. Aq. Calcis dargestellt wird.

Aqua picea.

Theerwasser.

Enthält die in Wasser löslichen Bestandtheile des Theers, als: Kreosot, Pikamar, Holzessig etc. und entspricht ungefähr der Aqua Binelli der Italiener und der Aqua Kreosoti der preussischen Pharmakopoe hinsichtlich der Wirkung.

Aqua Rosarum.

Rosen-Wasser.

Wird wie Aqua foeniculi bereitet, und ist vielleicht das einzige Wasser, bei welchem diese Methode der Bereitung sich rechtfertigen lässt.

Aqua Rubi Idaei.

Himbeerwasser.

Statt der von der Pharmakopoe gegebenen Vorschrift, welche ein ganz gutes Wasser liefert, welches jedoch sehr dem Verderben unterworfen ist, wird von einzelnen Praktikern empfohlen, sich einen Spiritus rubi idaei auf nachstehende Weise zu bereiten und das Himbeerwasser nach Bedarf ex tempore zu mischen, indem man auf einen Theil des Spiritus vierzig Theile destillirten Wassers nimmt: der geringe Alkoholgehalt kann da natürlich nicht in Betracht kommen. *Henry* und *Gouibourt* schreiben zur Darstellung eines Spir. rub. id. vor, auf 6 Pfd. ausgepresste Himbeeren 2 Pfd. Spir. vin. rectificatiss. und einige Pfunde Wasser zu nehmen, und 2 Pfd. Destillat abzuziehen. Auf ähnliche Weise lassen sich noch andere Wässer, wie namentlich Aq. flor. tiliae, welches leicht dem Verderben unterliegt, darstellen.

Aqua Sambuci.**Hollunderwasser.****Aqua Valerianae.****Baldrianwasser.**

Beide sind gleich der Aqua chamomillae am zweckmässigsten im Dampfapparat zu bereiten; wesshalb letzteres nicht wie die anderen aus Oel bereitet werden darf, ist nicht abzusehen.

Aqua vulneraria Thedenii.**Theden'sches Wundwasser.****Mixtura vulneraria acida.**

Dient als äusserliches Mittel bei Wunden verschiedener Art, muss aber mit vielem Wasser vermischt werden, weil es sonst die Leinwand angreift.

Argentum foliatum.

Die Pharmakopoe verlangt im nächstfolgenden Artikel die Verarbeitung reinen Silbers, wir können also, da die Herstellung desselben eine sehr häufig vorkommende Manipulation ist, diese um so eher unter Argentum foliatum beschreiben, als das ächte Blattsilber an und für sich nicht leicht einer bemerkenswerthen Verunreinigung fähig ist, weil seine Duktilität zu sehr darunter leiden würde.

Das Silber muss, seiner Weichheit wegen, zur Herstellung von Münzen, Geräthschaften etc. immer mit andern, härtern Metallen zusammengeschmolzen werden, fast ausschliesslich wird Kupfer zu diesen Legirungen verwendet, welches, in gewissen Proportionen wenigstens, weder dem Glanze noch der Farbe des Silbers Eintrag thut. Für den Pharmazeuten und Chemiker handelt es sich also in der grossen Mehrzahl der Fälle darum, aus solchem legirtem Silber das reine Metall abzuscheiden, was auf folgende Weise geschieht:

Die zu behandelnden Silbermünzen oder anderweitigen Stücke des Metalles werden in einem passenden Gefässe, einem Glaskolben oder einer Porzellanschale mit 3 Gewichtstheilen verdünnter Salpetersäure übergossen und der Oxydationsprozess durch mässige Erwärmung unter-

stützt. Man vermeide die Erhöhung der Temperatur bis zur Siedhitze, weil dadurch einerseits zu viel Säure unnöthiger Weise verdampft wird, andererseits aber durch heftiges Spritzen auch ein Verlust an schon gelöstem Metalle fast unvermeidlich ist. Im Angesichte dieser Uebelstände erscheint der Glaskolben viel zweckmässiger als die Schale, indem man bei ersterem durch etwas geneigte Stellung jedem Verluste vollständig vorbeugen kann, und er ist in der That immer vorzuziehen, wenn seine Mündung die Einführung der Metallstücke gestattet.

Am regelmässigsten geht der Prozess auf einem Wasser- oder einem schwach erwärmten Sandbade bis zu seiner Vollendung vor sich. Es ist nicht gut, denselben auf längere Zeit sich unterbrechen zu lassen, so dass halb gelöste Metallstücke sich in der Flüssigkeit befinden, dieselben wirken auf das bereits in Lösung übergegangene Silber reduzierend und überziehen sich bald mit einer krystallinischen oder schwammigen Silbermasse, je nachdem die Ausscheidung langsamer oder schneller vor sich gegangen ist. Die Wiederauflösung dieses Silber-Antheils führt natürlich neuen Zeitverlust herbei.

Nach dem vollständigen Verschwinden der Legirung hat man also ein Gemenge von salpetersaurem Kupfer- und Silberoxyd vor sich, von denen ersteres der Flüssigkeit eine blaue Farbe ertheilt, sie ist übrigens selten ganz klar, sondern enthält meist schwärzliche Flocken in suspenso. Man filtrirt desshalb durch ein vorher befeuchtetes Filtrum von weissem Papier und wäscht nach erfolgtem Durchgange so lange mit heissem Wasser nach, bis ein abfallender Tropfen mit Schwefelwasserstoff keine Bräunung mehr erleidet.

Die blaue Lösung wird nun mit einer klaren, gesättigten Kochsalzlösung gefällt, wobei sehr förderlich ist, sie etwas erwärmt zu halten und nach jedem Zusatze gut umzurühren, indem das Absetzen des gebildeten Chlorsilbers dadurch sehr beschleunigt wird. Das Silberpräparat fällt dadurch auch mehr in der ihm eigenthümlichen Form der käseartigen, geballten Flocken. Hat man sich endlich überzeugt, dass Kochsalz-Lösung in der überstehenden Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorbringt, so überlässt man das Ganze an einem warmen Orte noch einige Zeit der Ruhe, giesst dann den grössten Theil der klaren Flüssigkeit mittelst eines Glasstabes ab und gibt den Rest mit dem Chlorsilber auf ein neues Filtrum. Man unterlasse nicht, dieses vorher durch einen Strahl der Spritzflasche vollkommen gleichförmig zu befeuchten, weil sich sonst Kupferlösung bis in die Ränder des Papieres hinaufzieht, aus denen sie nicht mehr abgewaschen werden kann. Das Chlor-

silber wird mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und durch nachfolgendes Trocknen zur Reduktion vorbereitet.

Letztere kann in sehr verschiedener Weise auf trockenem oder nassem Wege vorgenommen werden, die gewöhnlichsten Methoden sind folgende:

1. Auf trockenem Wege.

Man bringt im hessischen Tiegel eine Quantität entwässerten kohlen-sauren Natrons in Fluss und trägt das Chlorsilber in kleinen Portionen so ein, dass ein neuer Zusatz immer erst erfolgt, wenn das Aufschäumen der geschmolzenen Masse nachgelassen hat. Die Reduktion erfolgt unter Entwicklung des Kohlensäure- und Sauerstoffgehaltes der Soda und ihrer Umwandlung in Kochsalz. Ist alles Chlorsilber eingetragen, so erhält man es noch einige Zeit im Flusse um den Silbertröpfchen Zeit zu geben, sich in dem flüssigen Salze zu senken und zu einer zusammenhängenden Masse, dem Regulus, zu vereinigen.

Ein zweites Verfahren besteht darin, das Chlorsilber in innigem Gemenge mit Aetzkalk zu erhitzen; das Aufbrausen ist hierbei wegen Mangel an Kohlensäure geringer und somit eine Gefahr für Verlust vermindert, der Nachtheil dieser Methode besteht aber in der Unschmelzbarkeit des überschüssig vorhandenen Kalkes, welcher den einzelnen Silberkugelchen die Senkung durch seine Masse nicht gestattet, so dass man im Falle sein kann, statt eines Regulus eine Unzahl kleiner Metalltheilchen in der Masse zerstreut zu finden, welche man nachher durch Ausziehen des Kalks mit verdünnter Salzsäure und Umschmelzen zu vereinigen suchen muss.

Endlich werden organische Körper zur Reduktion des Chlorsilbers benutzt; so empfiehlt *Mohr*, dasselbe innig mit Colophonimpulver zu mengen und zu erhitzen, wobei das Chlor sich mit dem Wasserstoffe des letzteren gasförmig entfernt, und gegen Ende des Prozesses durch hineingeworfenen Salpeter und Borax Verbrennung des Reduktionsmittels und Zusammenfliessen des Metalles zu befördern.

2. Auf nassem Wege.

Die Reduktionsmethoden des Chlorsilbers auf nassem Wege basiren meist auf der Erzeugung elektrischer Ströme, sei es mit Hülfe des auszuscheidenden Metalles selbst oder durch besondere Elektromotoren. Erstere Stromerregung erlangt man durch folgende Anordnung. Man breitet das mit Wasser zu einem dicken Brei angeriebene Chlorsilber zwischen zwei ebenen Zinkplatten aus, welche durch gelinden Druck einander etwas genähert werden. Das Ganze legt man etwas schief in

ein hinreichend geräumiges Gefäss, worin sich Kochsalzlösung oder mit Salzsäure angesäuertes Wasser befindet. Die direkt mit dem Zink in Berührung stehenden Chlorsilbertheilchen werden zu Metall reduziert und bilden sogleich mit dem Zink ein galvanisches Paar, in welchem sie selbst die Rolle des negativen Poles spielen, so dass sich an dem bereits gebildeten metallischen Silber immer neue Silbertheilchen ablagern, bis endlich die ganze Masse reduziert ist. Man findet also nach einiger Zeit den behandelten weissen Körper in eine schwärzlichgraue poröse Substanz umgewandelt, welche unter dem Drucke des Pistills sich zu glänzend weissen Plättchen vereinigen lässt. Das so erhaltene Silber muss mit Borax umgeschmolzen werden.

Aus der salpetersauren Lösung kann das Silber auch durch einen hineingestellten Kupferstab in moosartigen Massen abgeschieden werden. Dieses Silber muss mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und ebenfalls umgeschmolzen werden.

Mohr konstruirt zum vorliegenden Zwecke folgende einfache und ganz entsprechende Vorrichtung. Ein auf beiden Seiten offenes, cylindrisches Glas wird an dem einen Ende mit thierischer Blase verschlossen, und mit diesem Ende in ein zweites weiteres Gefäss gebracht, jedoch ohne es am Boden aufsitzen zu lassen. Beide Gefässe werden, nachdem das innere derselben das Chlorsilber aufgenommen hat, bis zu gleicher Höhe mit sehr verdünnter Schwefelsäure angefüllt und nun durch einen im äusseren Raume befindlichen Zinkstab und davon ausgehenden Platindrath ein wirksames Paar hergestellt; man lässt den Platindrath sich in das Chlorsilber senken und beobachtet dann in kurzer Zeit die Bildung des grauen porösen Silbers. Von der Umgebung des reduzierenden Drathendes schreitet der Zersetzungsprozess gegen die Peripherie der Masse fort bis zu seiner Vollendung. Diese Methode hat den grossen Vortheil, dass man das Silber bloss mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion auszuwaschen hat und es dann ohne nochmalige Schmelzung sogleich weiter verwenden kann.

Das chemisch reine Silber, dessen Farbe und Polirfähigkeit bekannt sind, hat ein spez. Gewicht von 10,5—10,6; sein Schmelzpunkt liegt etwas niedriger als der des Kupfers, seine Härte zwischen derjenigen des Goldes und Kupfers. Die Krystalle des Metalles gehören den tesseraleen Formen an.

Eine höchst eigenthümliche Erscheinung geht aus der Eigenschaft des Silbers hervor, im geschmolzenen Zustande Sauerstoff aus der Luft

zu absorbiren und denselben im Momente des Erstarrens wieder gasförmig frei werden zu lassen; es wird dadurch aus der eben fest werdenden ebenen Oberfläche flüssiges Silber blumenkohlartig hervorgetrieben und erstarrt in diesem Zustande; die ganze Erscheinung wird das Spratzen des Silbers genannt.

Das Silber verbindet sich weder bei gewöhnlicher noch erhöhter Temperatur mit dem Sauerstoffe der Luft, nur in den höchsten Hitze-graden kann es verbrannt werden, was unter Verbreitung grünen Lichtes geschieht.

Das Silber ist leicht in Salpetersäure und in kochender concentrirter Schwefelsäure löslich; und ist ein sowohl in metallischem als im Salzzustande äusserst empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff, mit welchem es unter allen Umständen schwarzbraunes Schwefelsilber bildet.

Argentum nitricum crystallisatum.

Zur Auflösung des nach dem Obigen dargestellten reinen Silbers muss absolut verdünnte Salpetersäure angewendet werden, indem eine concentrirte Säure selbst im Kochen das Metall nicht im Mindesten angreift, sondern ganz blank lässt. Diese Erscheinung des Passivwerdens der Metalle in starker Salpetersäure ist übrigens eine ziemlich häufige und erstreckt sich selbst auf sehr elektro-positive und daher leicht oxydirbare Metalle, wie z. B. das Eisen. Es ist bekannt, dass Eisen, wenn es auch im Anfange sehr stürmisch angegriffen wird, nach einiger Zeit seinen Oxydationsprozess unterbricht und von da an selbst in der Siedhitze vollkommen blank bleibt. *Schönbein* hat in diesem Zustande befindliches Eisen zuerst passiv genannt und erklärt das Zustandekommen der Erscheinung durch eine negativ elektrische Polarisation, welche das Metall erleidet und wodurch es zum Sauerstoff in dasselbe Verwandtschaftsverhältniss tritt, wie z. B. das Platin. Diese Theorie wird besonders schlagend durch das schöne Experiment unterstützt, wo man einen beliebigen Eisendraht von Anfang an passiv macht, indem man denselben in Berührung mit einem Platindrahte in die Säure einführt. Auch nach Entfernung des Platins tritt keine Einwirkung der Säure auf das Metall ein.

Auch das Silber ist also wie oben bemerkt, einer solchen Veränderung fähig und muss desshalb in verdünnter Säure, die das Polarisationsvermögen nicht besitzt, gelöst werden.

Man muss die Auflösung in sehr gelinder Wärme bewerkstelligen damit die angenommene Säurequantität ausreiche; würde durch Verdampfung viel verloren, so müssten unfehlbar noch neue Säurequantitäten zugesetzt werden; man verfähre daher wie im vorigen Artikel für das kupferhaltige Silber angegeben wurde. Es ist wahr, was von kritischer Seite bemerkt wurde, dass man durch blosses Auskrystallisiren aus der sauren Lösung die erhaltenen Krystalle nur schwer von der anhängenden Säure befreien kann, man muss also die filtrirte Flüssigkeit entweder so lange eindampfen bis sie keine sauren Dämpfe mehr ausstösst und nach wieder erfolgter Verdünnung zur Krystallisation hinstellen, oder zu aller Sicherheit lieber bis zur Trockne eindampfen und dies trockene Salz wieder in Wasser lösen. Man löst dasselbe in dem gleichen Gewichte heissen Wassers und lässt unter den gewöhnlichen Kautelen langsam erkalten, wobei sich die Hälfte des Salzes ausscheidet; die andere Hälfte muss durch vorsichtiges Eindampfen gewonnen werden.

Der Silbersalpeter krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln, welche kein Krystallwasser enthalten, ist löslich in 1 Theil kaltem und $\frac{1}{2}$ Theil heissem Wasser. Er verändert sich nicht am Lichte, sondern erleidet nur dann eine Schwärzung, wenn er in Berührung mit organischen Körpern, (Staub, Pflanzenfaser, thierische Stoffe,) kömmt.

Die Lösung des Salzes wird täglich als Reagens auf die Salzbildner, auf Phosphorsäure u. s. w. benutzt; sie ist eine der wenigen Metallauflösungen, welche keine saure Reaktion besitzt.

Es ist wohl klar, dass das aus reinem Silber und mit reiner Salpetersäure dargestellte Salz nicht durch Kupfer verunreinigt sein kann, die Hinweisung der Pharmakopoe auf einen Kupfergehalt muss sich also auf käufliches Präparat beziehen; der Nachweis würde geliefert, indem man die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzte; eine Bläuung der Flüssigkeit desselben würde das fragliche Metall andeuten.

Argentum nitricum fusum.

Zur Höllensteinbereitung wird das nach dem Vorigen bereitete Salz entweder direkt aus der Lösung zum Trocknen gebracht, wie es für seine Befreiung von überschüssigen Säuren beschrieben wurde und dann durch stärkere Hitze geschmolzen, oder es wird bereits krystallisiertes Präparat in Fluss versetzt.

Für die Schmelzung des Silbersalpeters ist bloss daran zu erinnern, dass dieselbe zwar in der gehörigen Temperatur leicht und ruhig, ohne alle Entwicklung von salpetriger Säure vor sich geht, in starker Hitze aber Zersetzung eintritt, deren Endresultat reines metallisches Silber ist; während sich nämlich die Salpetersäure in Form von Untersalpetersäure und Sauerstoff verflüchtigt, wird auch das Silberoxyd in entweichendes Sauerstoffgas und Metall zerlegt.

Das Ausgiessen der geschmolzenen Masse in die erwärmte Lapisform geschieht entweder direkt aus der Porzellanschale oder durch Ausschöpfen mit einem Löffel von reinem Silber und ist ohne Schwierigkeiten.

Der chemisch reine Lapis ist schneeweiss, wenigstens unmittelbar nach der Darstellung, häufiger sieht man ihn aber von weissgrauer Farbe, auch er schwärzt sich übrigens nicht durch blossen Lichteinfluss, sondern durch Berührung mit organischen Körpern.

Die Zerbrechlichkeit des Höllensteins ist unter gegebenen Umständen eine grosse Calamität für den Chirurgen, wesshalb schon verschiedene Vorschläge gemacht worden sind, um diese zu vermindern. Man fing an, die Form zugleich theilweise mit Asbest auszufüllen und das Silbersalz also an diesen anzuschmelzen, man setzte dem Höllenstein Kalisalpeter zu, welcher ebenfalls seine Sprödigkeit vermindern sollte (?), man umgab die Stangen mit Hülsen von Gutta-Percha um sie Bleistiftartig zum Gebrauche herrichten zu lassen. Alle diese Vorschläge bleiben eine Zeit lang in Anwendung, verschwinden dann wieder um später wieder aufzutreten.

Der käufliche Silbersalpeter kann die von der Pharmacopoe angeführten Verunreinigungen enthalten; die Aufsuchung des Kupfers wurde bereits im vorigen Artikel beschrieben.

Blei erkennt man an einem weissen Niederschlage den Schwefelsäure in der wässrigen Lösung des Salzes erzeugt.

Kalisalpeter wird nachgewiesen, indem man aus der wässrigen Lösung mittelst Salzsäure vorerst alles Silber ausfällt und dann scharf eindampft; lässt man die letzten Portionen der Flüssigkeit auf einem Uhrgläschen langsam verdampfen, so treten die bekannten säulenförmigen Krystalle des Salpeters auf.

Zink, welches auch als Verunreinigung des Höllensteines angeführt wird, weist man nach Ausfällung des Silbers aus der Wasserlösung nach, indem man zuerst den Säureüberschuss durch Eindampfen verjagt, der Flüssigkeit vorsichtig Kali zusetzt, um einen weissen gallertigen

Niederschlag zu beobachten, der im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder verschwindet, oder indem man mit Schwefelammonium ebenfalls weisse Fällung erzeugt.

Die Arzneiwirkung des Höllensteines beruht auf der Verwandtschaft der Silbersalze zu den Eiweisskörpern; eine Eiweisslösung wird durch Silberlösung weiss gefällt, im Niederschlage befindet sich sowohl Säure als Basis des Salzes. Der Niederschlag, das Silberalbuminat, färbt sich bald grau und endlich schwärzlich, wahrscheinlich durch allmälige Abscheidung von metallischem Silber. Derselbe Vorgang findet in den Geweben des Organismus statt, die gebildeten Albuminate aber werden als fremdartige Körper nicht mehr ernährt und deshalb als Krusten und Borken abgestossen.

Arsenicum album

siehe

Acidum arsenicosum.

Atropina.

Das Atropin wird aus der Wurzel oder den Blättern von *Atropa belladonna* genau nach derselben Methode dargestellt wie das Aconitin aus seiner Mutterpflanze. Das Alkaloid wurde 1833 durch *Geiger* und *Hesse* entdeckt, seine Zusammensetzung aber erst später durch *Liebig* und *Planta* ermittelt. Diese Autoren gaben ihm die Formel $C^{34}H^{23}NO^6$.

Das Alkaloid schießt je nach der Konzentration der Lösungen in zwei verschiedenen Formen an, aus ganz concentrirten wässrigen oder weingeistigen Lösungen erhält man die von der Pharmacopoe citirten wasserhellen Prismen, aus verdünnteren dagegen Aggregate von höchst feinen, locker verbundenen Nadeln; rasches Eindampfen liefert den Körper auch gummiartig wie das Aconitin.

Das Atropin löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in starkem Alkohol, von welchem es bei gewöhnlicher Temperatur nur $1\frac{1}{2}$ —2 Theile zur Lösung bedarf; mässig in Aether. Die Krystalle schmelzen bei 90° C. und lassen bei höherer Temperatur einen Antheil unzersetzt sublimiren, der andere, grössere liefert dabei ammoniakalische Zeretzungsprodukte.

Das reine Atropin ist geruchlos, von sehr kratzendem und bitterem Geschmacke; seine hauptsächlichste physiologische Wirkung ist die

bedeutende Pupillenerweiterung, welche es, in's Auge geträufelt, noch in den stärksten Verdünnungen bewirkt, so dass $\frac{1}{1000}$ Gran noch den Effekt hervorbringt. Aus diesem Grunde wird das Atropin häufig von Augenärzten zur Untersuchung des innern Auges und bei Operationen benutzt.

Die Lösungen des Atropins besitzen starke und anhaltende alkalische Reaktion und neutralisiren die stärksten Säuren. Die Salze dieser Basis werden zwar durch Alkalien gefällt, die Niederschläge lösen sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen leicht wieder auf; überdiess erfolgt die Reaktion nur in konzentrirten Lösungen; dagegen bildet Goldchlorid ein gelbes Präcipitat auch aus verdünnteren Solutionen.

Das Atropin verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinbleche mit hellleuchtender Flamme und darf keinen feuerfesten aschenartigen Rückstand lassen.

Auro-Natrium chloratum.

Das Präparat, welches die Pharmacopoe aus Goldchlorid und Kochsalz zusammensetzen lässt, ist ein Gemenge eines Doppelsalzes mit überschüssigem Kochsalz und kann desshalb in toto keine chemische Verbindung genannt werden. Die Goldlösung bereitet man mit Königswasser auf dieselbe Weise wie die Silberlösung entweder im schief gestellten Kolben oder in der Porzellanschale; bei Anwendung der letzteren hat man sich besonders zu hüten durch zu starke Erwärmung einen Verlust herbeizuführen, auch im Kolben darf der Prozess nur langsam durchgeführt werden, wenn man nicht bedeutende Antheile des Lösungsmittels unnütz in die Luft jagen will.

Die erhaltene gelbe Lösung wird am sichersten auf dem Wasserbade eingedampft, da man schon auf dem Sandbade leicht die Temperatur erreicht, bei welcher die Verbindung $\frac{2}{3}$ ihres Chlorgehaltes verliert und in das gelblichweisse Goldchlorür übergeht; eine schon theilweise eingetretene Zersetzung wird übrigens beim Wiederauflösen des Salzes leicht wahrgenommen, da das Goldchlorür nicht löslich ist, sondern, indem es sich in Metall und Chlorid zerlegt wenigstens einen braunen pulverigen Rückstand von Gold hinterlässt. Ist dies der Fall gewesen oder haben sich durch einen Silbergehalt des Goldes weisse Flocken von Chlorsilber in der Flüssigkeit befunden, so ist es nöthig

vor der Vermischung mit Kochsalz zu filtriren; man mache das Filtrum möglichst klein und wasche nachher vollständig mit Wasser aus.

Die chemische Verbindung von Chlornatrium mit Goldchlorid besitzt die Formel $\text{ClNa} + \text{AuCl}_3$, allein es liegt nicht in der Absicht der Pharm. dieses krystallisirbare Doppelsalz herzustellen, wie aus den Gewichtsverhältnissen der angewendeten Materialien hervorgeht, denn: eine Drachme metallischen Goldes liefert nach $198 : 304,2 = 60 : x$. $x = 92,1$ Grane trockenes Goldchlorid; dieses zum Mischungsgewichte von 304,2 angenommen, verlangt nach: $304,2 : 58,6 = 92,1 : x$ $x = 17,7$ Grane Kochsalz; wir haben also ungefähr das sechsfache von der erforderlichen Quantität vor uns, oder, nach Abzug des Nöthigen, noch einen Ueberschuss von 5 Aequivalenten.

Es ist über dieses Präparat bemerkt worden, dass seine hygroskopische Eigenschaft nicht dem Doppelsalz selbst angehöre, sondern seinem Kochsalzgehalte; es ist richtig, dass das krystallisirte Chlorgoldnatrium keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, das Kochsalz aber an und für sich auch nicht, so dass man also genöthigt ist, das Feuchtwerden des Ganzen den kleinen Portionen Chlormagnesia zuzuschreiben, welche das Kochsalz führt und wäre es deshalb vorzuziehen, das reinere Sal Gemmae zu diesem Zwecke zu verwenden. Man hat das Präparat sorgfältig vor der Berührung mit organischen Körpern zu schützen, welche das Goldchlorid rasch und vollständig reduzieren.

Aurum foliatum.

Das Blattgold ist aus demselben Grunde kupferfrei wie das Blattsilber, weil durch die Vermischung des Goldes aus dem härteren Kupfer seine Ductilität zu sehr zu Verlust geht.

Axungia porci.

Schweinefett.

Adeps suillus — Schweineschmalz.

Das Schwein, von welchem man die eigentliche Stammraçe, *Sus Scropha ferus* das wilde Schwein, und das als Hausthier bekannte zahme Schwein *Sus Scropha domesticus* L. unterscheidet, gehört zur Klasse der Säugethiere — Mammalia, Ordnung der Vielhufer — Multungula, Familie der Borstenthiere — Setigera. Das Fett,

welches uns nur das zahme Schwein liefert, befindet sich fast in allen Theilen des Thiers, namentlich aber in grösserer Menge im sogenannten Panniculus adiposus unmittelbar unter der äusseren Haut und heisst da gewöhnlich „Speck“, ferner im Netz in der Bauchhöhle, an den Nieren etc. und diese letzteren geben nach dem Ausschmelzen das officinelle Schweineschmalz.

Man zerkleinert diese fettreichen Gewebe, schmilzt dieselben nach Abwaschen mit Wasser und Wasserzusatz bei gelindem Feuer gut aus, dekantirt und lässt das ausgeschmolzene Fett noch warm durch einen mit Werg belegten erwärmten Seiher laufen. Es ist hier namentlich eine zu grosse Hitze beim Ausschmelzen zu vermeiden, indem das Fett sonst gelblich wird; ferner ist es zweckmässig, das ausgeschmolzene Fett bei beginnendem Erstarren gelinde umzurühren bis es ganz weiss und undurchsichtig geworden ist, indem ausserdem beim Erstarren des Fettes in den Aufbewahrungsgefässen Spalten entstehen, durch welche die Luft zutreten kann, welche dann auf die Haltbarkeit des Fettes nachtheilig einwirkt. Das bei stärkerem Erhitzen der nach dem ersten Ausschmelzen gebliebenen häutigen Theile, der sogenannten Grieben, noch resultirende gelblich gefärbte Fett kann zu dunkler gefärbten Salben und Pflastern verwendet werden.

Das Fett ist ein Gemenge von ölsaurem, stearinsäurem und margarinsäurem Glyceryloxyd in wandelbaren Verhältnissen; so ist das im Winter ausgelassene immer fester als das im Sommer geschmolzene. Gut ausgelassenes Fett hält sich an kühlen Orten in verbundenen steinernen Töpfen sehr lange; der Luft jedoch ausgesetzt, werden die Fette ranzig durch Sauerstoffaufnahme, was sich dann durch Geruch und Geschmack verräth.

In früheren Zeiten waren verschiedene Thierfette im Gebrauch, doch hat man sich überzeugt, dass das Schweinefett alle anderen Fette vollkommen ersetzt, wesshalb von festen Thierfetten nur dieses noch officinell ist.

Baccae Juniperi.

Wachholderbeeren.

Die Beerenzapfen, daher richtiger Galbuli, von *Juniperus communis* L. Wachholder, einem in ganz Europa, mehr aber im nördlichen Theile, sowie auch im nördlichen Asien häufig vorkommender Strauch aus der Familie der Coniferen. Die Früchte werden erst im Herbste des zweiten Jahres reif und verändern dann die vorher