

Achter Abschnitt.

Von den Verbindungen des Cyans mit den einfachen Stoffen; Cyanide.

Vorbemerkung. Das Cyan, Cyanogen, richtiger Cyan oder Cyanogen, Kohlenstickstoff, Radical der Blausäure oder Blausstoff, Cyanogenium, ist zwar kein einfacher Körper und auch für sich nicht officinell, verhält sich aber gegen die einfachen Stoffe — dem Chlor, Jod und Brom analog — wie ein einfacher Körper und bildet mit mehreren derselben Verbindungen, die sehr wichtige Heilmittel sind. Es bildet sich, wenn Kali und Stickstoffkohle oder Kali, Kohle und Stickstoffgas oder eine stickstoffhaltige Materie in hoher Temperatur auf einander wirken oder wenn mit einem oralsäuren Metallsalz verbundenen oralsäures Ammoniumoxyd einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Nachdem verschiedene Chemiker sich mit der Untersuchung seiner Verbindungen beschäftigt hatten und auch schon Curaudau die Ansicht von dem Dasein eines Radikals welche mit Wasserstoff verbunden, die Blausäure darstelle, ausgesprochen hatte, wurde es doch erst von Gay-Lussac im Jahr 1815 entdeckt und in seinen Eigenschaften untersucht. Man erhält das Cyan, als eine gasförmige, bei hohem Druck trockbare flüssige, und beim Verdampfen dieser als eine feste Substanz, wenn Cyanquecksilber in einer Röhre erhitzt wird. Das Cyan verhält sich gegen die einfachen Stoffe wie das Chlor, Brom und Jod.

Acidum hydrocyanicum.

Acidum borussicum s. zooticum, Acidum tingens s. Coerulei berlinensis, Acor prussicus; Cyanwasserstoffsäure, Hydrocyan-säure, Blausstoffwasserstoffsäure, Wasserstoff-Blausstoffsäure, Blausäure, Berlinerblausäure, preussische, thierische oder zootische Säure, Blutsäure. Pharm. bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens., et unv.

Vorkommen, Bildung und Geschichte. Die Cyanwasserstoffsäure oder, wie sie gewöhnlich benannt wird, die Blausäure findet sich nicht, wie man früher annahm, fertig gebildet, sondern nur ihr Radical, das Cyan, in einem eigenthümlichen Verbindungsstande in mehreren vegetabilischen Theilen, besonders aber in der Rinde, den Blättern und Samen mehrerer Pflanzen aus den Gattungen Prunus und Cerasus. Sie bildet sich in allen Fällen, wo Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sich einander berühren und gegenseitig auf einander wirken, wie z. B. beim Erhitzen thierischer und überhaupt stickstoffhaltiger organischer Substanzen, beim starken Erhitzen des ameisensauren Ammoniumoxydes, bei der Zersetzung des festen Chloretyans mit Wasser, bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Cyanmetalle u. s. w. — Die Blausäure wurde zuerst von Scheele im Jahr 1782 auf eine höchst sinnreiche Weise aus dem von Diesbach und Dippel im Jahr 1704 entdeckten Berlinerblau dargestellt, nachdem schon zuvor Macquer gezeigt hatte, daß die Alkalien das Berlinerblau zersetzen und später Bergmann das blaufärbende Princip derselben den Säuren ange-

reicht hatte. Scheele hat jedoch nicht allein die Darstellung der Blausäure zuerst ausgeführt, sondern auch dieselbe untersucht, künstlich nachgebildet und als eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff oder, nach der damaligen Sprache und Theorie der Chemiker, als eine Verbindung von flüchtigem Alkali, Luftsäure und Phlogiston erkannt. Berthollet bestätigte diese Zusammensetzung und wies theoretisch nach, daß die Blausäure keinen Sauerstoff enthalte. Auch Curaudau machte sehr wichtige Beiträge zur näheren Kenntniß der Blausäure bekannt, bis endlich Gay-Lussac durch seine Experimente zu der klarsten Kenntniß der chemischen Natur und der quantitativen Zusammensetzung dieser Säure gelangte. Vor und nach Gay-Lussac lieferten auch Proust, Ittner, B. Gmelin, Berzelius und Andere, und in der neuesten Zeit Liebig und Wöhler viele Beiträge zur näheren Kenntniß dieser Säure, ihres Radikals und dessen Verbindungen. Ueber die Darstellung der reinen wie der verdünnten, zum medicinischen Gebrauch bestimmten Blausäure sind von vielen Chemikern und Pharmaceuten Vorschläge gemacht worden.

Darstellung. Die reine d. h. die wasserfreie Blausäure wird in den Apotheken nicht vorräthig gehalten, weshalb die Methoden, dieselbe zu gewinnen, hier nur angedeutet werden, nämlich entweder nach Gay-Lussac durch Zersetzung des Cyanquecksilbers mit concentrirter Salzsäure, oder nach Bauquelin durch Behandlung von erwärmtem Cyanquecksilber mit Schwefelwasserstoffgas, oder nach Trautwein durch Zersetzung des Cyaneisenkaliums mit Schwefelsäurehydrat und leiten des Blausäuredampfes über salzsauren Kalk (nach Bauquelin wegen des mit übergehenden Schwefelwasserstoffes zuvor über Bleiweiß) und Verdichten desselben in einer künstlich stark abgekühlten Vorlage. Wir müssen jeden jungen Pharmaceuten warnen, sich nicht unnöthigerweise mit der Darstellung dieser Säure in wasserfreiem Zustand zu beschäftigen, da sie äußerst flüchtig und ihr Dampf eins der heftigsten narkotischen Gifte ist; die geringste Unvorsichtigkeit kann das Leben des Experimentators fast rettungslos gefährden. Selbst bei der Bereitung der sehr verdünnten Blausäure, wie sie für den medicinischen Gebrauch in den Apotheken angefertigt wird, muß der Pharmaceut immer die größte Vorsicht und Besonnenheit walten lassen; er muß die Zersetzung in der gelindesten Wärme vornehmen, die Gefäße in welchem sich die Blausäure verdichten soll, so viel als möglich und im Sommer noch durch künstliche Mittel abkühlen, während der Arbeit Mund und Nase durch eine Schwammmaske sichern, die mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit befeuchtet ist, den umgebenden Arbeitsraum an verschiedenen Orten und zu wiederholten Malen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit besprengen, die Vorlage, in welcher die destillirende Blausäure aufgefangen wird, möglichst kalt erhalten, beim Auseinandernehmen des Apparates dichte lederne, doch gehörig gelenkige Handschuhe anziehen und augenblicklich das Laboratorium oder den Raum verlassen, wenn der Apparat während des Entwicklungsprocesses oder ein Gefäß, in welchem sich Blausäure befindet, zerspringen sollte.

Die Blausäure, wie sie in den Apotheken angefertigt und vorräthig gehalten wird, ist eine schwache Lösung derselben in Wasser und Weingeist; jedoch sind die Verhältnisse zwischen Säure und Lösungsmittel sehr verschieden, so daß z. B. nach der Pharm. saxon. die Lösung 1,9, nach der boruss 2,5, die slesv.-hols. 3, die Pharm. hass. sogar 18 bis 20 %

wasserfreie Blausäure in dem Präparat enthalten sein sollen. Der Pharmaceut muß sich daher streng nach seiner Landespharmacopöe richten und genau das angegebene Verfahren befolgen, während der Arzt die Mächtigkeit der Blausäure kennen und besonders in Gegenden, wo zwei oder mehrere Länder, in deren verschiedene Pharmacopöen gültig und in ihren verschiedenen Vorschriften aufgenommen sein können, zusammengränzen, bei seiner Praxis in den verschiedenen Landestheilen hierauf Rücksicht nehmen muß. Leider bildet unser Deutschland in manchen Gegenden ein derartiges Conglomerat von verschiedenen Staaten, daß der vielbeschäftigte Arzt in seiner Praxis nicht immer dieses berücksichtigen kann und deshalb schon der einzige Gegenstand „medizinische Blausäure“ den so oft geäußerten Wunsch einer allgemeinen deutschen Pharmacopöe den größten Stützpunkt giebt. — Als Lösungsmittel der officinellen Blausäure wurde anfangs von Giese und Anderen das reine Wasser, später aber von Ittner der Weingeist vorgeschlagen, weil er fand, daß sich die Blausäure mit diesem länger unzerlegt erhalte. Dieser Vorschlag wurde fast allgemein angenommen, bis Geiger, geleitet durch die sich entgegengesetzten Wirkungen von Blausäure und Alkohol, wieder Wasser als Lösungsmittel anwendete, was nun auch von der Pharm. badens. und univ. vorgeschrieben wird. — Die Vorschriften zur Bereitung der officinellen Blausäure sind nach den einzelnen Pharmacopöen folgende:

Pharm. bavar.: 4 Theile Cyaneisenkalium werden in einem gläsernen Gefäße in 16 Theilen Wasser gelöst und der Lösung 3 Theile concentrirte Schwefelsäure, welche zuvor mit 12 Theilen Weingeist von 0,840 spec. Gewicht verdünnt und wieder abgekühlt worden ist, zugesetzt. Das Gemisch wird bei einer $+14^{\circ}\text{C}$. nicht übersteigenden Temperatur unter öfterem Umschütteln digerirt, die Flüssigkeit von dem abgesetzten schwefelsauren Kali und Cyaneisen abgegossen in eine tubulirte Retorte gegeben und diese mit einer Vorlage verbunden, in welcher 20 Theile Wasser befindlich sind; nachdem der Apparat so aufgestellt worden ist, wie er während der Destillation stehen soll, wird die Oberfläche des Wassers in der Vorlage an der äußeren Wand durch einen Feilstrich oder ein Zeichen von schnell trocknendem, in Wasser unlöslichen, farbigen Firniß angedeutet, das Wasser herausgegossen und die Vorlage vollkommen getrocknet. Dann wird die Vorlage wieder in ihrer alten Stellung an die Retorte gesetzt, der Zwischenraum von beiden bestens vergeschlossen und die Destillation des Inhaltes der Retorte bei einer $+75^{\circ}\text{C}$. nicht übersteigenden Temperatur begonnen, wobei die Vorlage immer möglichst kühl gehalten wird. Ist so viel überdestillirt, daß das Destillat den Raum von den vorher abgemessenen 20 Theilen Wasser in der Vorlage einnimmt, so wird die Destillation unterbrochen und das Destillat in kleinen, gegen den Zutritt des Lichtes geschützten und mit Glasstöpseln gut verriegelten Gläsern als Acidum borussicum s. hydrocyanicum alcoholicum Pharm. bavar. aufbewahrt.

Pharm. hass. 16 Theile Cyaneisenkalium werden in einer tubulirten Retorte mit 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem gleichem Gewichte Wasser verdünnt und wieder abgekühlt worden ist, übergossen, eine Vorlage angesetzt, welche 14 Theile Alkohol enthält, Alles wohl verschlossen, die Vorlage mit einer kalt machenden Mischung umgeben und bei gelinder Wärme so viel aus der Retorte abdestillirt, daß der Inhalt der Vorlage 16 Theile oder so viel beträgt, als das

- Gewicht des in Arbeit genommenen Cyaneisenkaliums war. Die Flüssigkeit wird in kleine Gefäße gefüllt als Acidum borussicum s. hydrocyanicum alcohol. Pharm. hass. gegen Licht geschützt und gut verschlossen aufbewahrt.
- Pharm. slesv. hols.: Diese schreibt dieselben Verhältnisse zwischen Cyaneisenkalium und Schwefelsäure vor, wie die Pharm. hass., läßt aber die auftretende Blausäure in eine größere Menge Alkohol leiten; es soll nämlich 1 Theil Cyaneisenkalium in einer Retorte, welche an dem Hals mit einem rechtwinkelig gebogenen Gasleitungsrohr versehen ist, das in ein hohes Glas mündet, in welchem sich 4 Theile Alkohol befinden, mit einer kalten Mischung aus $\frac{1}{2}$ Theil concentrirter Schwefelsäure und eben so viel Wasser übergossen, Alles durch Mehlkleister und Blase verschlossen, die Retorte in ein Sandbad gesetzt, das hohe den Alkohol enthaltende Glas mit einer kaltmachenden Mischung umgeben und bei gelinder Hitze so lange destillirt werden, als sich noch zusammenhängende, ätherisch-ölige Streifen in dem Retortenhalse und dem Gasleitungsrohre zeigen und bis der Inhalt der Retorte noch etwas feucht ist, aber nicht vollkommen trocken wird. Dann zieht man die Gasleitungsrohre aus der Flasche so weit in die Höhe, daß der Inhalt derselben bei der Abkühlung der Retorte nicht in dieselbe zurücksteigen kann, läßt Alles kalt werden, nimmt den Apparat auseinander und vermischt den Inhalt der Flasche mit so viel Alkohol, daß die ganze Flüssigkeit 6 Theile beträgt und bewahrt sie als Acidum hydrocyanicum s. borussicum alcoholicum Pharm. slesv. hols. mit denselben Vorsichtsmaßregeln, wie bei vorigen, auf. 100 Gran dieser Blausäure sollen, mit Aetzkali, dann mit überschüssigem schwefelsaurem Eisenorydul und zuletzt mit Salzsäure vermischt, Berlinerblau geben, welches nach dem Auswaschen und Trocknen 4 Gran wiegt.
- Pharm. hannov.: Die Vorschrift ist ganz der der Pharm. slesv. hols. gleich, nur wird die Schwefelsäure mit dem Doppelten ihres Gewichtes Wasser vermischt, die Zerlegung in einem mit einem Helm versehenen Kolben unternommen, in die mit dem verlängerten Rohr des Helms verbundene Vorlage 3 Theile Alkohl gegeben (auf 1 Theil Cyaneisenkalium und $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure), die Destillation fortgesetzt, bis der Inhalt des Kolbens bald trocken wird, dann die verlängerte Röhre aus der Flüssigkeit der während der Destillation mit kaltem Wasser umgebenen Vorlage gezogen, Alles der Abkühlung überlassen und dann die Flüssigkeit mit so viel Alkohol vermischt, daß ihr Gewicht das Sechsfache von dem angewendeten Cyaneisenkaliums beträgt, als Acidum hydrocyanicum s. borussicum alcoholicum Pharm. hannov. aufbewahrt. Diese Säure soll in 100 Gran mit Ammoniak, salpetersaurem Silber und verdünnter Salpetersäure behandelt, 10,62 Cyan Silber geben, welche 2 Gran (richtiger 2,22) wasserfreier Blausäure entsprechen.
- Pharm. austriac.: Auch nach dieser wird ein den beiden vorhergehenden gleiches Präparat erhalten; es sollen nämlich in einer Retorte, welche mit zwei Woulffschen Flaschen verbunden ist, in welchen 8 Theile Alkohol von 0,850 spec. Gewicht vertheilt sind, 2 Theile gröblich gepulvertes Cyaneisenkalium mit einer erkalteten Mischung aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser übergossen, die Retorte in ein Aschenbad gesetzt, der Inhalt derselben bei der gelindesten Wärme der Destillation bis zur Trockne unterworfen, während derselben die Woulffschen Flaschen mit Eis umgeben und nach Beendigung der Destillation die Flüssigkeiten beider Flaschen

vereinigt und mit so viel Alkohol von 0,85 spec. Gewicht vermischt werden, daß das Gesamtgewicht derselben 12 Theile oder das Sechsfache von dem in Arbeit genommene Cyaneisenkalium beträgt; sie wird mit denselben Vorsichtsmaßregeln wie die früheren als Acidum hydrocyanicum s. horuss. alcoholicum Pharm. austr. aufbewahrt.

Pharm. horuss.: 1 Theil feingerriebenes, von Unreinigkeiten freies, käufliches Cyaneisenkalium wird in einen etwas hohen gläsernen Kolben gebracht und hier mit einer Mischung aus 2 Theilen reiner Phosphorsäure von 1,13 spec. Gew. und 3 Theilen Alkohol übergossen; über die Oeffnung des Kolbens wird ein Stück Mouffelin gespannt und dann ein Helm aufgesetzt, der mit einer Vorlage verbunden ist, in welcher sich ein Theil Alkohol befindet. Alles wird fest verklebt und die Vorlage in sehr kaltes Wasser getaucht, worauf die Destillation bei sehr gelinder Wärme eingeleitet und fortgesetzt wird, so lange noch etwas Flüssiges übergeht und der Rückstand in der Retorte nur noch feucht ist; man läßt dann den Apparat erkalten, vermischt das Destillat mit so viel Alkohol, daß das Gesamtgewicht 6 Theile beträgt und bewahrt es als Acidum hydrocyanicum s. horussicum alcoholicum Pharm. horuss. auf. Diese Blausäure soll, wie die nach der Pharm. slesv. hols. behandelt, 4 Gran Berlinerblau geben, die 2 Gran wasserfreier Blausäure entsprechen.

Pharm. saxon.: Diese schreibt das Verfahren der Pharm. horuss vor, nur daß sie statt der reinen aus Phosphor erhaltenen Phosphorsäure die Knochenphosphorsäurelösung von 1,13 spec. Gewicht gestattet. Das erhaltene Präparat wird als Acidum hydrocyanicum s. horussicum spirituosum Pharm. saxon. aufbewahrt. Diese Säure soll aus 100 Theilen 9,4 Thl. Cyan Silber geben, die 1,9 Thl. wasserfreier Blausäure entsprechen.

Pharm. badens.: 1 Theil Cyaneisenkalium wird bei gelinder Wärme in 4 Theilen destillirtem Wasser gelöst und in eine tubulirte Retorte gegossen, welche mit einer tubulirten Vorlage und diese durch eine zweischweifige Röhre mit einer Flasche, in welcher 5 Theile destillirtes Wasser befindlich ist, verbunden wird; der in der Tubulatur der Vorlage befestigte Schenkel der Gasleitungsröhre reicht beinahe bis an den Boden und der in der Flasche befestigte bis in das Wasser; nachdem Alles luftdicht verschlossen ist, wird durch die Tubulatur der Retorte eine erkaltete Mischung von $\frac{1}{2}$ Theil concentrirter Schwefelsäure und eben so viel Wasser gegossen, mit der Vorsicht, daß der Hals der Retorte — wie auch bei allen übrigen Methoden, wo die Zersetzung in einer Retorte vorgenommen werden soll — nicht unreinigt werde, die Vorlage und Flasche mit möglichst kaltem Wasser umgeben und die Destillation bei sehr gelinder Erhitzung eingeleitet und bis zum Trodnenwerden des Inhaltes der Retorte fortgesetzt, worauf man den Apparat erkalten läßt, ohne erst ihn in irgend einer Stellung zu verändern, da die beim Abfühlen etwa aus der Flasche zurückgehende Flüssigkeit nur in die Vorlage gelangen kann, und nachher die in der Flasche und der Vorlage befindliche Flüssigkeit vereinigt und als Acidum hydrocyanicum s. horussicum aquosum Pharm. badens. aufbewahrt. Ist die erhaltene Blausäure durch Berlinerblau gefärbt, so wird sie zuvor durch einen bedeckten Trichter in eine Flasche colirt. Diese Blausäure soll aus 100 Theilen 10 Theile Cyan Silber geben, die 2 Theilen wasserfreier Blausäure entsprechen.

Pharm. univ.: Diese hat dieselbe Vorschrift, wie die Pharm. badens.,

nur gestattet sie, daß statt der Vorlage und Flasche an den Hals der Retorte ein Götting'scher Kühlapparat, bestehend aus einem blechernen Kasten mit gläserner Dampföhre, befestigt und das Destillat im Chlorcalciumbad unternommen wird. Das Gewicht der erhaltenen wässerigen Blausäure soll das Neunfache des angewandten Cyaneisenkaliums betragen.

Von den anderwärts vorgeschlagenen und empfohlenen Methoden zur Darstellung der verdünnten Blausäure sind noch folgende erwähnungswerth: 1) Nach Scheele werden 2 Theile feinerriebenes Berlinerblau mit 1 Theil rothem Quecksilberoxyd und 6 Theilen Wasser einige Minuten lang bis zum Sieden erhitzt, wobei sich Quecksilbercyanid bildet, dann die Flüssigkeit abfiltrirt, mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Eisenfeile und $\frac{3}{4}$ Theil concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, bis alles in Lösung befindliches Quecksilber metallisch ausgeschieden ist, und dann in einer Retorte $\frac{1}{4}$ abdestillirt. Das Destillat, aus wässeriger Blausäure bestehend, wird von der etwa mit übergegangenen Schwefelsäure durch Destillation über Kreide befreit. — 2) Nach Bauquelin und Proust wird durch eine kalte Auflösung von 1 Theil Cyanquecksilber in 8 Theilen Wasser so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis dieses unzersezt entweicht, die Flüssigkeit, welche Blausäure gelöst enthält, von dem abgeschiedenen Schwefelquecksilber in einem bedeckten Trichter durch Filtriren getrennt und von dem beigemischten Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit etwas kohlensaurem Bleioxyd befreit. Die so gewonnene Blausäure enthält aber nach Trautwein Schwefelblausäure und nach Gieschow auch Blei gelöst, was auch nach der von Göbel vorgeschlagenen Abänderung des Bauquelin'schen Verfahrens, nämlich statt des Wassers Alkohol zur Lösung des Cyanquecksilbers zu verwenden, zum Theil stattfinden wird. 3) Nach Clarke wird eine Lösung von 1 Theil Weinsteinensäure in 40 Theilen Wasser mit $2\frac{3}{4}$ Theilen grob zerstückeltem Cyankalium d. h. eine Verbindung von Cyan mit Kalium ohne Eisengehalt, bei sehr niedriger Temperatur in einem verschlossenen Gefäß in Verührung gesetzt und die Mischung von Zeit zu Zeit geschüttelt; die Flüssigkeit enthält nach der vollständigen Zersezung 3% wasserfreie Blausäure und in der Unze $2\frac{1}{2}$ bis 3 Gran Weinstein gelöst. Diese Methode ist gewiß deshalb sehr empfehlenswerth, daß sie ganz ohne Gefahr ausgeführt werden und der geringe Gehalt von Weinstein ohne wesentlichen Einfluß auf diese Säure sein kann, vielleicht sogar ein Mittel ist, daß sie länger haltbar wird; dieser Weinsteingehalt kann aber auch noch beinahe auf Nichts geführt werden, wenn man statt des Wassers Alkohol zur Lösung der Weinsteinensäure benützt, da der beim Zutommen von Cyankalium sich bildende Weinstein in Alkohol unlöslich ist; das richtige Verhältniß ist 1 Theil reine krystallisirte Weinsteinensäure und $2\frac{1}{2}$, richtiger 2,47 Theile Cyankalium auf 40 Theile wasserhaltigen Alkohol, wo dann eine weingeistige Blausäure von 2,5% reinen Säuregehalt ohne Destillation gewonnen werden kann. Fr. Dbr. — Trautwein u. Magendie haben vorgeschlagen, die medicinische Blausäure durch Zusammenmischen von 1 Theil wasserfreier Blausäure mit $8\frac{1}{2}$ Theilen destillirtem Wasser darzustellen, ein Verfahren, was immer ein ganz gleichmäßiges Präparat liefert, aber wegen der gefahrvollen Bereitung der hierzu nothwendigen wasserfreien Blausäure nicht zu empfehlen ist.

Duflos zeigte im Jahr 1828 schon, daß unter der großen Menge Vorschriften, welche zur Bereitung der medicinischen Blausäure vorgeschlagen worden sind, sich wenige nur dazu eignen, ein haltbares und jedesmal

gleichmäßig concentrirtes Präparat darzustellen, und daß bei der Bereitung einer medicinischen Blausäure von den erwähnten Eigenschaften folgende Maßregeln zu beachten sind:

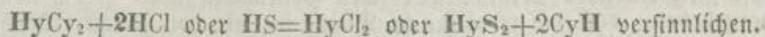
- 1) Anwendung eines fortwährend sich gleichbleibenden Wärmegrades, was nur durch Destillation im Wasser- oder Chlorcalcumbad möglich ist.
- 2) Entwicklung der Blausäure in Gasform und Leiten derselben durch eine passend gebogene Röhre in ein Gefäß, in welchem sich das Lösungsmittel — Alkohol oder Wasser — befindet und gehörige Abkühlung desselben.
- 3) Hinreichende Menge von Säure — Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure — zur Zersetzung der Cyanverbindung, damit nicht bei Anwendung verschiedener Säuren von abweichendem specifischem Gewicht ebenfalls eine Abweichung in der Stärke der erhaltenen Blausäure hervorgebracht werde.

Duflos überzeugte sich durch eigene Versuche, daß bei Nichtbeachtung einer oder der anderen dieser Maßregeln Anlaß zu den gerügten Uebelständen gebe und machte noch besonders darauf aufmerksam, wie verwerflich die Anwendung einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol zur Zersetzung des Cyaneisensaliums — wie sie zuerst von Ittner vorgeschlagen und von der Pharm. havar. vorgeschrieben worden ist — sei, da sich diese beiden Körper gegenseitig zersetzen, und wie irrig die von Bauquelin vorgeschlagene, mit allgemeinem Vertrauen aufgenommene Methode, abgesehen von ihrem Gehalt an Schwefelblausäure und Blei, diesem Vertrauen entspricht, indem er ihren Gehalt an wasserfreier Blausäure zwischen 1,75 und 2,25% variirend fand. — Duflos schlug zur Darstellung einer immer gleichmäßig starken Blausäure diejenige Methode vor, wie sie im Wesentlichen von der Pharm. hass., slesv.-hols., hannov. und austriac. vorgeschrieben worden ist. — In der von Liebig besorgten Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie wird jedoch noch hervorgehoben, daß die medicinische Blausäure nie von gleicher Beschaffenheit und Stärke erhalten werde und daß selbst bei Befolgung aller Vorsichtsmaßregeln das Destillat immer nur $\frac{1}{3}$ von derjenigen Quantität Blausäure, welche der Rechnung nach darin enthalten sein sollte, enthalte, was unstreitig daher rührt, daß bei der Zersetzung des Cyaneisensaliums ein Theil des Cyankaliums mit dem Eisencyanür in Verbindung bleibt (Gay-Lussac nimmt sogar an, daß nur $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Cyankaliums zersetzt werde); es sei deshalb vorzuziehen, eine stärkere Blausäure z. B. durch Zersetzung von 2 Theilen Cyaneisensalium mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser und Leiten des Blausäuredampfes in 2 Theile kaltes Wasser darzustellen, diese auf die unten angegebene Weise auf ihren Gehalt an wasserfreier Säure zu prüfen und dann mit so viel Wasser oder Weingeist zu vermischen, daß sie die von der Pharmacopöe vorgeschriebenen Procente an wasserfreier Blausäure enthalte; hat man z. B. gefunden, daß die so gewonnene Säure in 60 Gran 10,4 Gran also in 100 Theilen 17,33 Theilen wasserfreie Blausäure enthalte und die gesetzliche Landespharmacopöe verordne eine Blausäure von 3% reinem Säuregehalt, so müssen zu 100 Theilen dieser Säure 477,34 Theile Wasser oder Alkohol gesetzt werden, denn 3 Blausäure zu 97 Wasser = 17,33 Blausäure: (560 — 82,64) = 477,34 Wasser.

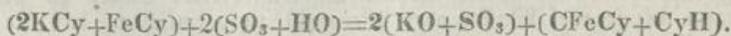
Wackenroder bemerkte bei einer neuerdings von ihm publicirten Methode der Bereitung der Blausäure, daß das Kaliumeisencyanür nicht einmal als solches vollständig zersetzt werde, sondern sich bei der Ein-

wirkung der Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf dieses Doppelscyanür eine Verbindung von Kaliumeisencyanür und Eisencyanür neben schwefelsaurem Kali abscheide und daß die Phosphorsäure überhaupt weniger zerlegend (oder Blausäure bildend) wirke, als die Schwefelsäure, durch welche aber wiederum eine entsprechende Quantität Ameisensäure gebildet werde, deren Gegenwart er aber nicht nachtheilig für die medicinische Blausäure hält; er hebt ferner hervor, daß die Blausäure am zweckmäßigsten aus einer Retorte entwickelt werde, deren Hals kurz abgesprengt ist und die in dem Sand- oder Aschenbad so gestellt wird, daß der Hals in einem Winkel von ungefähr 45° aufwärts steigt, worauf man zuerst mittels eines durchbohrten Korkes eine etwas stumpfwinkelig gebogene und mit dem längeren Schenkel nach unten sich etwas neigende Gasleitungsröhre in die Mündung des Retortenhalses setzt, mit der Röhre selbst eine auf dem Ring eines Stativs ruhende, mit der Tubulatur nach unten gedrehte Vorlage verbindet und an die Tubulatur derselben eine stumpfwinkelig gebogene Gasleitungsröhre setzt, daß der eine Schenkel vertikal in eine untergesetzte Flasche, in welcher entweder das Destillat gesammelt oder die gasförmig auftretende Blausäure durch das vorschriftsmäßige Lösungsmittel verdichtet wird, mündet; diese Flasche selbst steht in einer Schale mit Wasser oder Eis umgeben.

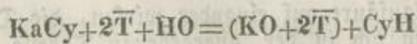
Erklärung. Wenn Cyanquecksilber und Salzsäure in schwach erhöhter Temperatur mit einander in Berührung kommen, so tauschen sie ihre Bestandtheile aus, das Chlor tritt an das Quecksilber zu Quecksilberchlorid und das abgestoßene Cyan verbindet sich mit dem freigewordenen Wasserstoff zu Cyanwasserstoff, welcher als ein sehr flüchtiger Körper in Dampfform entweicht und sich in erniedrigter Temperatur verdichtet. Ganz gleich verhält sich Schwefelwasserstoff zu Quecksilbercyanid, indem hier Schwefelquecksilber gebildet wird. Die Prozesse lassen sich durch die Formel



Wirkt wasserhaltige Schwefelsäure auf das Cyaneisenkalium, welches eine Verbindung von 1 Misch.-Gew. Eisencyanür und 2 Misch.-Gew. Cyanalkalium ist, so wird nur das Cyanalkalium (nach Gay-Lussac sogar nur $\frac{2}{3}$ derselben) zerlegt, indem sich das Kalium auf Kosten des Wassers oxydirt und dann mit Schwefelsäure verbindet, das freiverdende Cyan aber mit dem abgestoßenen Wasserstoff zu Cyanwasserstoff verbindet, der wiederum mit dem unzerlegten Eisencyanür eine Verbindung eingeht, die jedoch schon durch die Thätigkeit der Wärme zerlegt und Blausäure abgeschieden wird; nachstehende Formel versinnlicht den ersten Theil des Processes:

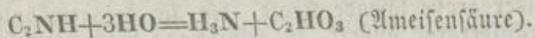


Wird, nach dem Scheele'schen Verfahren, das Cyanquecksilber mit Schwefelsäure und Eisen in Berührung gesetzt, so tritt der durch die Reaction der beiden letzten Stoffe entwickelte Wasserstoff an die Stelle des sich abscheidenden Quecksilbers mit dem Cyan zu Blausäure zusammen. Wirken Cyanalkalium und eine hinreichende Menge Weinstein säure auf einander, so wird durch das Bestreben der letzteren, mit Kali ein saures, schwerlösliches Salz zu bilden, das Kalium auf Kosten des vorhandenen Wassers oxydirt und der dabei freiverdende Wasserstoff verbindet sich mit dem Cyan zu Blausäure, was die Formel



zeigt; die Blausäure löst sich in dem vorhandenen Wasser oder Weingeist und ist ganz rein von Weinsäure, wenn Weingeist und dieser möglichst stark zur Lösung benutzt worden ist; es ist daher nicht nothwendig, die Flüssigkeit der Destillation zu unterwerfen.

Eigenschaften. Die wasserfreie Blausäure stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle, tropfbare Flüssigkeit von 0,6967 spec. Gewicht bei 18° dar, welche bei -15°C. zu einer festen, faserigen, krystallinischen Masse erstarrt, was aber nach Schulz von einem Wassergehalt herrührt und ganz wasserfreie Säure noch nicht bei -49° fest wird. Sie siedet bei +26,5°C., gehört demnach zu den flüchtigsten Flüssigkeiten und verdampft an der Luft so schnell, daß ein Tropfen an freier Luft durch sein rasches Verdunsten so weit abgekühlt wird, bis er auf seiner Oberfläche erstarrt. Sie riecht eigenthümlich, bittermandelartig, aber höchst durchdringend, Husten erregend und die Augen zum Tränen reizend und schmeckt anfangs erfrischend, dann stechend scharf oder brennend und bitterlich. Die Blausäure wirkt sowohl in tropfbarer als auch in Dunstform im höchsten Grade narkotisch giftig, und tödtet plötzlich, wenn sie in den Venen unmittelbar in das Blut gebracht wird, weshalb schon eine Verwundung mit einem Glassplitter, an welchem sich etwas Blausäure befindet, fast augenblicklich den Tod veranlassen kann; ihr Dampf lähmt alle menschlichen Körperteile, die er berührt, so sehr, daß die Oberflächen derselben mehrere Stunden lang alles Gefühles beraubt zu sein scheinen. Die Blausäure löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether, röthet kaum Lackmus, ist leicht entzündlich und brennt mit weißer, leuchtender Flamme; sie zerfällt sehr leicht, besonders unter Einwirkung des Lichtes, unter Bildung von Ammoniak und eines braunen Niederschlags; geringe Mengen von Säuren verhindern diese Zerlegung, concentrirte Mineralsäuren beschleunigen sie, besonders bei Gegenwart von Wasser, unter Bildung von Ammoniak und Ameisensäure, was sich durch nachstehende Formel verständlich läßt, wenn das Cyan durch C₂N ausgedrückt wird.



Die officinelle d. h. die mit Wasser oder Weingeist vermischte Blausäure riecht, schmeckt und wirkt wie die reine Blausäure, aber im Verhältniß ihrer mehr oder minder großen Verdünnung schwächer; sie ist nicht so leicht zerlegbar wie die wasserfreie Säure und reagirt nicht auf Lackmus oder Curcumä. Ihr Gehalt an wasserfreier Blausäure ist nach der von Duflos angegebenen Tabelle folgender.

Pharm. havaric.	= 4% wasserfreie Säure.
" hassiae	= 18—20%.
" borussic.	= 2,5% (nach der Pharm. boruss. nur 2%).
" slesv. hols.	= 3% (nach der Pharm. slesv.-hols. nur 2%).
" hannov.	= 2% (Angabe derselben Pharmacopöe).
" austriac.	= 2,5%.
" saxon.	= 1,9%.
" badens.	= 2,5% (nach derselben Pharm. aber nur 2%).
" univ.	= 2,5% (nach der Pharm. univ. berechnet).

Werden mit den Verhältnissen, in welchen die Stoffe zur Darstellung

der medicinischen Blausäure auf einander wirken, die Destillationsmassen verglichen, so zeigen sich in der angegebenen Tabelle verschiedene Abweichungen, denn sie wird bereitet nach der

Pharm.	bavar.	aus 1 Th. FeCy + 2KCy u.	$\frac{3}{4}$ Th. SO ₃ Destillat =	5 Th.
"	hass.	" 1 " " "	$\frac{1}{2}$	" = 1 "
"	boruss.	" 1 " " "	2	PO ₂ , 5 " = 6 "
"	saxon.	" 1 " " "	2	" = 6 "
"	slesv. hols.	" 1 " " "	$\frac{1}{2}$	SO ₃ " = 6 "
"	hannov.	" 1 " " "	$\frac{1}{2}$	" " = 6 "
"	austriac.	" 1 " " "	$\frac{1}{2}$	" " = 6 "
"	badens.	" 1 " " "	$\frac{1}{2}$	" " = 9 "
"	univ.	" 1 " " "	$\frac{1}{2}$	" " = 9 "

Prüfung. Die officinelle Blausäure muß wasserhell sein und soll eigentlich Lackmuspapier nicht roth färben; da aber ein sehr geringer Gehalt von Mineralsäure ihre Haltbarkeit vermehrt, so ist eine bleibende Röthung des Lackmuspapiers kein Grund, sie zu verwerfen; sie muß sich vollständig verdampfen lassen und darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt oder gefällt werden, wo sie dann Blei oder Quecksilber enthält; durch salzsauren Baryt wird Schwefelsäure, u. durch Eisenoxyduloryd-falze Cyanammonium und Schwefelblausäure erkannt, indem ersteres jene Salze blaugrün färbt und letztere braunroth färbt. Salzsäure wird dadurch erkannt, daß man die Blausäure in sehr gelinder Wärme so weit verdampft, bis aller Geruch verschwunden ist, und dann durch salpetersaures Silber die rückständige Flüssigkeit auch diese Verunreinigung prüft. Die Concentration der Blausäure hat man auf verschiedenen Wegen zu erforschen gesucht; die ältere, auch noch von einigen Pharmacopöen aufgenommene Methode besteht darin, daß man eine bestimmte Menge Blausäure schwach mit Aetzkalilauge übersättigt, dann mit einer hinreichenden Menge salzsaurer Eisenoxydlösung vermischt und den gebildeten Niederschlag mit verdünnter Salzsäure behandelt, bis er rein blau erscheint, worauf er gewaschen, gut getrocknet und gewogen wird; da aber dieser Niederschlag verschiedene Mengen von Cyan enthalten kann, so eignet sich diese Methode nicht zur quantitativen, aber sehr gut zur qualitativen Bestimmung der Blausäure. Eine andere Methode ist von Ure angegeben worden und besteht darin, ihre Mächtigkeit durch die mehr oder minder große lösende Kraft, die sie bei gewöhnlicher Temperatur auf Quecksilberoryd äußert, zu erforschen; man vermischt die Blausäure mit etwas — etwa einem Tropfen — Kalilauge, bringt sie mit einer gewogenen Menge Quecksilberoryd in Berührung und wiegt nachher das gewaschene und trockene Quecksilberoryd wieder; 4 Theile Verlust desselben drücken 1 Theil Blausäure aus. Die sicherste Methode ist die, in welcher die Blausäure oder vielmehr das Cyan derselben an Silber gebunden wird, wo es dann eine unlösliche Verbindung darstellt: man wiegt eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Blausäure in einem Glas ab, in welchem sich schon eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoryd befindet, schüttelt Alles gut unter einander und prüft nach dem Absetzen des Niederschlages, ob durch frischen Zusatz von salpetersaurer Silberlösung noch ein Niederschlag entsteht, in welchem Fall von dieser noch eine hinreichende Menge zugesetzt wird, bis alles Cyan sich mit dem Silber verbunden hat; der erhaltene Niederschlag wird dann gut ausgewaschen, scharf getrocknet und gewogen; 5 Theile desselben entsprechen 1 Theil Blausäure. Zur Beseitigung des zeitraubenden Auswaschens und Trocknens hat Duflos vorgeschlagen, die Stärke einer

Blausäure durch die Menge einer Silberlösung von bekannter Concentration, die zur Bildung von Cyansilber nothwendig ist, zu erforschen; man löst $6\frac{1}{2}$ Theile salpetersaures Silberoxyd in $93\frac{1}{2}$ Theilen destillirtem Wasser als Probeflüssigkeit; dann wiegt man 100 Gran der zu untersuchenden Blausäure, in einem mit einem Glasstöpsel zu verschließenden Glas ab und versetzt sie so lange in kleinen Portionen mit der Probeflüssigkeit, bis sich nach dem jedesmaligen Umschütteln kein Geruch nach Blausäure mehr zeigt oder, noch besser, bis ein Tropfen der Probeflüssigkeit in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit keine Trübung mehr verursacht, wobei man besonders gegen das Ende der Fällung sehr vorsichtig verfahren und die Probeflüssigkeit nur tropfenweise zusetzen muß. Ist alles Cyan abgeschieden, so wird die Menge der Probeflüssigkeit, welche zur Fällung nothwendig war, dem Gewicht nach bestimmt; 100 Gran Probeflüssigkeit geben, mit hinreichender Blausäure vermischt, 5,1234 Gran Cyansilber, welche 1,045 Gran wasserfreier Blausäure entsprechen. Bei diesen Versuchen muß man sich aber zuvor von der Abwesenheit von Salzsäure in der Blausäure überzeugen haben.

Anwendung. Die Blausäure gehört zu den am flüchtigst wirkenden narfotischen Heilmitteln und wird als ein schmerzstillendes, den gereizten Zustand der Blutgefäßnerven deprimirendes und den Verflüssigungsproceß mächtig beförderndes Mittel innerlich, am besten nur mit Weingeist und aromatischen Wassern vermischt, gegen Krampfkrankheiten der Athmungs- und Circulationsorgane, besonders als Palliativmittel im Krampfasthma, in den sticenden Athmungsbeschwerden der Brustwassersüchtigen, im Keichhusten, Sticdhusten, bei Brustbräune, namentlich aber im Siarrkrampf (von Klein u. A. hiefür als „den Tod erleichternd“ bezeichnet), in der Wasserscheu, Fallsucht, im Gesichtschmerz, bei Magendrücken, Hüftweh und chronischem Erbrechen, innerlich und äußerlich zu Einspritzungen gegen Gebärmutterkrebs und äußerlich gegen stark juckenden und bösarartigen Flehtenausschlag und cariösen Zahnschmerz angewendet. Auch hat die Blausäure gegen entzündliche Lungen- und Herzleiden, und besonders in der Lungenschwindhucht durch Magendie einen großen Ruf gewonnen, wogegen aber andere Aerzte austraten und besonders Neumann auf die Behauptung von Magendie, daß er mit Blausäure Individuen geheilt, die alle Zeichen der Phthisis im ersten und weiter vorgeführten Grade zeigten, erwiederte „wenn man das Ende aller Leiden als einzig wahre Hilfe ansieht, so ist freilich Blausäure sehr hilfreich.“ Gewiß ist es, daß eine gute, frische, immer gleichmäßig starke Blausäure dem Arzt viel größere Sicherheit in der Anwendung gewährt, als die Blausäure-haltigen Wasser, die in der neueren Zeit wiederum mehr gebraucht werden, obgleich sie in ihrem Gehalt an Blausäure bei jeder Bereitung, selbst bei Befolgung aller Vorsichtsmaßregeln, sehr verschieden ausfallen können. Solcher Blausäure haltigen Wasser sind mehrere officinell, nämlich:

Aqua Amygdalarum amararum cohobata s. concentrata; concentrirtes Bittermandelwasser. Pharm. bavar., hass., horuss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Darstellung. Das Bittermandelwasser ist eins derjenigen destillirten Wasser, welche bei ihrer Bereitung mit der größten Vorschrift behandelt und immer auf ein und dieselbe Weise bereitet werden müssen. Die Vorschriften der einzelnen Pharmacopöen, wobei die mit * bezeichneten gestatten, die vorschriftsmäßige Menge bittere Mandeln zuvor durch Pressen vom fetten Oele zu befreien, sind nach folgenden Verhältnissen angegeben:

Pharm.	bavar.	3 pfd.	mandeln,	6 Unzen	Weingeist,	9 pfd.	Wasser,	ohne Digestion,	3 pfd.	Destillat.				
*	"	hass.	3	"	"	2	"	zisthol	6	"	begleichen	3	"	"
"	"	boruss.	3	"	"	6	"	"	15	"	12 fünfbigige Digest.	3	"	"
*	"	slesv.hols.	3	"	"	5	"	Weingeist	6	"	ohne Digestion	3	"	"
"	"	hannov.	3	"	"	3	"	zisthol	15	"	begleichen	3	"	"
*	"	ausriac.	3	"	"	4 $\frac{1}{2}$	"	"	9	"	12 fünfbigige Digest.	3	"	"
*	"	saxon.	3	"	"	6	"	Roßsalz	15	"	ohne Digestion	3	"	"
*	"	badens.	3	"	"	fein Zufatz	"	"	18	"	12 fünfbigige Digest.	3	"	"
*	"	univ.	3	"	"	begleichen	"	"	12	"	begleichen	3	"	"

Die bitteren Mandeln werden zuvor gestoßen und durch ein Sieb geschlagen, können jedoch ohne Nachtheil für das destillirte Wasser durch kaltes Pressen von dem größten Theil des fetten Oeles befreit werden; dieses nimmt dabei nicht eine Spur des ätherischen Oeles auf, kann für viele Zwecke als Mandelöl benützt werden und seine Entfernung erleichtert die Destillation. Der nach Pressen erhaltene Mandelsuchen wird wiederum zu einem feinen Pulver zerstoßen, dieses nach und nach mit Wasser angerührt und dann die Masse unter vorschriftsmäßigem Zusatz entweder sogleich oder nach 12stündiger Digestion der Destillation unterworfen. Die unmittelbare Destillation der Masse giebt jedoch nach Geiger's Versuchen ein an blausäurehaltigem, ätherischem Bittermandelöl schwächeres Destillat, als wenn sie zuvor einige Zeit digerirt wird und Liebig und Wöhler bewiesen später, daß die Digestion unbedingt nothwendig sei, wenn blausäurereiches Destillat erhalten werden soll. Diese thaten nämlich dar, daß in den bitteren Mandeln weder Blausäure noch ätherisches Bittermandelöl präexistire, sondern diese beiden sich erst durch die gegenseitige Einwirkung zweier in den bitteren Mandeln enthaltenen Stoffe, des Amygdalins und des Emulsins oder, wie es von Robiquet seiner Wirkung auf Amygdalin wegen benannt worden, des Synaptas unter Mitwirkung von Wasser bilden; aus den ferneren Versuchen dieser beiden Chemiker ergab sich, daß das Emulsin nicht allein in der Wärme coagulirt wird und auf das Amygdalin nicht mehr die geringste Wirkung äußert, sondern auch zu Zersetzung des letzteren durch ersteres eine gewisse Menge und zwar so viel Wasser erforderlich ist, daß sich das durch die gegenseitige Einwirkung beider Stoffe — welche am zweckmäßigsten durch eine 6 bis 12stündige Digestion der bitteren Mandeln mit Wasser bei einer +400 C nicht übersteigenden Temperatur eingeleitet und ausgeführt wird — bildende ätherische Bittermandelöl in demselben lösen kann (vergl. auch Amygdalin unter dem Artikel „ätherisches Bittermandelöl“ in diesem Band). Da nun auch der Alkohol das Emulsin niederschlägt, so ist es rathsam, die vorgeschriebene Menge desselben erst kurz vor der Destillation dem Gemische beizufügen, was jedoch auch Geiseler noch für schädlich hält und vorschlägt, ihn erst dem Destillate zuzusetzen. — Da das Amygdalin auch durch das in den süßen Mandeln enthaltene Emulsin in Blausäure und Bittermandelöl zerlegt wird, so ist es von Liebig und Wöhler als Ersatzmittel des Bittermandelwassers in folgender Form vorgeschlagen worden: man soll 2 Drachmen süße Mandeln mit Wasser zu einer Emulsion zerreiben und in der 1 Unze betragenden Colatur 17 Gran Amygdalin lösen; man erhält dadurch ein Gemisch, welches 40 Gran der Blausäure nach der preussischen Pharmacopöe und 10 Drachmen gut bereitetem Bittermandelwasser entspricht.

Die Destillation der Mischung aus bitteren Mandeln und Wasser ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da die dem Boden des Destillirgefäßes zunächst liegende Mandelkleie bei der ersten Einwirkung der Hitze zu einer fleisterartigen Masse aufquillt, wodurch die gleichmäßige Vertheilung der Wärme nach den oberen Schichten verhindert wird, die untere Schicht aber anbrennt und der Gehalt an Del in dem Destillat vermindert wird; bei vermehrter Erwärmung mengt sich die untere wärmere mit der oberen kälteren Schicht und es beginnt eine so ausnehmend rasche und starke Dampfbildung, daß die Masse plötzlich aufschäumt und sich die flüchtigeren Theile des Destillates in so großer Menge entwickeln, daß selbst die besten Kühlapparate nicht im Stande sind, Alles zu verdichten

und in diesem Zeitpunkt so viel derselben ungelöst entweichen, daß sich ihre Dämpfe an der Oeffnung des Kühlrohrs entzünden lassen und mit großer, leuchtender Flamme verbrennen; da aber gerade die ersten Antheile der Destillation die größte Menge Blausäure enthalten, so geht dann ein ziemlicher Theil derselben verloren. Der Blausäuregehalt nimmt in dem Maße ab, als die Destillation fortschreitet; das zuerst übergehende Wasser enthält auch die größte Menge ätherisches Del und ist trotz dem klar; später vermindert sich der Delgehalt und das Destillat wird trübe und selbst milchig, aber sogleich wieder klar, wenn es mit den ersten klaren Antheilen des Destillates vermischt wird, wahrscheinlich weil die in diesem enthaltene Blausäure lösend auf das ätherische Del wirkt. — Mohr hat zur Vermeidung des schädlichen Anbrennens folgenden empfehlenswerthen Vorschlag gemacht. Man legt auf den Boden der Destillirblase, welche sich überhaupt zweckmäßiger zur Destillation eignet, als eine Retorte, wenn jene gut verzinnt und mit einem Helm und Kühlrohr von reinem Zinn versehen ist, eine zwei Zoll hohe Schicht Stroh und breitet ein so großes Stück grobes Leinzeug darüber aus, daß es an den Wänden der Blase in die Höhe steht; man gießt dann reines Brunnenwasser in dieselbe, bis es über dem Tuche sichtbar wird, und gießt dann die vorher lauwarm angebrühte, in Digestion gewesene Mandelemulsion so vorsichtig hinzu, daß sie sich so wenig wie möglich mit dem Wasser vermischt. Wird nun die Erhitzung langsam eingeleitet, so geht dann die Destillation, welche eine eigentliche Dampfdestillation ist, sehr leicht vor sich; die Wasserdämpfe durchdringen vom Boden aus die breiige Masse, coaguliren das Emulsi, welches dann nicht mehr leicht durch die Zwischenräume des Leinzeuges hindurchgeht, und nehmen die flüchtigen Stoffe mit fort; wenn das Kochen so weit getrieben ist, daß die Dampfblasen sich an der Oberfläche öffnen, ist kein Uebersteigen mehr zu befürchten. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis die vorschriftsmäßige Menge des Destillates, welche nach allen angeführten Pharmacopöen der der in Arbeit genommenen Mandeln gleich ist, und dem zu Folge auch immer ein Blausäure und Bittermandelöl gleich reiches Präparat erhalten wird. — Der Zusatz von Kochsalz zu dem zu destillirenden Gemische bezweckt gleichfalls eine raschere Gerinnung des Emulsins. — Die Destillation des Gemisches wird nach Geiger am zweckmäßigsten in einem Chlorcalciumbad vorgenommen, wodurch ein Anbrennen der organischen Stoffe gänzlich vermieden wird; die Pharm. badens. und univ. schreiben dieses sogar vor. Man stellt die Destillirblase in irgend ein großes eisernes Gefäß, in welchem eine Auflösung von 1 Theil desjenigen salzsauren Kalkes, wie er bei vielen chemischen Processen als Nebenprodukt erhalten wird, in 2 — 3 Theilen Wasser befindlich ist und erhitzt dieses durch freies Feuer. Bei Anwendung von Retorten behufs der Destillation des Bittermandelwassers muß man dieselbe immer in einem Wasserbade, dessen Temperatur durch einen mehr oder minder großen Zusatz von salzsaurem Kalk erhöht werden kann, vornehmen; man bringt die Retorte in einem Kessel auf einen Strohfranz und umgibt sie hier so weit mit Wasser und salzsaurem Kalk, daß jene von der Flüssigkeit nicht gehoben wird; an den Hals der Retorte befestigt man einen Götting'schen oder anderen passenden Kühlapparat, wie er Bd. 1. S. 59 ff. beschrieben ist; an die Oeffnung des Kühlrohrs wird die Vorlage angefügt und so viel verklebt oder verbunden, daß die atmosphärische Luft entweichen kann; wenn die Destillation begonnen hat, kann die Temperatur dadurch erhöht werden, daß man zu dem Bad, nach

und nach festes Chlorcalcium setzt; das verdunstende Wasser muß jedoch immer durch Neues ersetzt werden. — Duflos giebt die von den Pharmacopöen vorgeschriebene Menge Weingeist oder Alkohol gar nicht zu dem destillirenden Gemische, sondern in die Vorlage und verlängert das Kühlrohr durch ein knieförmig gebogenes Glasrohr, welches in den Weingeist eintaucht und, nachdem ungefähr $\frac{1}{4}$ der vorgeschriebenen Menge überdestillirt ist, wird die Vorlage niedriger gestellt.

Eigenschaften und Prüfung. Das Bittermandelwasser stellt eine mehr oder weniger milchig trübe oder auch, besonders nach längerem Aufbewahren und bei größerem Gehalt an Weingeist, vollkommen klare, neutrale Flüssigkeit dar; es hat den eigenthümlichen starken Geruch und Geschmack der bitteren Mandeln und ist eine Lösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl in reinem oder weingeisthaltigem Wasser. Es verändert sich bei längerem Aufbewahren selbst in gegen Luft und Licht geschützten Gefäßen und verliert nach und nach an Blausäuregehalt. Man erkennt die Blausäure in diesem Wasser dadurch, daß man es mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch macht, dann eine erforderliche Menge von der Lösung eines Eisenoxydulsalzes zusetzt und endlich, nachdem Alles tüchtig unter einander geschüttelt worden ist, die Mischung mit etwas überschüssiger Salzsäure vermischt, wobei sich der ursprüngliche schmutzigbraune Niederschlag unter theilweiser Verminderung blau färbt und nun Berlinerblau darstellt. Diese Methode aber zur quantitativen Bestimmung der Blausäure zu benutzen, wie von der Pharm. horuss. vorgeschrieben ist, hat sich als eben so ungenau erwiesen, wie bei der Bestimmung der Blausäure in ihrer reinen wässerigen oder weingeistigen Lösung. Ein genaues Verfahren, die Menge der Blausäure in dem zugleich mit ätherischem Oel verbundenem Bittermandelwasser, so wie auch in dem Kirschlorbeeren- und Traubenkirschenrindenwasser, gewährt nach Duflos die Anwendung des ammoniakalischen salpetersauren Silberoxyd, wobei man auf folgende Art verfährt: man wiegt 1000 Gran von dem zu prüfenden Wasser ab, setzt dazu 60 Gran Ammoniakflüssigkeit, schüttelt das Ganze gut um und wiegt dann noch 250 Gran einer Auflösung von $96\frac{1}{2}$ Theilen krystallisirtem salpetersaurem Silberoxyd in $93\frac{1}{2}$ Theilen destillirtem Wasser hinzu, worauf man das Ganze wiederum schüttelt und dann so viel reine Salpetersäure zusetzt, bis diese schwach vorwaltet. Der gebildete Niederschlag — Cyansilber darstellend — wird von der Flüssigkeit getrennt und gut ausgewaschen, die Flüssigkeit und das Waschwasser aber so lange in kleinen Portionen und zuletzt tropfenweise mit einer Lösung von $2\frac{1}{4}$ Theilen geglähtem reinem Kochsalz in $97\frac{1}{4}$ Theilen destillirtem Wasser vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, worauf die Menge der verbrauchten Kochsalzlösung bestimmt und deren Gewicht von dem der Silberlösung abgezogen wird. 100 Gran Silberlösung sind gleich 1 Gran Blausäure und werden durch 100 Gran der Kochsalzlösung vollständig zerlegt; wären nun zur Zerlegung der von dem Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit 77 Gran Kochsalzlösung erforderlich gewesen, so zeigt dieses an, daß von den 250 Granen zugesetzter Silberlösung 173 Grane zur Bildung des Cyansilbers erforderlich gewesen sind, also 1,73 Gran oder 0,173% Blausäure in dem Wasser vorhanden waren. Nur wenige der oben angegebenen Pharmacopöen haben den Gehalt des Bittermandelwassers an wasserfreier Blausäure angegeben und da, wo er bestimmt ist, wird er verschieden angegeben, obgleich alle Vorschriften dahin lauten, daß das Destillat dem Gewicht nach gleich ist dem der verbrauchten Mandeln. So sollen nach

der Pharm. boruss. 4 Unzen Bittermandelwasser mit Aegkali, Eisenlösung und Salzsäure vermischt, 5 Gran Berlinerblau geben, was nahe 2,5 Gran Blausäure entspricht; nach der Pharm. hannov. soll 1 Unze $\frac{1}{2}$ Gran wasserfreie Blausäure enthalten. Nach der Pharm. badens. soll 1 Unze Bittermandelwasser nicht mehr als 5 Gran Cyan Silber geben, was etwas mehr als 1 Gran Blausäure entspricht; wird eine größere Menge Cyan Silber enthalten, so wird das Bittermandelwasser gehörig mit destillirtem Wasser verdünnt. Der Gehalt an Blausäure variiert aber nach Geiseler nicht allein je nach der Art, wie die Destillation betrieben worden ist, sondern auch nach der Beschaffenheit der Mandeln und wird mit der Länge der Zeit immer geringer, weshalb nie zu große Mengen des Bittermandelwassers vorräthig gehalten werden dürfen.

Das Bittermandelwasser kann nach der Pharm. hass., boruss., hannov. und saxon. statt des Kirschlorbeerwassers verbraucht werden. Aqua Lauro — Cerasi; Kirschlorbeerwasser. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv. - hols., hannov., saxon., austriac., badens. et. univ.

Bereitung. Das Kirschlorbeerwasser wird durch Destillation der frischen Kirschlorbeerblätter, welche am zweckmäßigsten und nach Angabe der Pharm. saxon. und badens. in den Monaten Juli und August gesammelt werden, mit Wasser, nach mehreren Pharmacopöen unter einem Zusatz von Weingeist, gewonnen, wobei mit der größten Vorsicht verfahren werden muß. Bei kleineren Quantitäten wird die Destillation am zweckmäßigsten in Retorten mit Kühlapparat, bei größeren in zinnernen oder verzinnnten Destillirblasen mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn unter gehöriger Abkühlung des Destillates bei gelindem Feuer und am zweckmäßigsten in einem Chlorcalciumbad unternommen. Die Verhältnisse, nach welchem die Destillation unternommen wird, sind nach den Pharmacopöen folgende:

Pharm. würt.	3 pfb.	frische Blätter,	6 pfb.	Wasser,	fein Meingeist,	das	Destillat =	1 1/2 pfb.
" bavar.	3	"	15	"	beugleichen	"	"	3
" hass.	3	"	6	"	2 Lingen	Strohhol	"	3
" boruss.	3	"	9	"	4 1/2	"	"	4 1/2
" slesv.-holst.	3	"	9	"	6	"	"	4 1/2
" hannov.	3	"	9	"	3	"	"	4 1/2
" austriac.	3	"	9	"	fein	Meingeist	"	3
" saxon.	3	"	9	"	4 1/2	linge	Strohhol	"
" badens.	3	"	3	"	fein	Meingeist	"	1 1/2
" univ.	3	"	6	"	beugleichen	"	"	1 1/2

Zur Bereitung dieses Wassers müssen unbedingt frische Blätter, und zwar in den Sommermonaten gesammelt, verwendet werden; da sie beim Trocknen die Blausäure verlieren und ein ganz unwirksames Präparat liefern, so wäre es eine ganz zweckwidrige Arbeit, in Gegenden, wo keine frischen Blätter zu erhalten sind, getrocknete zu verwenden.

Die frischen Blätter werden zerschnitten, etwas gequetscht und mit der vorgeschriebenen Menge Wasser (und Weingeist oder Alkohol) der Destillation unterworfen; ist die gehörige Menge überdestillirt, so wird das Destillat einige Zeit der Ruhe überlassen und dann von dem sich dabei abscheidenden ätherischen Oele, welches sich besonders aus dem alkoholfreien, concentrirten, nach der Pharm. würt., austr., badens. und univ. bereiteten Wasser absondert, getrennt und in gut verschlossenen, gegen das Licht geschützten Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften und Prüfung. Das Kirschlorbeerwasser stellt eine neutrale, gewöhnlich klare, zuweilen auch, und besonders im frisch bereiteten Zustande, eine milchig trübe Flüssigkeit dar, welche einen bittermandelähnlichen, aber angenehmeren Geruch besitzt und eine Auflösung von blausäurehaltigem Kirschlorbeeröl in Wasser oder sehr wässerigem Weingeist ist. Es wird auf seinen Gehalt an Blausäure ganz wie das Bittermandelwasser geprüft und verhält sich überhaupt wie dieses; statt seiner aber das officinelle Bittermandelwasser zu substituiren, wie von einigen Pharmacopöen gestattet wird, ist verwerflich, da dieses immer reicher an Blausäure ist, die Pharm. badens. verbietet es sogar gänzlich, indem es nach dieser Pharmacopöe in einer Unze 0,61 Gran Blausäure erhalten soll; nach dieser Angabe kann in dem nach der Pharm. horuss. slesv.-hols., hannov. und saxon. bereiteten Wasser in einer Unze nur 0,20 Gran Blausäure enthalten sein, während die Pharm. horuss. und slesv.-hols. auf eine Unze Wasser 0,61 und die Pharm. saxon. 0,20 bis 0,25 Gran Blausäuregehalt berechnet.

Aqua Pruni Padi; Ahlkirschenwasser. Pharm. hannov.

Man erhält dieses Wasser durch Destillation von 2 Pfund frischer Ahlkirschenrinde mit 6 Pfund Wasser und 2 Unzen Weingeist; es ist wie die beiden vorigen eine Lösung von blausäurehaltigem Ahlkirschenrindenöl in weingeisthaltigem Wasser, hat einen bittermandelähnlichen Geruch und wird durch salpetersaures Silberoxyd u. s. w. auf seinen Gehalt an Blausäure untersucht.

Anwendung des Bittermandel-, Kirschlorbeeren- und Ahlkirschenwassers. Diese drei Wasser verhalten sich in ihrer medicinischen Wirkung ganz ähnlich und werden auch in gleichartigen Fällen angewendet. Sie wirken der verdünnten Blausäure analog und etwas modificirt durch das Vorhandensein des ätherischen Oeles. Das Kirschlorbeeren- wie das Bittermandelwasser wird innerlich gegen Entzündungen, Blutungen, Herzkrankheiten, Lungensucht, Scrophelkrankheit, chronische Neurosen, scirröse Drüsenverhärtungen, Krebsleiden und Vegetationsübel, das Bittermandelwasser insbesondere auch gegen Menstrualkolik, und äußerlich gegen schmerzhaftes krebsartige Leiden, gereizte, sehr schmerzhaftes Tripper, chronische Entzündungen und Schleimflüsse des Mastdarms und der Scheide, gegen starkjuckende hartnäckige Flechten, Jucken, Krätze, gegen heftige Nervenschmerzen und schmerzhaftes Hämorrhoidalanschwellungen und in der Augenheilkunde gegen schmerzhaftes, sehr empfindliches, mit Lichtscheu verbundene Augenentzündungen, Augentiederschleimfluß, Hornhautflecke und Verdunkelungen angewendet; das Ahlkirschenrindenwasser wird vorzüglich als ein besänftigendes und zertheilendes Mittel gegen Rheumatismen und verschiedene krampfartige, schmerzhaftes Affectionen des Unterleibs gerühmt. — Erwähnenswerth ist noch Farina Amygdalarum amararum praeparata, Phyllis amara praeparata, welche nach Krannichfeld durch einmaliges heißes und dann mehrmaliges kaltes Pressen von sorgfältig

ausgelassenen und geschälten bitteren Mandeln, bis keine Spur von Del mehr abgetrieben wird, und Pulvern des rückständigen Mandelkuchens erhalten wird; er wendete es mit Erfolg gegen inveterirte Flechtiausschläge und Ströphelkrankheiten an.

Als sehr verdünnte Auflösungen von Blausäure und ätherischem Oele sind noch zu erwähnen:

Aqua Amygdalarum amararum diluta, welche ebenfalls durch Destillation gewonnen wird; die Vorschriften sind folgende:

Pharm. hass.	1 ℥	bittere Mandeln,	hinreichendes Wasser u.	24 ℥	Dest.
" slesv. hols.	1 "	" "	desgleichen	" 12 "	" "
" hannov.	1 "	" "	36 Pfd. Wasser	" 24 "	" "
" austriac.	1 "	" "	30 "	" 24 "	" "
" saxon.	1 Theil	concentrirtes Bittermandelwasser	und 24 Thl.	destillirtes Wasser.	

Aqua Cerasorum, wird nach der Pharm. würt. aus 1 Pfund frischen, mit den Kernen zerquetschten Kirschen, mit hinreichendem Wasser auf 1 Pfund Destillat, nach der Pharm. boruss. und bavar. durch Destillation von 1 Theil getrockneter und zerstoßener Schwarzkirschen oder Sauerkirschen auf 8 Theile (nach der Pharm. bavar. nur auf 2 Theile) Destillat und nach der Pharm. austriac. und badens. von 1 Theil zerstoßenen Kirschkernen und 12 Theilen Wasser auf 8 Theile Destillat dargestellt. Die Pharm. hass., slesv.-hols. und saxon. gestatten statt das Kirschenwasser das verdünnte Bittermandelwasser zu verabreichen.

Aqua Cerasorum amygdalata der Pharm. boruss. wird durch Destillation von 1 Theil getrockneter und zerstoßenen Sauerkirschen und 1 Theil bitteren Mandeln mit hinreichendem Wasser auf 24 Theile Destillat bereitet.

Vergiftung durch Blausäure und blausäurehaltige Körper. Wie oben angegeben, gehört die Blausäure zu den am heftigsten und raschesten wirkenden narcotischen Giften und häufig sind schon durch sie zufällige oder absichtliche Vergiftungen herbeigeführt worden. Die Symptome der Blausäurevergiftung sind: Gefühl von äußerster Anspannung und plötzlicher Schwäche, außerordentliche Beängstigungen der Magenenge, Unneblung und Trübung der Sinnesorgane, heftiger Schwindel, Schlafsucht, Konvulsionen, Starrkrampf und Kinnbackenkrampf in allen Formen, Dynamacht, Scheintod, Lähmung der Extremitäten und der Schließmuskeln, höchst mühsame, mit Hilfe der Bauchmuskeln bewirkte Respiration und unter den Zufällen von gänzlicher Nervenlähmung in einigen Minuten den Tod. Man kennt bis jetzt noch kein wirkliches Gegenmittel für Vergiftungen dieser Art, da die Blausäure zu rasch den thierischen Organismus durchdringt und gewöhnlich augenblicklich den Tod verursacht. Bei schwächeren Gaben und dadurch bedingten Vergiftungssymptomen wird Ammoniakflüssigkeit oder weingeistige Kalilösung (Tinctura kalina) innerlich mit etwas Schleimigen und äußerlich in Klystiren angewendet; außerdem hat man das Chlor sowohl im gasförmigen Zustand als auch und zweckmäßiger in der wässrigen Lösung innerlich und in Klystiren, Opium, Terpentinöl und ganz besonders kalte Affusionen des Kopfes und des Rückens empfohlen, welche auch bei Vergiftungen mit Kirschlorbeer- oder Bittermandelwasser gebraucht werden. Bei äußeren Applikationen von Blausäure, z. B. bei Verwundungen durch zerbrechende, Blausäure enthaltende Gläser, werden Waschungen mit Ammoniak oder Chlorwasser empfohlen, die aber gewiß ohne Erfolg sind, wenn concentrirte

Blausäure durch die Venen in das Blut gebracht wird; man hat bei derartigen kritischen Fällen die augenblickliche Ablösung des verwundeten Gliedes vorgeschlagen. — Die gerichtlich chemische Ermittlung der Blausäure bietet im Ganzen wenig Schwierigkeiten dar, muß jedoch, wie überhaupt jede andere Untersuchung, mit großer Genauigkeit ausgeführt werden. Ist die Blausäure nur in Wasser oder Weingeist gelöst oder mit einem ätherischen Oele verbunden, in welchem Falle dieses in Weingeist gelöst wird, so wird die Flüssigkeit mit einigen Tropfen ägender Kalilauge alkalisch gemacht, hiermit rüchtig geschüttelt, dann mit einer oxydulhaltigen Eisenorydlösung vermischt und zuletzt mit Salzsäure versetzt; durch das Kali wird die Blausäure in Cyankalium verwandelt, welches bei Berührung mit Eisensäure Berlinerblau bildet; der Zusatz von Salzsäure dient zur Lösung des gleichzeitig gefällten Eisenorydes. Zur Ermittlung der in den thierischen Körper übergeführten Blausäure, werden die Magencontenta, der Inhalt der dünnen Gedärme und Alles, was einen blausäureähnlichen Geruch besitzt, gesammelt und, wenn es nöthig ist, mit einem Zusatz von Wasser, mit welchem zuvor der Magen ausgewaschen worden ist, und etwas Phosphorsäure, bis eine deutliche saure Reaction eintritt, vermischt in eine Retorte gegeben und diese mit einer Vorlage verbunden, in welcher sich eine Mischung von $\frac{1}{2}$ Unze Wasser mit 1 Drachme Salmiakgeist befindet; die Fugen zwischen Retorte und Vorlage, in welche der Hals der ersteren bis in den Bauch reicht, werden nur lose mit Papier verschlossen, worauf die Destillation eingeleitet und so weit fortgesetzt wird, bis ohngefähr $\frac{1}{4}$ des Inhaltes der Retorte übergegangen ist. Der Inhalt der Vorlage wird nun so lange mit einer Auflösung von salzsaurem Eisenorydul vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht und dann zu dem Ganzen so viel reine Salzsäure gesetzt, bis eine deutlich saure Reaction eintritt. Ist in dem Destillat Blausäure enthalten gewesen, so wird je nach der Menge derselben die Flüssigkeit entweder grünlich gefärbt sein und nach einiger Zeit Berlinerblau fallen lassen oder dieses giebt sich nach dem Zusatz von Salzsäure augenblicklich zu erkennen. Nach Henry soll man das Destillat mit salpetersaurem Silberoryd vermischen, den entstehenden Niederschlag von Cyansilber gut auswaschen und durch Chlornatrium oder Chlorkalium in der Wärme zerlegen, das gebildete Cyankalium oder Cyannatrium von dem unlöslichen Chlorsilber abfiltriren und die Flüssigkeit mit frisch gefälltem, noch feuchtem Eisenorydulorydhydrat digeriren; die Lauge enthält dann Cyaneisenkalium oder Cyaneisennatrium gelöst und das Cyan kann in ihr durch das charakteristische Verhalten gegen Eisenoryd- und Kupferorydsalze nachgewiesen werden, indem sie erstere blau und letztere roth fällt. — Die Vergiftungen mit Blausäure geben sich auch noch dadurch kund, daß das Blut des todtten Körpers eine auffallend dunkle Farbe hat, während der Section sich gewöhnlich der Geruch der Blausäure wahrnehmen läßt und schon nach einigen Stunden am Körper blaurothe Flecken an dem Rücken, den Schenkeln und verschiedenen anderen Theilen entstehen, auch die Nägel blau gefärbt werden und überhaupt sehr bald Fäulniß eintritt.

Kali hydrocyanicum.

Cyanetum Potassii s. Kalii s. kalicum, Kalium cyanatum; Cyanfalkium, cyanwasserstoffsaures oder blausaures Kali.
Pharm. univ.

Bildung und Darstellung. Das Cyankalium bildet sich beim Erhitzen von Kalium in Cyangas, beim Erhitzen von Kalium mit wasserfreien stickstoffhaltigen organischen Körpern und beim Glühen von kohlen- und stickstoffhaltigen Substanzen mit kohlen-saurem Kali und kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. Man übersättigt eine Auflösung von Kali in Wasser mit Blausäure, wobei diese, wie die übrigen Wasserstoffsäuren, ihr Cyan an das Kalium und ihren Wasserstoff an den Sauerstoff des Kali abgibt; die übersättigte Flüssigkeit wird in einer Retorte kochend eingedampft, bei eintretender Krystallbildung in eine Porcellanschale abgegossen und bei gelinder Glühbige geschmolzen. Oder, nach Vorschrift der Pharm. univ., man löst frisch geschmolzenes kohlen-säurefreies Aegkali in 90 procentigem Alkohol und leitet in die filtrirte Lösung mit gehöriger Vorsicht und unter Abkühlung der die Kalilösung enthaltenden Flasche Blausäure, welche aus einem Gemenge von 2 Theilen Blutlaugen-salz, 1 Theil Schwefelsäure und 1 Theil nach den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln entwickelt wird; da das Cyankalium in Alkohol unlöslich ist, so scheidet es sich während des Einleitens von Blausäure, welches so lange fortgesetzt wird, bis die Flüssigkeit stark nach Blausäure riecht, krystallinisch ab; nachdem der Proceß beendigt ist, wird das Gefäß noch möglichst abgekühlt, wenn es angeht, zwischen Eis gestellt und die Flüssigkeit später von der durch die Abkühlung vermehrten Salzmasse abgegossen, diese auf ein Filter gebracht, nach dem Abfließen der Flüssigkeit zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier ausgepreßt, schnell in einer erwärmten eisernen Schale getrocknet und in trockene, gut zu verschließende Gefäße gebracht; die Lauge wird zur Abscheidung des noch vorhandenen Cyankaliums in einer Retorte schnell eingedampft, die rückständige Flüssigkeit möglichst abgekühlt und dann so lange mit Alkohol vermischt, als noch ein salziger Niederschlag entsteht, der wie zuvor behandelt wird. Oder man erhitzt sorgfältig getrocknetes und feingepulvertes Blutlaugen-salz in einem Gefäß von Eisen oder in einem gut bedeckten Schmelztiegel bis zum starken Rothglühen, läßt es bei abgeschlossener Luft erkalten, zerreibt die theilweise geschmolzene poröse Materie in ein feines Pulver, bringt dieses auf einen Glastrichter, befeuchtet es mit etwas Weingeist und laugt es dann mit kaltem Wasser aus, bringt die erste concentrirte Lauge in einer Porcellanschale bei raschem Feuer zur Trockne und schmilzt den Rückstand; oder man kocht die geglühte und gepulverte Masse mit 60 procentigem Weingeist und filtrirt kochend heiß, wo beim Erkalten das reine Cyankalium auskrystallisirt.

Eigenschaften, Prüfung und Anwendung. Das Cyankalium stellt, wie es durch Einleiten von Blausäure in eine Auflösung von Kali in Alkohol erhalten wird, ein weißes krystallinisches Salzpulver dar, kann jedoch auch durch Verdampfen seiner Lösung im luftleeren Raum in Würfeln oder in davon abgeleiteten Formen krystallisiren; es schmilzt leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei abgehaltenem Zutritt selbst in der Weißglühbige keine Zersetzung erleidet, bei Zutritt von atmosphärischem Sauerstoffgas aber in cyansaures Kali verwandelt wird; es ist im frisch bereiteten Zustand geruchlos und hat einen scharfen, stechenden, alkalischen und bittermandelartigen Geschmack, wird aber schon von der Kohlensäure der feuchten atmosphärischen Luft in Blausäure und kohlen-saures Kali verwandelt und selbst in verschlossenen Gefäßen findet diese Zersetzung nach kürzerer oder längerer Zeit statt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in starkem Alkohl. Wird es mit überschüssigem Aegkali eingedampft,

so entwickelt sich aller Stickstoff als Ammoniak und es bildet sich Ameisensaures Kali; die Gegenwart dieses Salzes wird durch die Schwärzung, die das sonst weiße Cyankalium beim Glühen erleidet, erkannt; Aufbrausen bei Vermischung mit Säuren zeigt Kohlensäure und gelbe Farbe der Lösung Eisen an. Die therapeutische Anwendung des Cyankaliums ist verwerflich, da die mehr oder minder vorgeschrittene Zersetzung ein unsicheres Mittel abgibt; doch eignet es sich gut zur Darstellung der Blausäure ohne Destillation.

Zincum hydrocyanicum.

Cyanetum Zinci s. zincicum, Zincum cyanatum; Cyanzink, blausaures oder cyanwasserstoffsäures Zinkoxyd. Pharm. badens. et univ.

Darstellung. Das Cyanzink wird durch Fällen einer essigsauren Zinklösung durch Blausäure oder durch gegenseitige Zersetzung von Cyankalium und schwefelsaurem Zinkoxyd dargestellt; nach der Pharm. badens. soll man nämlich reines kohlenstoffsaures Zinkoxyd in mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnter Essigsäure lösen und die gesättigte Lösung so lange mit Blausäure vermischen als noch ein Niederschlag entsteht, welcher mit warmem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in gegen Licht geschützten Gefäßen aufbewahrt wird; nach der Pharm. univ. hingegen wird eine Auflösung von Cyankalium so lange mit einer Auflösung von reinem schwefelsaurem Zinkoxyd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher gehörig ausgewaschen und getrocknet wird. Das Cyankalium wird nach der Pharm. univ. zu diesem Zweck auf die Weise bereitet, daß man 8 Theile Blutlaugensalz vollkommen entwässert und mit 3 Theilen kohlenstoffsaurem Kali vermischt in einem hessischen Schmelztiegel bis zum Rothglühen erhitzt, die fließende Masse ausgießt, in Wasser löst, filtrirt und die Flüssigkeit mit Essigsäure vermischt, bis eine deutliche saure Reaction eintritt.

Eigenschaften. Das Cyanzink stellt ein blendend weißes, geruch- und geschmackloses, in Wasser, Weingeist und Pflanzen Säuren unlösliches Pulver dar, welches sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Blausäure und in Ammoniak löst; es ist gegen Unterleibskrampf und Nervenschmerzen empfohlen, aber häufig mit dem Cyaneisenzink (s. d. Art.) verwechselt worden.

Hydrargyrum hydrocyanicum.

Cyanetum Hydrargyri s. hydrargyricum, Hydrargyrum cyanatum, Mercurius cyanatus, Hydrargyrum horussicum s. zooticum; Cyanquecksilber, Quecksilbercyanid, blausaures oder cyanwasserstoffsäures Quecksilberoxyd, Blausäurequecksilber. Pharm. hass., slesv.-hols., badens. et univ.

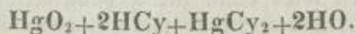
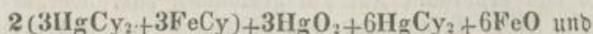
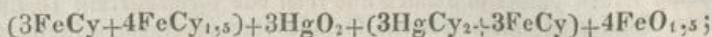
Bildung und Geschichte. Das Cyanquecksilber bildet sich bei der Einwirkung von Blausäure oder eines in Wasser gelösten oder darin vertheilten Cyanmetalles, dessen metallische Grundlage der Sauerstoff stärker anzieht, als das Quecksilber, auf Quecksilberoxyd. Es wurde zuerst von Scheele dargestellt und dann von Ittner und zuletzt von Gay-Lussac näher untersucht.

Darstellung. Man bereitet das Quecksilbercyanid gewöhnlich durch

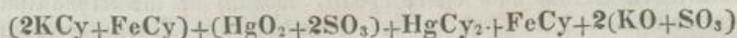
gegenseitige Zersetzung von Quecksilberoxyd und Berlinerblau, nach dem ursprünglichen von Scheele eingeführten und in der Pharm. hass. aufgenommenen Verfahren oder durch Lösen des Quecksilberoxydes in Blausäure, wie von der Pharm. slesv.-hols., badens. und univ. vorgeschrieben wird. Man reibt 2 Theile Pariserblau und 3 Theile Quecksilberoxyd zu einem höchst feinen Pulver zusammen und kocht das Gemenge mit 16 Theilen destillirtem Wasser in einem irdenen Gefäße oder in einem Glascolben so lange, bis es eine hellbraune Farbe angenommen hat, worauf man das Ganze auf ein Filter bringt und den Rückstand mit kochendem Wasser auslaugt; die Flüssigkeit wird dann zur Krystallisation verdunstet, die in der Kälte sich ausscheidenden Krystalle werden, wenn sie gelblich erscheinen, nochmals in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Quecksilberoxyd gekocht, filtrirt und wiederum zur Krystallisation befördert. Durch die Digestion mit Quecksilberoxyd wird aber ein basisches Quecksilbercyanid gebildet, welches beim nachherigen Verdampfen nicht in 4- oder 6seitigen Prismen, sondern in nadelförmigen Krystallen anschießt; um dieser Verunreinigung vorzubeugen, muß die mit Quecksilberoxyd digerirte Salzlauge nachher so lange mit Blausäure vermischt werden, bis sie nach dem Umschütteln einen deutlichen Geruch nach dieser behält, worauf sie zur Krystallisation befördert wird. — Die Methode der Bereitung des Quecksilbercyanides aus Quecksilberoxyd und Blausäure ist einfacher und giebt sogleich ein reines Präparat; man digerirt entweder Quecksilberoxyd mit der hinreichenden Menge officineller Blausäure oder leitet in ein Gemische von Quecksilberoxyd und Wasser, unter öfterem Umrühren, gasförmige Blausäure; man hat bei Befolgung dieser Methode nur darauf zu sehen, daß so viel Wasser in der Blausäure oder mit dem Quecksilberoxyd vermischt vorhanden ist, um das sich bildende Quecksilbercyanid lösen zu können: riecht also die Flüssigkeit bei noch vorhandenem Quecksilberoxyd nach längerer Digestion und öfterem Umschütteln stark nach Blausäure, so muß noch eine Quantität Wasser zugesetzt werden, wodurch sich das Oxyd bald lösen wird; die helle Auflösung des Quecksilberoxydes wird filtrirt und so lange mit verbünnter Blausäure vermischt, bis der Geruch derselben deutlich hervortritt, worauf man die Flüssigkeit zur Krystallisation befördert. Eine andere, ebenfalls leicht auszuführende Methode zur Darstellung des Quecksilbercyanides besteht darin, daß man 2 Theile Blutlaugensalz in 15 Theilen siedendem Wasser löst, dann 3 Theile vollkommen trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd zusetzt und hiermit $\frac{1}{4}$ Stunde lang kocht, worauf man heiß von dem Niederschlag abfiltrirt und erkalten läßt, wobei das Cyanquecksilber aus der Flüssigkeit krystallisirt; durch Verdampfen der Mutterlauge wird noch etwas Cyanquecksilber gewonnen; die Flüssigkeit kann auch ganz zur Trockne verdunstet und durch kochenden Alkohol das Quecksilbercyanid aus der Salzmasse ausgezogen werden.

Erklärung. Wenn Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure und Quecksilberoxyd auf einander wirken, so tritt der Sauerstoff des Quecksilberoxydes an den Wasserstoff der Blausäure und das Cyan an das Quecksilber. Wird Pariserblau, eine Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid (oder nach Liebig von Ferrocyan mit Eisen) unter Mitwirkung von Wasser mit Quecksilberoxyd gekocht, so entläßt dieses seinen Sauerstoff an das Eisen und nimmt statt dessen Cyan auf; diese neue Verbindung nimmt aber dabei so viel unverändertes Eisencyanür auf, daß eine Doppelverbindung von Quecksilbercyanid und Eisencyanür entsteht, welche bei fortgesetzter Behandlung mit Quecksilberoxyd weiter zersetzt und Eisenoxyd

gebildet wird; ist nur noch überschüssiges Quecksilberoxyd vorhanden, so wird dieses bei weiterer Digestion ohne Zersetzung von dem Cyanquecksilber gelöst und eine basische Verbindung beider gebildet, welche durch Behandlung mit Blausäure in reines Cyanquecksilber und Wasser verwandelt wird. Der Proceß wird durch nachstehende Formeln veranschaulicht:



Wird Blutlaugensalz, eine Verbindung von 2 Misch.-Gew. Cyankalium und 1 Misch.-Gew. Eisencyanür, mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Berührung gesetzt, so wird bloß das Cyankalium zersetzt, indem dieses sein Cyan an das Quecksilber abtritt und dagegen das Kalium sich mit dem Sauerstoff und der Schwefelsäure verbindet, während Eisencyanür abgeschieden wird. Der Proceß wird durch die Formel



ausgedrückt; das schwefelsaure Kali ist in Alkohol ganz unauflöslich, während das Quecksilbercyanid darin löslich ist und dadurch geschieden und gereinigt werden kann.

Eigenschaften. Das Quecksilbercyanid krystallisirt in wasserfreien, farblosen, durchscheinenden oder durchsichtigen, regelmäßigen, vier- oder sechsseitigen Säulen, welche luftbeständig sind; beim Erhitzen zerfällt es in Cyangas und Stickstoffkohlehaltiges Quecksilber. Das Quecksilbercyanid hat keinen Geruch, aber einen ekelhaften ägend metallischen Geschmack, wirkt sehr giftig, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 8 Theilen, noch leichter in heißem Wasser und ist auch in Weingeist löslich.

Prüfung. Das Quecksilbercyanid muß vollkommen weiß und darf nicht nadelförmig krystallisirt sein; ist dieses der Fall, so enthält es Quecksilberoxyd und ist dann auch viel leichter in Wasser löslich; es muß sich vollständig verflüchtigen und seine Lösung in Wasser darf durch Schwefelsäure oder Salzsäure nicht blau gefärbt werden, in welchem Fall es Eisen enthält.

Anwendung. Das Quecksilbercyanid ist statt des Quecksilberchlorides innerlich in Pulvern, Pillen und Lösungen gegen eingewurzelte und hartnäckige syphilitische Affektionen und äußerlich zu Mund-, Gurgel- und Verbandwassern und Einspritzungen gegen syphilitische Mund- und Halsgeschwüre, Kupferauschlag, Hitzblattern, hartnäckige Flechten und scrophulöse Augenkrankheit empfohlen worden; man giebt ihm die Vorzüge, daß es die Heilung schneller erfolge, weniger Neben- und Nachwirkungen verursache und überhaupt durch andere Körper nicht so leicht zersetzt werde, wie das Quecksilberchlorid. In der Chemie benützt man es zur Darstellung des Cyans und zur Erkennung und Abscheidung des Palladiums und in der Pharmacie mitunter zur Darstellung der Blausäure.

Aurum hydrocyanicum.

Cyanetum Auri s. auricum, Aurum cyanatum s. borussicum. Goldcyanid, Cyangold, blausaures oder cyanwasserstoffsaures Goldoryd. Pharm. univ.

Allgemeines. Man erhält das Goldcyanid auf die Weise, daß man eine neutrale Goldchloridlösung mit der Vorsicht durch eine Lösung von Cyankalium fällt, daß etwas der ersteren unzersezt bleibt; ist zu viel Cyankalium zugesetzt worden, so löset sich das Goldcyanid auf, wird aber auf Zusatz einer Säure wieder niedergeschlagen. Auch kann man eine Lösung von 16 Theilen metallischem Gold in Königswasser mit einer heißen Auflösung von 24 Theilen Quecksilbercyanid vermischen, das Ganze eintrocknen und das gebildete Quecksilberchlorid von dem Goldcyanid durch Wasser trennen. Das ausgewaschene und getrocknete Goldcyanid stellt eine gelblich weiße, pulverige Masse dar, welche gegen Syphilis und Stropfelkrankheit, so wie auch gegen tuberkulöse Schwindsucht empfohlen worden ist.

Kalium ferrocyanatum.

Cyanetum ferroso-kalicum, Cyanuretum Ferri et Kalii, Kali ferrohdrocyanicum, Kali s. Alkali borussicum, phlogisticatum s. zooticum s. siderozooticum, Ferrocyanas Potassae, Borussias Potassae et Oxyduli Ferri, Prussias Potassae et Ferri, Hydrocyanas Potassae ferruginosus, Sal Lixivii sanguinis; Kaliumeisencyanür, Eisen-cyankalium, Cyaneisenkalium, blausaures Eisenkali, eisenblausaures Kali, blausaures, phlogistisirtes oder preussisches Kali oder Laugensalz, Blutlaugensalz. Pharm. bavar., hass., slesv.-hol., hannov., austriac., boruss., saxon., badens. et univ.

Bildung und Geschichte. Das Cyaneisenkalium oder, wie der Sprachgebrauch fast noch allgemein ist, das Blutlaugensalz bildet sich beim Sättigen der Eisenblausäure mit Kali, beim Digeriren einer Lösung von Cyankalium mit Eisencyanür oder Eisenorydulhydrat, beim Digeriren von Berliner- oder Pariserblau mit Kalilauge und beim Glühen von kohlen-saurem Kali mit Stickstoffkohle und Eisen. Es wurde zufällig von Dippel in den zu wiederholten Malen mit ätherischem Thieröl behandelten und geglähten Pottaschenkali entdeckt; mit der Verbesserung seiner Bereitungsweise beschäftigten sich Woodwards, Marggraf, Scheffer, Groffroy und viele andere Chemiker des vorigen Jahrhunderts, seine chemische Natur wurde aber erst in neuerer Zeit von Berzelius am genauesten erforscht.

Darstellung. Das Blutlaugensalz wird fabrikmäßig auf die Weise dargestellt, daß man stickstoffhaltige organische Substanzen, wie Horn, Klauen, getrocknetes Blut, Schwämme und dergl. mit der 2- bis 3fachen Gewichtsmenge Pottasche vermengt, in eisernen Gefäßen schmilzt, und die rubig fließende und weiße Klappen austretende Masse herausgenommen, in Wasser gelöst und mit Eisenvitriollösung vermischt, der Krystallisation unterworfen wird; die Krystalle werden nochmals umkrystallisirt und dann als Blutlaugensalz in den Handel gebracht. In diesem Zustand der Reinheit ist es für die meisten pharmaceutischen Zwecke tauglich, weshalb auch

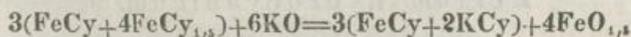
die Pharm. bavar., boruss., slesv.-hols., hannov., saxon., badens. und univ. dasselbe als eine chemische Droge aufgenommen hat. Die Pharm. austriac. verordnet zur Darstellung des Blutlaugensalz ein dem in Fabriken gebräuchliches ähnliches Verfahren, nämlich 3 Pfund getrocknetes und gepulvertes Ochsenblut mit 1 Pfund Pottasche vermengt in einem eisernen Gefäße so lange zu glühen, bis Alles rubig fließt, worauf man die Masse in Wasser löst, die Flüssigkeit zur Krystallisation bringt und die erhaltenen Krystalle durch wiederholtes Lösen in Wasser und Eindampfen reinigt. Im Kleinen stellt man das Blutlaugensalz gewöhnlich durch Lösen von Berliner- oder Pariserblau in einer Auflösung von ägendem oder kohlen-saurem Kali dar. Man erhitzt die Lösung des Kalis, welche auf 10 Theile Wasser 1 Theil Kali enthält, bis zum Sieden und trägt nach und nach in kleinen Portionen fein zerriebenes Berliner- oder Pariserblau, welches nach der Pharm. hass., die diese Vorschrift aufgenommen hat, zuvor mit der 7fachen Gewichtsmenge verdünnter Schwefelsäure digerirt und gehörig wieder abgewaschen worden ist, bis das zuletzt zugebrachte Blau selbst in der Siedhige nicht mehr gelöst wird; die Auflösung wird dann filtrirt und bei gelinder Wärme bis zum Krystallisationspunkt eingedampft und hierauf der Ruhe überlassen, wo das Blutlaugensalz bald in schönen Krystallen anschießt. Enthält die Lösung einen Ueberschuß an Alkali, so wird dieses durch Essigsäure gesättigt und die Flüssigkeit unmittelbar mehrere Male der Krystallisation unterworfen, wie die Pharm. hass. vorschreibt, oder sie wird vollkommen eingedampft, die Salzmasse mit Weingeist behandelt, welcher das essigsäure Kali löst und der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation befördert. Nach Berzelius kann man auch das unreine Salz verwittern lassen und dann in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzen, wodurch die fremden Farbstoffe zerstört werden. Die Mutterlaugen von der ersten Krystallisation des Blutlaugensalz geben beim weiteren Verdampfen noch Krystallen, welche, so lange sie regelmäßig sind, gesammelt werden.

Um das im Handel vorkommende Blutlaugensalz vollkommen von dem dasselbe verunreinigenden schwefelsauren Kali zu befreien, wird es in der hinreichenden Menge destillirtem Wasser aufgelöst und die Lösung einige Zeit mit fein zerriebenem Eisencyanbarium (welches man auf die Weise erhält, daß man eine kochende Lösung von 1 Theil salzsaurem Baryt mit einer ebenfalls kochenden Lösung von 2 Theilen Blutlaugensalz in Wasser vermischt, den entstehenden Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entfernt und die Flüssigkeit zur Krystallisation befördert) gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und nach Entfernung des überschüssigen Eisencyanbariums zur Krystallisation befördert.

Erklärung. Beim Schmelzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit kohlen-saurem Kali wird in der Rothglühhige das Kali durch die Kohle reducirt und das gebildete Kalium wirkt auf einen andern Theil Kohle und Stickstoff so, daß sie sich zu Cyan vereinigen, welches von dem Kalium gebunden wird. Zugleich wird durch die Einwirkung von Kohle auf das absichtlich zugesetzte Eisen oder das eiserne Gefäß, in welchem Masse glühend geschmolzen worden ist, Kohleneisen gebildet, welches mit feinzertheiltem Eisen vermengt bei der Einwirkung von heißem Wasser auf die Masse unter dem Zutritt der Luft oxydirt und dann von dem vorhandenen Cyankalium unter gleichzeitiger Bildung von Kali zu Eisencyanalkium aufgenommen wird. Früher nahm man an, daß das Eisen während des Glühprocesses von dem Cyanalkium zu Eisencyanalkium aufgenommen werde,

was jedoch nicht der Fall ist, da kaltes Wasser aus der geschmolzenen Masse keine Spur dieser Doppelverbindung auszieht, beim Digeriren der Masse mit heißem Wasser aber aus der Luft mit großer Schnelligkeit Sauerstoff angezogen und das Eisen in Eisenorydul, dieses aber durch die Einwirkung des Cyankaliums in Eisencyanür verwandelt wird, welches sich mit einem anderen Theil Cyankalium verbindet). Da die rohe geschmolzene Masse eine große Menge freies Kali enthält, welches beim Sieden der Lösung die Zersetzung des Cyankaliums in ameisen-saures Kali und Ammoniak und hierdurch einen großen Verlust verursacht, so setzt man der Lösung schwefelsaures Eisenorydul zu, wobei durch das Kali Eisenorydulhydrat abgeschieden wird, welches in der Siedhize durch das Cyankalium in Eisencyanür wandelt und sich dann mit dem unzersetzten Cyankalium verbindet.

Wird Berliner- oder Pariserblau, welches eine Verbindung von Eisencyanür und Eisencyanid ist, mit Kali in Berührung gesetzt, so wird das Cyanid durch das Kali zerlegt, indem sich Eisenoryd und Cyankalium bildet, welches letztere das Eisencyanür zu Eisencyanikalium auflöst, was durch die Formel



versinnlicht werden kann; die Digestion mit Schwefelsäure, wie sie von der Pharm. hass. vorgeschrieben wird, bezweckt die Entfernung der in dem Berlinerblau enthaltenen Talk- oder Thonerde. Bei der Reinigung des käuflichen Blutlaugensalzes durch Eisencyanbarium wird durch die Schwefelsäure des schwefelsauren Kalis, das Barium angezogen, indem es den Sauerstoff des Kalis anzieht, und das reducirte Kalium tritt an die Stelle des Bariums in dem Doppelscyanid.

Eigenschaften. Das Blutlaugensalz krystallisirt in großen, an den Endkanten und Ecken abgestumpften, quadratischen kurzen Säulen oder in Tafeln, deren Kernform ein Quadratoctaeder ist, hat eine rein citronengelbe Farbe und ist von 1,832 spec. Gewicht; es enthält im krystallisirten Zustand gegen 13% oder so viel Wasser, als hinreichend ist, um das Kalium als Kali, das Eisen als Drydul und das Cyan als Blausäure oder die ganze Verbindung als blausaures Eisenorydul-Kali zu betrachten; dieses Krystallisationswasser entläßt das Blutlaugensalz aber schon bei einer lauwarmen Temperatur, wird dabei weiß und behält mitunter seine Krystallform. Das Blutlaugensalz löst sich in 4 Theilen kaltem und 2 Theilen heißem Wasser, aber nicht in Weingeist und hat einen bitterlich süßen, etwas herben und schwach salzigen Geschmack.

Prüfung. Das Blutlaugensalz muß die angeführten Eigenschaften haben und darf in der verdünnten Lösung nicht durch salzsauren Baryt gefällt werden; die Gegenwart salzsaurer Salze erkennt man dadurch, daß der durch salpetersaures Silber erzeugte Niederschlag sich nicht vollständig in Salpetersäure löst, und die Gegenwart von überschüssigem Eisen durch die blaue Fällung, welche in der kalten Lösung durch verdünnte Schwefelsäure verursacht wird.

Anwendung. Das Blutlaugensalz wirkt nicht giftig, wie man früher glaubte, sondern in größeren Gaben purgirend, wird aber sehr selten in der Medicin angewendet; in der Pharmacie dient es zur Darstellung der Blausäure, des Berlinerblaus, des Cyanquecksilbers u. s. w., in der analytischen Chemie als ein vorzügliches Reagens auf Eisen=

Kupfer- und mehrere andere Metallsalze und in der Technik zum Blaufärben wollener, seidener und baumwollener Zeuge. — Wird die Auflösung des Blutlaugensalzes so lange mit Chlorgas behandelt, bis sie Eisenorydsalze nicht mehr blau färbt, so wird durch die Einwirkung von 1 Misch.-Gew.-Chlor auf 2 Misch.-Gew. Kaliumeisencyanür diesem 1 Misch.-Gew. Kalium entzogen und das von diesem abgetriebene Cyan tritt mit dem Eisenoryd zu Eisencyanid und dieses mit dem unzerlegten Cyankalium zu Kaliumeisencyanid, blausaures Eisenorydkali, Cyanetum ferrico-kalicum, zusammen, eine Verbindung, welche von L. Gmelin entdeckt und deshalb Gmelin'sches rothes Blutlaugensalz benannt worden ist; es krystallisirt beim Verdampfen in ausgezeichnet schönen, morgenrothen, durchsichtigen, glänzenden, wasserfreien, luftbeständigen, geraden rhombischen Säulen, welche sich in 3,8 Theilen Wasser lösen, beim Erhitzen in der Flamme mit lebhaften Funkenprüben verbrennen, bei Abschluß der Luft erhitzt aber Cyangas ausgeben; die Lösung dient vorzüglich als Unterscheidungsmittel der Eisenorydul- und Eisenorydsalze, indem nur erstere dadurch blau gefärbt, letztere aber nur brauner gefärbt werden.

Ferrum hydrocyanicum.

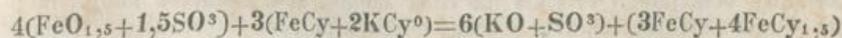
Cyanuretum cum Cyanetum Ferri, Ferrum borussicum, Ferrum borussicum s. hydrocyanicum oxydo-oxydulatum, Coeruleum berolinense s. parisiense; Eisencyaneisen, Eisencyanürcyanid, Ferrocyanideisen, blausaures Eisenoryd, eisenblausaures Eisenoryd, Berlinerblau, Pariserblau. Pharm. hass. boruss., badens. et univ.

Bildung und Geschichte. Das Eisencyaneisen bildet sich beim Zusammenbringen von Eisenorydsalzen mit löslichen Eisencyanmetallen, z. B. mit Blutlaugensalz und wurde im Jahr 1704 von einem Berliner Farbenfabrikanten, Namens Diesbach, gelegentlich entdeckt, als er einen mit Alaun und etwas Eisenvitriol vermischten Cochennillablauf mit einer Pottasche behandelte, die von dem Chemiker Dippel zur Reinigung des nach diesem benannten ätherischen Thieröles benutzt worden war; Diesbach theilte die Beobachtung, daß statt des erwarteten rothen Niederschlages ein blauer erhalten wurde, Dippel mit, welcher die Ursache dieser Abweichung errieth und ein einfacheres Verfahren ermittelte, dem Alkali die Eigenschaft zu ertheilen, Eisensalze blau zu fällen, was aber geheim gehalten wurde. Der blaue Niederschlag wurde Berlinerblau genannt und im ersten Bande der Berliner Miscellen angekündigt. Erst im Jahr 1724 wurde das Verfahren der Berlinerblau-Bereitung von Woodward beschrieben und dieses später so verbessert, daß es bald fabrikmäßig dargestellt werden konnte. Ueber die chemische Natur des Berlinerblaus ist man lange im Zweifel gewesen; Proust wies zuerst nach, daß zur Bildung desselben eine Verbindung von cyanwasserstoffsaurem Eisenorydul und cyanwasserstoffsaurem Eisenoryd oder — nach der neueren Ansicht — von Eisencyanür und Eisencyanid nöthig sei; Liebig hingegen betrachtet es als eine Verbindung von Ferrocyan und Eisen.

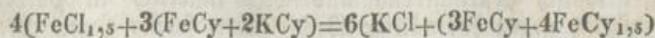
Darstellung. Das Berlinerblau, wie es fabrikmäßig für technische Zwecke im Großen dargestellt wird, ist kein reines Eisencyaneisen, sondern ein Gemenge von diesem mit körpergebenden Dryden, wie Thonerde, Magnesia oder Zinkoryd und ist öfters mit Kieselerde, kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, phosphorsaurem Eisen, Eisenoryd und Kali verun-

reinigt. Es ist deßhalb für pharmaceutische und medicinische Zwecke untauglich und muß hierzu in den Laboratorien der Apotheken dargestellt werden. Nach der preussischen Pharmacopöe soll man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenorydul in Wasser in der Siedbige so lange mit Salpetersäure in kleinen Portionen vermischen, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, die dabei stattfindende Abscheidung von Eisenoryd durch einen gehörigen Zusatz von Schwefelsäure verhindern und die verdünnte, filtrirte und abgekühlte Flüssigkeit so lange mit einer Auflösung von Blutlaugensalz vermischen, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher mit heißem Wasser gehörig ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und an einem dunklen Orte aufbewahrt wird. Nach der Pharm. badens. soll man Eisenchlorid in der 20 bis 30fachen Menge Wassers lösen und die Flüssigkeit durch Blutlaugensalz fällen. Die Pharm. hass. und univ. führen nur das fabrikmäßig bereitete Berlinerblau als officinell an, was sich jedoch nur auf technische Zwecke beziehen kann. Am schönsten erhält man das Berlinerblau, welches dann gewöhnlich den Namen Pariserblau führt, wenn man eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Eisenoryd durch Blutlaugensalz zersetzt. Um das intensivste Pariserblau zu erhalten, soll man 6 Theile Eisenvitriol und eben so viel Blutlaugensalz jedes für sich in 15 Theilen Wasser lösen, die Lösungen vermischen und dann unter beständigem Umrühren 1 Theil concentrirte Schwefelsäure und 24 Theile rauchende Salzsäure zusetzen; nach einigen Stunden soll zu dieser Mischung in kleinen Portionen eine klare Auflösung von 1 Theil Chlorfalk in 80 Theilen Wasser zugefügt werden, womit man aber augenblicklich aufhört, sobald sich unter Aufbrausen Chlorgas entwickelt; nach einigen Stunden Ruhe wird der Niederschlag gehörig ausgewaschen und getrocknet. Die Farbe des nach Vorschrift der preussischen oder baden'schen Pharmacopöe erhaltenen blausauren Eisens kann noch dadurch erhöht werden, daß man den noch feuchten Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure digerirt.

Erklärung. Bei der Behandlung des schwefelsauren Eisenoryduls mit Salpetersäure in der Siedbige wird, wie schon beim Artikel Eisenoryd gezeigt worden ist, das Eisenorydul in Eisenoryd verwandelt; da aber zur Bildung neutraler schwefelsaurer Salze der Sauerstoffgehalt der Säure sich zu dem der Basis wie 3:1 verhält, und durch die Salpetersäure dem Eisenorydul noch $\frac{1}{2}$ Aequivalent Sauerstoff zugeführt wird, so muß sich ein Theil des gebildeten Eisenorydes wegen Mangel an Schwefelsäure abscheiden, was durch einen Zusatz von dieser Säure verhindert wird. Kommt das gebildete schwefelsaure Eisenoryd mit Blutlaugensalz — Kaliumeisencyanür — zusammen, so nimmt das Kalium den Sauerstoff des Eisenorydes und die damit verbundene Schwefelsäure auf und entläßt dafür an das reducirte Eisen das Cyan, Eisencyanid bildend, welches sich im Momente seiner Bildung mit dem unzerlegten Eisencyanür des Blutlaugensalzes zu Eisencyanürcyanid verbindet, was durch die Formel



ausgedrückt wird. Wird Eisenchlorid durch Blutlaugensalz zersetzt, so zieht das Kalium das Chlor und das Eisen das Cyan an, wie die Formel



zeigt. Nach Berzelius Versuchen enthält aber das Berlinerblau noch Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß um Wasser zu bilden und in der Menge, um das Eisen als Eisenoxydul und Eisenoxyd und das Cyan als Cyanwasserstoffsäure zu betrachten; diese beiden Stoffe oder zusammengesetzt aus Wasser lassen sich aber nicht ohne Zerlegung der Verbindung entfernen, so daß man das Berlinerblau als eine Verbindung von cyanwasserstoffsaurem Eisenoxydul und cyanwasserstoffsaurem Eisenoxyd oder nach der Liebig'schen Ansicht über die Doppelseisencyanide als eine Verbindung von Eisencyanwasserstoffsäure und Eisenoxyd betrachten muß. Liebig nimmt nämlich an, daß in den Doppelseisencyaniden des Eisens ein Radikal enthalten sei, welches aus 1 Äquivalent Eisen und 3 Äquivalenten Cyan bestehe; es muß dennoch das Blutlaugensalz durch $\text{FeCy}_3 + 2\text{K}$ und Berlinerblau durch $3\text{FeCy}_3 + 4\text{Fe}$ ausgedrückt werden, wonach die obigen Formeln umgeändert werden.

Durch die Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure bezweckt man die Auflösung von Eisenoxyd oder eines basischen Berlinerblaus, welches sich dann bildet, wenn Eisensalz vorherrschend war; durch die nachherige Behandlung mit Chlorkalklösung wird so viel als möglich die Bildung von Eisencyanid veranlaßt.

Eigenschaften. Das reine Berlinerblau oder Eisencyaneisen bildet, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet worden ist, eine dunkle samtblaue, leichte und poröse, bei erhöhter Temperatur getrocknet eine dunkel kupferrothe, auf dem Strich blaue Masse dar, welche sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren löst und geschmacklos ist. Es wirkt nicht giftig, wird am Sonnenlicht weiß und im Dunkeln wieder blau, zerfällt beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen in Wasser, blausaures und kohlensaures Ammoniak und Kohleneisen; mit einem glühenden Körper an der Luft in Berührung gesetzt, entzündet es sich und verglimmt zu Eisenoxyd; von concentrirter Schwefelsäure wird es in eine weiße, kleisterartige Masse verwandelt, welche bei der Verdünnung mit Wasser unter Wiederherstellung der blauen Farbe zersetzt wird.

Prüfung. Das für medicinische Zwecke bestimmte Berlinerblau muß die angeführten Eigenschaften haben und vollständig ausgewaschen sein, darf also bei der Digestion mit Wasser an dieses Nichts abgeben. Beimengungen von Thonerde, Magnesia oder Zinkoxyd, wie sie in dem käuflichen Berlinerblau häufig vorkommen, werden dadurch erkannt, daß man es im zerriebenen Zustand längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und dann die helle Flüssigkeit nach und nach mit ägender Kalilauge versetzt; zeigt sich dabei ein weißer Niederschlag, der bei größerem Zusatz von Kali nicht wieder verschwindet, so ist Magnesia vorhanden; verschwindet aber der Niederschlag wieder, so ist Thonerde oder Zinkoxyd vorhanden, die dadurch unterschieden werden, daß man die mit Kali übersättigte helle Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffammoniak vermischt, welches nur bei Gegenwart von Zinkoxyd einen weißen Niederschlag verursacht, der sich in einer Lösung von Thonerde nicht zeigt; die Gegenwart kohlen-saurer Erden wird durch das Aufbrausen erkannt, welches beim Uebergießen des so verunreinigten Berlinerblaus mit verdünnten Säuren stattfindet.

Anwendung. Das Berlinerblau wirkt krampestillend, auf die Nervenempfindlichkeit herabstimmend und gleichzeitig auf die Gefäß- und Muskelfaser tonisch adstringirend und wird innerlich in Pulvern und Pillen vorzüglich gegen harinärztige Wechselfieber, ferner gegen Leber-

Reizanschwellungen und Nervenkrankheiten und äußerlich in Salbenform gegen Augenkrankheiten angewendet.

Zincum ferro-hydrocyanicum.

Cyanuretum ferro-zincicum, Zincum hydrocyanicum, Zinkeisenkaliumcyanür, Ferrocyankalium = Ferrocyanzink, blausaures Eisenoxydulzinkoxyd, blausaures Zinkoxyd. Pharm. hannov. et univ.

Allgemeines. Diese erst von Mosander in ihrer wahren Zusammensetzung erkannte Verbindung wird durch Fällen einer reinen Zinkoxydlösung mit Blutlaugensalz dargestellt, bildet ein weißes, geschmackloses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver, welches aus 1 Misch.-Gew. Kaliumeisencyanür, 3 Misch.-Gew. Eisencyanzink und 12 Misch.-Gew. Wasser zusammengesetzt ist; es wird häufig mit dem reinen Zinkcyanid verwechselt und als ein linderndes und zertheilendes Mittel angewendet.

Neunter Abschnitt.

Von den organischen Verbindungen.

Vorbemerkung. Von der großen Anzahl der sogenannten organischen Verbindungen, sie mögen in der Natur fertig gebildet oder das Produkt der Einwirkung kräftiger Agentien auf organische Körper sein, können hier nur diejenigen nach ihrer Gewinnung u. s. w. beschrieben werden, welche entweder an und für sich ein Gegenstand der pharmaceutischen Praxis sind oder einen wirkenden Bestandtheil wichtiger Heilmittel ausmachen. — In Beziehung auf die hier zu befolgende Anordnung ist zu bemerken, daß hierbei bloß auf den allgemeinen chemischen Charakter der organischen Verbindung Rücksicht genommen worden ist. —

Wegen der Erklärung wird den organischen Säuren und Basen jedesmal die chemische Bezeichnung beigelegt.

Erste Abtheilung.

Von den organischen Säuren.

1) Vegetabilische Säuren.

Acidum aceticum.

Chemische Bezeichnung \bar{A} .

Essigsäure, Alkoholsäure, flüchtige Weinsäure, Acetylsäure.

Allgemeines. Die mit dem Namen Essig, Acetum crudum bezeichnete Flüssigkeit ist seit den ältesten Zeiten bekannt und schon Albucasis lehrte aus derselben, welche eine Lösung von Essigsäure, organischen