

Unter diesen Umständen nimmt das Natron 2 Atome Schwefelwasserstoff auf, und bildet demnach zweifach hydrothionfaires Natron; um dieses im krystallisirten Zustande zu erhalten, muß die Natronlauge genug concentrirt und keinen Ueberschuß von (beigemengter) Hydrothionsäure enthalten, daher wenn die besagte Flüssigkeit keine Krystalle liefert, man sie bei abgehaltenem Luftzutritt einige Zeit erhitzen muß, um den Ueberschuß an besagtem Gase zu entfernen, dann wieder dem Erkalten überlassen.

Sonst läßt sich diese Verbindung darstellen, wenn man über feuchtes Natronhydrat in einer Glasröhre befindlich, auf die S. 429 angegebene Art Schwefelwasserstoffgas leitet, das unter Temperaturerhöhung rasch absorbirt wird; die gebildete rothe Verbindung in wenig heißem Wasser auflöst, und wie angegeben, dem Anschließen der Krystalle überläßt; oder man löset das durch Glühen des Glaubersalzes (S. 563) gebildete Natriumsulfurid in wenig heißem Wasser auf, imprägnirt die Solution noch mit Schwefelwasserstoffgas und läßt krystallisiren.

Dieses Salz krystallisirt in ungefärbten zugespitzten vierseitigen Pyramiden, hat einen scharf unangenehm bitteren Geschmack, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, welche Solution der Luft ausgesetzt, wie S. 579 angegeben, unter Abscheidung von Schwefel in unterschwefeligsaures Natron übergeht.

Selbe wird fast nur zur Darstellung künstlicher Schwefelwasser gebraucht.

## D. Ametallische Verbindungen.

### I. Säuren.

#### 1. Acidum aceticum.

Essigsäure, Acetylsäure. Diese in mehreren Pflanzentheilen, besonders in den sehr sauer schmeckenden Früchten von *Rhus typhinum*, so wie anderen Beeren, in dem Saft mehrerer Bäume und krautartigen Vegetabilien, dann in einigen animalischen Secretionen, theils frei, theils an Basen ge-

bunden vorkommende Säure, bildet sich auch durch eine eigenthümliche Veränderung des Weingeistes unter Gegenwart des Platinschwarzes, dann durch die sogenannte saure Gährung alkoholhaltiger Flüssigkeiten bei entsprechendem Wärmegrade und gleichzeitigem Luftzutritt, nicht minder durch trockene Destillation azotfreier organischer Substanzen, endlich wenn auf letztere unter bestimmten Umständen Salpetersäure, Vitriolöl oder Aeskali einwirken.

Das durch die saure Gährung gebildete, aus Essigsäure, Wasser, und nach Beschaffenheit des, der besagten Metamorphose ausgesetzten Fluidums mehr oder weniger auch andere Stoffe enthaltende Produkt heißt im Allgemeinen roher Essig (*Acetum crudum*), insbesondere aber wieder Wein-, Bier-, Getreide-, Zucker- und Branntwein- (Kunst-) Essig unterschieden, wird in den sogenannten Essigsiedereien dargestellt und macht einen Handelsartikel aus, von welchem das Nähere in der ersten Abtheilung des Commentars (wie auch im 2. Bande der populären Chemie, S. 694) näher erörtert worden, da solcher zu mehreren pharmaceutischen Präparaten, so wie anderen auf spezielle Anordnung zu bereitlebenden Arzneimitteln verwendet wird; außerdem dient er nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zur Darstellung von:

### Acidum aceticum dilutum,

*Acetum destillatum*, verdünnte Essigsäure, destillirter Essig, wozu dieselbe nachstehende Vorschrift gibt:

Guter Essig 12 Pfund, werde mit

zubereiteter Kohle 1 Pfund aus einer Glasretorte im Sandbade bis fast zur Trockenheit destillirt, die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit abgenommen und in Glasflaschen aufbewahrt; deren spec. Gewicht sey: 1,005.

Zu bemerken ist: Man kann füglich die Menge des gröblichen Kohlenpulvers auf die Hälfte vermindern, sohin auf 24 Theile gemeinen Essigs 1 Theil desselben, aus kurz zuvor durchgeglühten Kohlen bereitet, nehmen; da weiters das Kohlenpulver, bis es mit dem Fluidum imprägnirt ist, obenauf schwimmt, beim Eintragen staubt, und den Retortenhals verunreiniget, so verfährt man zweckgemäß derart, daß man Essig und Kohle in

eine Flasche zusammenbringt, durch längeres Schütteln beide untereinander mengt, dann das schwarze Fluidum mittelst eines Trichters mit der Vorsicht in die Retorte bringt, daß nicht der obere Theil und der Hals derselben durch Herumspritzen jener verunreiniget werde, wornach man die Retorte in ein Sandbad stellt, mit solcher eine Vorlage und zwar am besten ein Spizballon in Verbindung setzt, und nachdem die Fugen zwischen beiden durch Papierstreifen und Windsaden vermacht worden, die Destillation zwar rasch, aber doch nicht bei so starkem Feuer vornimmt, daß ein heftiges Ausstoßen des Inhaltes Statt findet — während man die Vorlage durch aufgelegte nasse Lächer zur bessern Condensation der Dämpfe abkühlen muß, oder bei Anwendung des Spizballons selben in eine Vorrichtung, öfters zu wechselndes kaltes Wasser enthaltend, befestiget — die man so lange unterhält, als noch ein farbenloses, nicht brenzliches Destillat übergeht, das in Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. Auf den Retorteninhalt kann man, falls nicht die ganze Quantität des mit Kohle versetzten Essigs auf einmal der Destillation unterworfen, den rückständigen Antheil, oder eine neue Menge Essig, jedoch in erwärmtem Zustande nachgießen und die Operation beliebig wiederholen.

Zweckgemäß wird der erste Antheil des Destillates, etwa der achte Theil des angewendeten Essigs, von dem später übergehenden separirt, da solcher nicht allein sehr schwach, sondern meist auch Aldehyd- (S. 458), ja selbst zuweilen Alkohol- oder Essigäther-hältig ist, daher gelegentlich zur Darstellung des essigsauren Kalis (S. 458) verwendet werden kann.

Der Zweck der Destillation ist, die Essigsäure in Verbindung mit Wasser von den noch im rohen Essig vorhandenen, nicht flüchtigen Bestandtheilen zu trennen; da jedoch wasserhaltige Essigsäure minder flüchtig ist als Wasser, so geht anfangs fast nur letzteres, demnach sehr schwach sauer, aber die im rohen Essig vorhandenen flüchtigen Stoffe enthaltend, über; damit also nicht der größte Theil der Säure im Rückstande bleibe, ist es nothwendig, die Temperatur entsprechend zu steigern, aber den in die Vorlage übergehenden heißen Dämpfen wieder durch Abkühlen wie früher gesagt Gelegenheit zu geben, sich zu verdichten, da solche sonst die Vorlage sehr erhizen und durch die Fugen

entweichen; der Zusatz von gröblich gepulverter Kohle dient dazu, damit die im Essig vorhandenen nicht flüchtigen organischen Substanzen nicht durch Ablagerung an den Boden und Wänden der Retorte anbrennen, und so sich brenzliche Produkte bilden, die das Destillat verunreinigen würden; da aber selbe nur so lange vor der Zersetzung gesichert sind, als noch Feuchtigkeit vorhanden, so darf nicht ganz zur Trockenheit destillirt werden, besonders da man die Hitze um so mehr steigern muß, je concentrirter der Retorteninhalt geworden, wo dann die an die Kohle abgesetzten festen Theile jedenfalls obgedachte Entmischung erleiden würden; um den von jener eingesaugten Antheil Essigsäure zu gewinnen, kann man zuletzt den Rückstand: Sapo aceti genannt, auf ein ausgespanntes Seihetuch bringen, und wenn nichts mehr abtropft, die auf solchem befindliche schwarze Masse mit in kleinen Portionen aufgegoßnenem Wasser oder dem ersten sehr schwachen Destillate auslaugen, als das ablaufende Fluidum noch bedeutend sauer schmeckt, und solches bei einer nächstfolgenden Destillation zusehen.

Die obbeschriebene Operation ist nothwendiger Weise aus einer gläsernen gut gebauten Retorte vorzunehmen, weil, wenn man auch nach mehreren Angaben eine verzinnte kupferne Vesike wählt und darauf einen rein zinnernen Helm sammt Kühlrohr setzt, das Destillat, wie sorgfältige Versuche bewiesen haben, immer mehr oder weniger, je nach Umständen zinnhaltig ausfällt, wie schon aus dem schwach opalisirten Ansehen desselben, vorzüglich wenn man solches mit Ammoniakflüssigkeit, aber nicht bis zur vollständigen Neutralisation versetzt, zu entnehmen; eine verzinnte Vesike ist demnach nur dann zu benützen, wenn man zur selben einen passenden Helm von Glas oder Porzellan und eben solches Kühlrohr besigt, nachdem vorzugsweise die Dämpfe auf das Metall auslösende Wirkung äußern.

Die übrigen Pharmacopöen geben ein verschiedenes Verhältniß der zu nehmenden Kohle: 1 auf 8 — 24 Theile Essig an, und lassen eine unbestimmte oder angegebene Menge des zuerst übergehenden Destillates beseitigen, dann die Operation aus einer gläsernen Retorte oder, wie gesagt, auch in metallenen Destillirgeräthschaften, einige derselben auch ohne Kohlenzusatz, bis anfängt ein brenzliches Fluidum überzugehen, vornehmen.

Die Pharm. saxon. läßt, um verdünnte Essigsäure zu erhalten: Concentrirte Essigsäure mit soviel

destillirtem Wasser vermischen, daß 24 Drachmen dieser Mischung 1 Drachme trockenes, aus dem Weinstein bereitetes kohlensaures Kali zu neutralisiren vermögen, welche dem officinellen destillirten Essig gleich kommt, was auf 1 Unze der concentrirten Säure bei 7 — 8 Unzen destillirtes Wasser erforderlich macht, und unter den späterhin angegebenen Rücksichten der vorbeschriebenen gewöhnlichen Bereitungsart vorzuziehen ist. — Die Pharm. hamb. läßt 1 Theil concentrirter Essigsäure mit 3, die Pharm. hass. mit 4 Theilen Wasser vermischen, auf welche Weise eine mehr saure Mischung, nämlich im ersten Falle von 1,010, im andern von 1,008 spec. Gew. erhalten wird.

Der destillirte Essig muß eine ungefärbte wasserhelle Flüssigkeit von weinsaurem Geruch und Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,005 besitzen, darf demnach nicht brenzlich riechen und schmecken, sich ohne Rückstand verflüchtigen lassen, mit Ammoniak fast neutralisirt sich nicht wegen Zinngehalt milchicht trüben; damit übersättiget eines Kupfergehaltes wegen nicht blau werden, eben so durch Schwefelwasserstoffflüssigkeit nicht getrübt oder gefärbt werden; endlich mit Bleiessig versetzt, ganz klar bleiben. — Mit Aeskali in geringem Ueberschusse versetzt und erhitzt zeigt die entstehende braune Färbung Aldehyd an.

Der destillirte Essig wird selten für sich als Arzneimittel, sondern zur Darstellung anderer Präparate, insbesondere von:

#### Acidum aceticum concentratum,

Acetum destillatum concentratum, concentrirte Essigsäure, concentrirter destillirter Essig gebraucht.

Die Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zu deren Darstellung lautet folgendermaßen:

Kohlensaures Kali 16 Unzen werden mit der hinlänglichen Menge

destillirtem Essig neutralisirt, die Flüssigkeit in einem silbernen oder zinnernen Gefäße bis auf 40 Unzen Rückstand abgedampft, welchen man in einer Glasretorte mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure,

destillirtem Wasser aa 12 Unzen übergießt,

dann aus dem Sandbade bei mäßigem Feuer bis zur Trockenheit destillirt. — Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit werde in einer Glasflasche aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Im Handel bekommt man einen, aus stark verdünntem Weingeist durch die sogenannte Schnelleffig-Fabrikation bereiteten farblosen klaren (Kunst-) Essig, der nur etwas unveränderten Alkohol, dann eine geringe Menge des oben besprochenen Aldehyds enthält, daher ohne weiters zur Darstellung der concentrirten Essigsäure verwendet werden kann, nicht so der Malz- und andere Essige, weil die vorhandenen organischen Substanzen \*), wenn das concentrirte braungewordene Fluidum mit Schwefelsäure destillirt wird, nicht allein selbst zersezt werden, sondern auch auf leztbenannte Säure entmischend einwirken, daher in der Regel ein schwefeliges und auch gelblich gefärbtes Edukt liefert; da weiters zur Neutralisation obangegebener Menge kohlenfauren Kalis mehrere Maße destillirten Essigs — besonders wenn man das bei der Destillation des Essigs zuerst übergehende schwache Destillat hierzu verwendet — benöthiget werden, folglich auch dann große Kessel hierzu braucht, um darin die Neutralisation mit Hilfe der Wärme vorzunehmen, so kann man zweckgemäß nachstehender Weise verfahren: Man bringe das kohlenfaure Kali in eine geräumige Flasche, setze anfangs 2 — 3 Pfund des schwachen essigsäurehaltigen Fluidums zu, um die Auflösung des Salzes zu bewirken; ist diese erfolgt, so gießt man weiters destillirten oder Kunstessig in abgetheilten Portionen unter gleichzeitigem Umschütteln nach, bis ein ziemlich starkes Aufbrausen erfolgt, daher weiter nicht ohne Gefahr des Uebersteigens die Neutralisation fortgesetzt werden kann. Nun wird eine entsprechende Quantität des Fluidums in einen zinnernen Kessel oder auch blanke eiserne Pfanne gebracht, und darin bei gelinder Hitze die Abdampfung, gleich-

\*) Selbe lassen sich nur theilweise derart entfernen, daß man der mit solchem Essig bereiteten essigsäuren Kaliflüssigkeit eine verhältnißmäßige Menge schwefelsaurer Eisenorydflüssigkeit zusetzt, dann bis zur Trockenheit abdampft, das Salz bei gelinder Hitze (S. 458) schmilzt, bis sich säuerliche Dämpfe zu entwickeln anfangen, solches dann wieder aufloßt, filtrirt, und die Solution mit concentrirter Essigsäure neutralisirt, neuerdings concentrirt etc.

zeitig aber auch die weitere Neutralisation vorgenommen, indem man sowohl verdünnte Essigsäure als auch die noch vorhandene Kalisolution unter häufigem Umrühren nach und nach zusetzt, bis eine neutrale Flüssigkeit erhalten, die dann weiter (gleichfalls bei mäßiger Hitze um die Zersetzung des Salzes zu vermeiden) concentrirt wird, und zwar soweit bis man bemerkt, daß an der Oberfläche derselben eine schwache Salzhaut entsteht, wo sie gewöhnlich das vorgeschriebene Gewicht zeigt; doch ist es gut, sie noch etwas weiter zu verdampfen, so daß der Rückstand 36 Unzen beträgt, um ein etwas concentrirteres Fluidum zu erhalten, das man dann erkalten läßt, während welchem es einen halbgestockten salzigen Zustand annimmt.

Das so gebildete wasserhältige essigsaure Kali (S. 458) bringt man nun mittelst eines Glästrichters, der in eine weite ziemlich lange Röhre gesteckt wird, in eine geräumige Glasretorte, mit der Vorsicht, daß kein Verspritzen und Verunreinigen der obern Wände und des Halses derselben erfolge, die man auch bei dem nachfolgenden Eintragen der mittlerweile bereiteten, dann erkalteten Mischung von der vorgeschriebenen Menge Schwefelsäure und Wasser beobachtet, und falls solches geschehen, den Inhalt mit dem Glasstabe unter einmengt; gut ist es auch, einige grobe Glasstücke zuvor in die Retorte zu bringen, um das heftige Aufstoßen während der Destillation zu mindern; an die in ein Sandbad gebrachte Retorte wird ein tubulirter — am besten ein Epig. — Ballon (in einer Kühlvorrichtung befestiget) angelegt, die Fugen zwischen beiden mittelst angeklebten Papierstreifen vermachet, die Tubulatur der Retorte aber durch einen genau passenden Glasstöpsel geschlossen, jene des Ballons aber mit Kork leicht verstopft, dann bei mäßig gesteigerter Hitze die Destillation so geleitet, daß die, durch sorgfältige Abkühlung des Ballons condensirten Dämpfe schnell auf einander folgende Tropfen bilden, aber doch kein heftiges polterndes Kochen des Retorteninhaltes erfolgt; besonders ist die Feuerung mit Aufmerksamkeit zu regieren, wenn solcher anfängt trocken zu werden, da meist ein plötzliches Aufstoßen und Entweichen sehr heißer Essigdämpfe Statt findet, welches letztere an die Wände des Ballons anprallen, und entweder durch die nicht fest geschlossene Tubulatur unter Saufen entweichen oder jenen zersprengen; geht end-

lich bei verstärktem Feuer nichts mehr Tropfbares über und erscheint der Rückstand ganz trocken, so wird die Operation unterbrochen, das Destillat abgenommen und untersucht, ob es auf zugetropfttes essigsaures Silberoxyd getrübt, schwefelig oder brenzlich riecht, in welchem Falle solches zuerst in eine Flasche gebracht, mit etwas essigsaurem Natron geschüttelt, dann mit Zusatz von  $\frac{1}{2}$  — 1 Unze Manganhypoxernd und eben so viel zubereiteter Kohle einige Tage digerirt, dann aus einer Retorte mit angelegter Vorlage bei entsprechend regiertem Feuer rektificirt, endlich die so gereinigte Flüssigkeit in Glasflaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt wird.

**Erklärung.** Nachdem sich verdünnte Essigsäure durch mäßiges Erhitzen zwar, obgleich nicht ohne Verlust, concentriren läßt, aber doch keine stets gleichförmig saure Flüssigkeit liefert, so ist es nothwendig solche an eine Basis zu binden, die Flüssigkeit zu einem bestimmten Punkte abjudampfen und aus dieser die Säure wieder abzuschneiden, wo unter den gehörigen Vorsichten ein immer gleiches Edukt erhalten wird; diesem gemäß bildet sich beim Zusammenkommen des kohlen-sauren Kalis mit verdünnter Essigsäure, wie S. 457 beschrieben, essigsaures Kali, das im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, durch Abdampfen concentrirter, dann mit wasserhältiger Schwefelsäure destillirt, wieder so zerlegt wird, daß sich jetzt benannte Säure des Kalis bemächtigt, nicht flüchtiges schwefelsaures Kali bildet, die Essigsäure aber sammt dem vorhandenen Wasser übergeht und das verlangte Präparat liefert.

16 Unzen vollkommen trockenes kohlen-saures Kali brauchen soviel Essigsäure, daß hieraus 22.9 Unzen wasserfreies essigsaures Kali gebildet werden; wird demnach die selbes enthaltende Flüssigkeit, bis solche 40 Unzen beträgt, abgedampft, so enthält sie 17,1 Unzen Wasser; diese dann mit 12 Unzen Schwefelsäure und eben so viel Wasser destillirt, sollte 42.29 Unzen Präparat liefern, das 12 Unzen reine Essigsäure enthielte; da aber gewöhnlich nur bis zur Trockenheit abgedampftes, ungeglühtes kohlen-saures Kali genommen wird, und ein geringer Verlust nicht zu vermeiden, so erhält man gewöhnlich 40 Unzen Destillat, das ungefähr 22 pCt. Essigsäure enthält; wird aber die essigsaure Kaliflüssigkeit bis zu 36 Unzen Rückstand abgedampft, so be-

Präparatenfunde.

kommt man eine 30 — 33 pCt. reine Essigsäure enthaltende Flüssigkeit.

War das angewendete kohlen saure Kali nicht frei von salzsaurem Kali, so wird das Destillat natürlich auch Salzsäure enthalten, und war die Schwefelsäure nicht rein, oder enthielt der Essig oder das Kalicarbonat organische Substanzen, so bildet sich, wie früher gesagt, schwefelige Säure, dann wenn der Retorteninhalte nicht gut vor der Destillation unter einander gemengt worden, wegen ungleichförmiger Wirkung der zugefügten Säure, sohin theilweiser Entmischung der Essigsäure auch brenzliche Produkte, was die angegebene Reinigung nothwendig macht, ohne welche das Präparat auch nie angewendet werden sollte.

Die Pharm. boruss., saxon., hamb., hannov. etc. lassen gleichfalls 16 Unzen kohlen saures Kali mit verdünnter Essigsäure neutralisiren, die Flüssigkeit auf 36 Unzen abdampfen, dann solche nebst 2 Unzen Manganhyperoxyd in eine Retorte gebracht, eine Mischung von 12 Unzen Vitriolöl und 6 Unzen Wasser nachgießen, den Retortenhals mit 2 bis 4 Unzen destillirtem Wasser ausspülen und bis zur Trockenheit destilliren, das Destillat über 1 Unze Manganoryd und eben so viel oder zur Abscheidung der schwefeligen Säure nöthigen Menge essigsauren Kali rectificiren. — Die Pharm. bavar., badens. und Sles. Hol. läßt dagegen Bleizucker 1 Pfund mit einer Mischung von  
Vitriolöl 3½ Unzen,

Wasser 6 Unzen aus einer Glasretorte, besser aber in einem kurzhalfigen Kolben mit aufgesetztem Helm einer Destillation unterwerfen und das erhaltene Destillat über etwas Manganhyperoxyd rectificiren, gegen welche Vorschrift aber einzuwenden ist, daß beim Eintragen des gepulverten Bleizuckers ein Verstauben desselben, so wie während der Destillation ein Aufspritzen und Verunreinigung des Retortenhalses kaum zu vermeiden, daher das unrectificirte Präparat fast immer bleihaltig ist, und solches nur durch eine sorgfältig vorgenommene Rectification von dieser schädlichen Beimengung befreit wird; sonst kommt noch zu bemerken, daß wenn der Bleizucker nicht mit vollkommen gereinigtem Holzessig bereitet worden, das hieraus abgeschiedene Edukt auch brenzlich ausfällt. Der Bleizucker wird hauptsächlich wegen der größern Wohlfeilheit ge-

wählt und nach mehreren Angaben zu nehmen vorgeschrieben; doch bei pharmaceutischen Präparaten darf die minder kostspielige Bereitungsart nicht auf Kosten der entsprechenden Reinheit und Gleichförmigkeit gewählt werden, daher mit Recht die meisten Pharmacopöen die concentrirte Essigsäure nicht aus dem Bleizucker, sondern aus essigsaurem Kali abzuscheiden vorschreiben, um eine, von metallischer Beimengung freie concentrirte Essigsäure zu erhalten. — Nach einigen Angaben soll der Bleizucker durch kohlensaures Kali, wie S. 459 näher beschrieben, zerlegt, und das so gewonnene essigsaure Kali dann weiter wie gewöhnlich benützt werden, welches Verfahren nur bedingungsweise sich vortheilhaft erweist.

Will man das kohlensaure Kali bei Darstellung der concentrirten Essigsäure ersparen, so kann man statt dessen reinen kohlensauren Kalk, und zwar 19 Unzen desselben statt 16 Unzen des ersteren nehmen, solchen wie gewöhnlich mit verdünnter Essigsäure neutralisiren, die essigsaure kalkhaltige Flüssigkeit bis auf etwa 42 Unzen Rückstand abdampfen, selber dann 10 Unzen trockenes (wasserfreies S. 583) schwefelsaures Natron, darauf die Mischung von Vitriolöl und Wasser, wie angegeben, zusetzen, und wie gewöhnlich bis zur Trockenheit destilliren, wo die wasserhaltige Essigsäure ruhig, ohne Aufstoßen überdestillirt, was jedoch nicht der Fall, wenn essigsaurer Kalk allein, d. i. ohne besagten Zusatz mit oben angegebener schwefelsäurehaltigen Mischung destillirt wird. Daß auch das durch Glühen des schwefelsauren Kali (S. 470) erhaltene Kaliumsulfurid mit verdünnter Essigsäure zersetzt, dann die Flüssigkeit abgedampft u. s. w. unter den gehörigen Vorsichten auf das in Rede stehende Präparat benützt werden kann, ergibt sich aus der Natur der Sache.

Die concentrirte Essigsäure bildet gleichfalls eine farblose klare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und stark saurem Geschmacke, zeigt ein spec. Gewicht von 1,030 — 1,035, läßt sich ohne Rückstand verflüchtigen und mit Weingeist ohne Trübung mischen.

Fehlerhaft ist selbe, wenn sie schwefelig oder brenzlich riecht, nach der Verdünnung mit gleichen Theilen destillirtem Wasser essigsaures Silberoxyd: Salzsäure, essigsaurer Barit: Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffflüssigkeit: Metalle oder

auch durch Abscheidung von Schwefel: schwefelige Säure anzeigt.

Dieselbe wird selten für sich als Arzneimittel, sondern zur Darstellung anderer Präparate verwendet.

Sonst ist noch officinell:

### Acidum aceticum purum,

Acetum radicale, Acidum aceti, reine Essigsäure, Radikaleffig, Essigsäurehydrat.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift:

Gepulvertes schwefelsaures Kali 1 Pfd.,  
werde mit einer Mischung von

Vitriolöl  $\frac{1}{2}$  Pfund,

Brunnenwasser  $1\frac{1}{2}$  Pfund übergossen und alles in einem Porzellangefäße bis zur Trockenheit abgedampft, das zurückbleibende Salz zerrieben, in einem Glasmörser mit: bei gelinder Wärme getrocknetem

essigsauren Natron 9 Unzen vermischt, und aus einer Glasretorte im Sandbade bis zur vollständigen Trockenheit destillirt. Die Flüssigkeit in der Vorlage wird abgenommen, und in einer gut zu verschließenden Glasflasche aufbewahrt.

Zu bemerken ist; falls man das bei Darstellung der concentrirten Salpetersäure nach dem neuen Verfahren und ähnlichen Fällen als Nebenprodukt gewonnene saure schwefelsaure Kali zur Abscheidung der Essigsäure benützen will, so ist zuvor auf dessen Reinheit, und wenn dessen Zusammensetzung nicht genau bekannt, auch auf den Gehalt der, über ein Verhältniß vorhandenen Schwefelsäure Rücksicht zu nehmen; in ersterer Beziehung darf es in einem Ziegel bis zum Glühen erhitzt keine salpetrige, brenzliche oder andere fremde Dämpfe entwickeln; letztere wird aus der Quantität kohlensaurem Natron gefolgert, die nöthig ist, um eine genau gewogene Menge des sauren Salzes zu neutralisiren, wornach entweder die nöthige Menge des zu nehmenden Salzes bestimmt, oder auch die noch erforderliche Menge Schwefelsäurehydrat auf die vorgeschriebene Weise hinzuzusetzen ist, daß auf 12 Unzen schwefelsauren Kali 5 Unzen be-

sagter Säure kommen, was durch stöchiometrische Rechnung näher zu bestimmen ist; insbesondere ist auch der Wassergehalt des Salzes zu berücksichtigen.

Nachdem das gehörig beschaffene saure schwefelsaure Kali möglichst fein zerrieben, und mit dem besonders gleichfalls fein zerriebenen, früherhin durch Austrocknen an einem warmen Orte oder Schmelzen von dem größten Antheile des Krystallwassers befreiten (hochsalzfreiem) essigsauren Natron vermengt worden, bringt man dieses Gemenge in eine tubulirte oder auch mittelst eines Papiercylinders in eine untubulirte Retorte, setzt diese in ein Sandbad und verbindet solche mit einem recht trockenen Ballon, verschließt die Fugen mit Papierstreifen und nasser Blase, und beginnt dann die Destillation bei gelindem Feuer, das allmählig in dem Grade vermehrt wird, als die sich condensirende Essigsäure nur in großen Zwischenräumen abtropft, während welchem man die Vorlage sorgfältig abkühlt, oder besser gleich anfangs in eine Schüssel gelegt, mit Eis umgibt; wenn bei verstärktem Feuer nichts mehr übergeht, oder sich graue Dämpfe in der Retorte zeigen, wird die Operation unterbrochen, die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit, wie bei der concentrirten Essigsäure angegeben auf ihre Reinheit geprüft, nöthigenfalls über etwas Manganhypoxerhyd und zubereiteter Kohle digerirt, dann über eine geringe Quantität essigsauren Natrons rektificirt, endlich wie angegeben aufbewahrt.

Erklärung. Essigsaures Natron wird durch zweifach schwefelsaures Kali mit Hilfe der Wärme derart zersetzt, das letztbenanntes Salz an das Natron des ersteren einen Antheil Schwefelsäure abgibt, wodurch also schwefelsaures Kali entsteht und Essigsäure frei wird, die sich des vorhandenen Wassers bemächtigt, mit solchem verdampft und als Essigsäurehydrat sich condensirt; war das essigsaure Natron scharf getrocknet und auch das andere Salz wasserfrei, so erfolgt die Zersetzung des besagten Natronsalzes nicht auf die angegebene Weise, sondern es bildet sich einestheils wegen partieller Vereinigung der Essig- und Schwefelsäure eine Doppelsäure: Essigschwefelsäure, die durch weitere Erhitzung in Kohlenensäure, Wasser und schwefelige Säure zerfällt, andererseits auch wegen gleichzeitiger weiterer Zersetzung des essigsauren Natrons brenzliche Essigsäure

entsteht, mit welchen Produkten sohin, wenn nicht hinreichend Wasser vorhanden war, das sich nebstbei bildende Essigsäurehydrat verunreiniget seyn, nachdem Essigsäure nicht frei bestehen kann, woraus sich ergibt, daß die Zuthaten eine angemessene Menge Wasser enthalten müssen; war dagegen mehr von letzterem vorhanden, als zur Bildung eines Hydrates besagter Säure nöthig ist, so geht solche mit dem größern Wassergehalte zuerst, und später, nämlich bei gesteigerter Temperatur, jenes über.

Die Pharm. hamb. gibt dieselbe Vorschrift an, nur läßt sie dem Salzgemenge noch  $\frac{1}{2}$  Unze schwarzes Manganoryd in der früher schon angedeuteten Absicht zumischen, sonst wie angegeben destilliren. — In vielen Pharmacopöen ist dieses Präparat gar nicht aufgenommen, während es andere, wie die Pharm. boruss., badens. etc., aus dem getrockneten oder kry- stallisirten Bleizucker mit Vitriolöl allein, oder unter gleichzeitigem Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Wasser abscheiden lassen, demnach solches je nach dem Verfahren auch mehr Wasser enthalten wird, als zur Bildung des Hydrates nothwendig. Sonst läßt sich zweckgemäß Radikaleessig nachstehender Weise bereiten.

In eine geräumige tabulirte, im Sandbade befindliche, mit dem Kalt zu erhaltenden Ballon in Communication gesetzte Retorte bringe man 6 Theile durch Kochen in einem Porzellengefäße von salpetriger Säure und anderen flüchtigen Stoffen befreites Vitriolöl mit der Vorsicht, daß die Wände und der Hals derselben nicht verunreiniget werde; dann trägt man in abgetheilten Portionen in der Wärme oder durch Schmelzen getrocknetes reines essigsaures Natron 10 Theile ein, schließt aber jedesmal den Tubulus schnell und gut; wenn auf diese Weise alles Salz hinzugesetzt worden, gibt ganz gelindes, nur mäßig verstärktes Feuer und destillirt bis fast zur Trockenheit, welches Destillat über  $\frac{1}{16}$  des Gewichtes schwarzes Manganoryd rektificirt wird, das nun sich als reines Essigsäurehydrat erweist, und bezüglich der Darstellungsweise vor der gewöhnlichen Vereitungsmethode den Vorzug hat, daß es nicht leicht brenzlich ausfällt und minder hohe Temperatur zur Abscheidung bedarf.

Was die chemische Constitution des sogenannten Radikaleessigs betrifft, so besteht er im wasserfreien Zustande aus 1 Atom Carbon, 3 Atomen Wasserstoff und 3 Atomen Sauerstoff, wozu noch

1 Atom Wasser im Hydratzustande hinzukommt; nach Liebig's theoretischer Ansicht bilden die 4 Atome Carbon und 3 Atome Wasserstoff ein besonderes Radical, Acetyl genannt, dieses gibt mit 3 Atomen Sauerstoff die Acetyl- d. i. Essigsäure, welche, wie gesagt, zu ihrem Bestehen 1 Atom Wasser von 14,8 pCt. oder eine Basis benöthiget.

Das Essigsäurehydrat bildet eine farblose klare Flüssigkeit, die einen durchdringend sauren Geruch und einen scharf sauren, fast äßenden Geschmack besitzt, indem es auf die Zunge oder an die Lippen, so wie auch auf die Haut gebracht, dieselben weiß macht, das spec. Gewicht ist 1,063; mit Wasser läßt sich solches mischen, und zwar bis zu jenem Punkte, wo die Mischung 3 Atome oder 22,8 pCt. desselben enthält, unter Verminderung des Volumens, und daraus folgender Vermehrung des spec. Gewichtes, welches demnach 1,079 beträgt; ein größerer Wasserzusatz vermindert dagegen wieder das spec. Gewicht, so daß es auch eine wasserhältige Säure von 1,063 gibt, die aber nur 43 pCt. wasserfreie Essigsäure oder 50 pCt. des Hydrates enthält, auch mit Weingeist und Aether ist sie in jedem Verhältnisse mischbar, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, gesteht bei niederer Temperatur zu einer, aus glänzenden durchsichtigen Blättchen bestehenden krystallinischen Masse, weshalb solches auch Eisessig (Acetum glaciale) genannt wird; siedet bei + 96° R., läßt sich unverändert überdestilliren, wie auch der Dampf entzündlich ist und mit bläulicher Flamme verbrennt; sonst hat diese Säure noch die merkwürdige Eigenschaft, ätherische Oele, Kampfer, Harze ic. aufzulösen.

Die gehörige Beschaffenheit dieses Präparates ergibt sich aus der klaren wasserhellen Beschaffenheit, dem entsprechenden spec. Gewichte, der Bildung von Krystallen unter 0° R.; ferner darf es nicht schwefelig oder brenzlich riechen, mit der doppelten Menge destillirten Wassers vermischt, durch Barit- und Silberacetat, dann durch Schwefelwasserstoffflüssigkeit nicht getrübt werden, endlich ohne Rückstand sich verflüchtigen lassen. — Sollte solches aus der früher angegebenen Ursache Salpetersäure enthalten, so erkennt man dieses derart, daß man einige Tropfen schwefelsaure Indigoauflösung zusetzt und erhitzt, welche durch jene gelb gefärbt wird.

Man gebraucht das Essigsäurehydrat als Riechmittel bei Ohnmachten und Schwindel, nicht minder zur schnellern Wirkung der Sinapismen, wozu die Haut zuerst mit Essigsäure bestrichen wird, ferner zur Vertreibung von Warzen, Condylomen und Hühneraugen, als Narkotikum der Wunden von wuthverdächtigen Thieren, endlich um den Schmerz bei Hospitalbrand u. zu mäßigen.

Als Riechmittel wird das Essigsäurehydrat in Verbindung mit aromatischen Substanzen gebraucht, wozu die Pharm. bo-russ. und hamb. nachstehende Vorschrift gibt:

a) Acidum aceticum aromaticum (Roosii),

Acetum radicale aromaticum, aromatische Essigsäure.

Rp. Essigsäurehydrat 1 Unze,  
Gewürznelkenöl 1 Drachme,  
Lavendelöl,  
Citronenöl aa 2 Scrupel,  
Bergamottenöl,  
Thymianöl aa 1 Scrupel,  
Zimtkassienöl 10 Tropfen werden gemischt,

daß eine klare gelbbraunliche Flüssigkeit entsteht.

b) Acidum aceticum aromatico-camphoratum,

Acetum radicale aromaticum camphoratum, kampferhältige aromatische Essigsäure.

Rp. Kampfer  $\frac{1}{2}$  Drachme,  
Gewürznelkenöl 20 Tropfen,  
Citronenöl 10 Tropfen werden in 4 Unzen  
Essigsäure aufgelöst, die Solution sey gelblich

und klar.

Sonst wird noch unter besondern Namen angewendet:

c) Acidum aceticum concent. camphoratum,

kampferhältige concentrirte Essigsäure.

Rp. Kampfer 1 Theil, werde mit etwas Weingeist abgerieben, dann mit Hilfe der Wärme in 50 Theilen concentrirter Essigsäure aufgelöst.

d) Acidum aceticum odoratum,

Acetum odoriferum anglicum, englischer Riechessig.

Rp. Radikaleffig 1 Unze,

Kampfer 10 Gran,

Gewürznelkenöl 24 Tropfen,

Bergamottöl 16 Tropfen,

Citronen- und Lavendelöl aa 10 Tropfen

werden gemischt.

e) Sal Westendorffii,

Westendorfs Riechsalz.

Rp. Kryallisirtes essigsaures Natron q. v. werde zu einem gröblichen Pulver zerrieben in ein Fläschchen gebracht, einige Tropfen Vitriolöl zugesetzt und mit einem Glasstöpsel verschlossen, wo, wenn solcher entfernt, natürlich Essigdämpfe entweichen. — Von analoger Beschaffenheit und zu gleichem Gebrauch bestimmt, ist das

Sal essentielle acetici,

welches erhalten wird, wenn man

zerfallenes essigsaures Natron 2 Theile mit gepulvertem zweifach schwefelsaurem Kalis 3 Theile schnell mengt und in ein Glasfläschchen bringt, das dann wohl verstopft wird, aus welchem sich ganz langsam Essigdämpfe entwickeln, daher als Vapor aceticus gebraucht wird.

Früher hatte man essigsaures Kupferoxyd so wie Bleizucker für sich einer Destillation unterworfen, und die Essigsäure, dann Essiggeist (Aceton) enthaltende Flüssigkeit im ersteren Falle Spiritus aeruginis s. veneris, Kupferspiritus, im anderen aber Spiritus saturni, Bleigeist genannt, welche Produkte gegenwärtig nicht mehr arzneilich angewendet, daher hier nicht näher erörtert werden; dagegen kommt zu erläutern:

Acidum ligni pyro-oleosum,

Acidum pyro-lignicum s. pyro-xylicum, Acidum pyro-aceticum, Acetum lignorum empyreumaticum, Acetum lignicum; Holzeffig, brenzliche Holzsäure, empyreumatischer Holzgeist.

Dieses Produkt der trockenen Destillation des Holzes und anderer stickstofffreien — oder solchen nur in geringer Quantität enthaltender — organischer Substanzen wird vorschriftsmäßig nachstehender Weise dargestellt.

Eine beliebige Menge kleinzerschnittenes Holz werde aus einer beschlagenen gläsernen oder auch eisernen Retorte nach angelegter unverfitteter Vorlage bei einem bis zum Glühen verstärkten Feuer destillirt; die erhaltene Flüssigkeit von dem empyreumatischen Oele mittelst Filtriren durch naß gemachtes Papier getrennt und dann in Glasflaschen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Unter den verschiedenen Holzarten wendet man am besten Buchen, Ahorn, Linde oder Eiche an, die man in ganz kleine würfelige Stücke zerschneidet, oder auch Sägespäne derselben anwendet, die man zuvor auf einen heißen Ofen zc. ausgebreitet stark austrocknet, um das hygroskopische Wasser zu entfernen, mit solchen füllt man noch warm, wie angegeben, eine geräumige gut beschlagene gläserne, steingutene, oder auch eiserne untubulirte Retorte, so weit möglich an, stellt diese auf einen eisernen, auf einen gut ziehenden Ofen passenden Ring, verstreicht die Fugen zwischen beiden mit Lehm, verlängert den Retortenhals mit einem Vorstoß, welchen man mit einem tubulirten Ballon, der leer bleibt, dann mit einer dreihalsigen und einer zweihalsigen Flasche in Verbindung setzt; und zwar den Ballon mit der ersten Flasche durch ein gleichschenkeliges, diese mit der zweiten Flasche durch ein ungleichschenkliches Rohr, dessen längerer Schenkel in letztere zu stehen kommt; in den dritten Hals der ersten Flasche befestiget man das Sicherheitsrohr, wie auch in selbe zu dessen Eintauchung etwas Wasser kommt; in die zweite Flasche kommt dagegen so viel Wasser, daß die Verbindungsröhre ziemlich tief darinnen eingetaucht sich befindet; die zweite Mündung derselben bleibt offen. Die Fugen zwischen der Retorte und dem Vorstoße werden mit einem, aus gebranntem Gips und Wasser bestehenden Brei, die übrigen aber mit einem aus gestiebter Asche, Leinsamenmehl und Wasser angestossenen Kitt sorgfältig vermacht, dann, wenn solcher getrocknet ist, die Destillation bei einem nach und nach bis zum Glühen des untern Theiles der Retorte verstärkten Feuer vorgenommen, die beendet ist, wenn das Wasser in der Sicherheitsröhre nicht mehr in

die Höhe steigt, und das Glucken in der letzten Flasche ganz aufhört, folglich nichts mehr dampf- und gasförmiges übergeht, wornach man auch gleich die Verkittung der letzten Flasche lockert und das Verbindungsrohr aus der Flüssigkeit herauszieht. Nachdem Alles erkaltet ist, wird der Apparat auseinander genommen, der Inhalt des Ballons und der ersten Flasche zusammengegossen, dann die Trennung der öligen von der wässerigen Schichte derart bewirkt, daß man solche auf ein, in einem Glastrichter befindliches, mit Wasser vollkommen benetztes Filtrum von Fließpapier gießt, die durchgegangene Flüssigkeit alsobald in mehrere kleine Flaschen vertheilt, diese wohl vermacht an einem kühlen dunklen Orte aufbewahrt. — Das auf dem Filtrum bleibende ölige Fluidum wird besonders aufbewahrt und gelegentlich auf Kreosot — von welchem späterhin das Nähere vorkommt — benützt.

Die Reinigung des Apparates muß mit Natriumkalilauge und Asche vorgenommen werden, um alle anhängenden übelriechenden Theile aufzulösen und zu entfernen.

**Erklärung.** Das Holz enthält als organisches Produkt und vorzüglichsten Bestandtheil vegetabilischen Faserstoff, außerdem gummige, harzige, extractive und andere Stoffe, worunter auch Salze, die theils unverändert, theils die Basen derselben zurückbleiben, wenn man solches dem vollständigen Verbrennungsprozesse unterwirft; die chemischen Elemente desselben bestehen hauptsächlich in Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und zum Theil auch Stickstoff; wird demnach solches einer trockenen Destillation unterworfen, so werden die bezeichneten Grundstoffe veranlaßt, sich in mehreren anderweitigen Verhältnissen zu vereinigen und so eine Reihe eigenthümlicher — zum Theil von dem Grade der angewendeten Hitze, zum Theil von der Beschaffenheit des Holzes quantitativ, so wie selbst qualitativ abweichender — Verbindungen zu bilden, die theils gasförmig entweichen, theils als ein wässeriges und öliges, gegen Ende der Operation dieser werdendes Fluidum in den Vorlagen sich condensiren, während in der Retorte, wenn nichts Flüchtigtes mehr entweicht, eine schwarze Substanz: Kohle genannt, im Rückstande bleibt.

Die sich entwickelnden gasförmigen Produkte bestehen in gekohltem Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welche

jedoch einen Antheil der nachbenannten Stoffe mit sich führen, deswegen einen eigenthümlich brenzlichen Geruch besitzen und es nothwendig machen, daß die Operation in einem abgeforderten Lokale und nicht im gewöhnlichen Laboratorium vorgenommen werde, da sonst viele Gegenstände, mit welchen das Gas in Berührung kommt, solches gleichsam absorbiren, und dann nach demselben riechen *rc.* — Um das Gas mehr von den mitführenden Substanzen zu befreien, läßt man es, wie angegeben, durch Wasser streichen, woraus sich der Zweck der zweiten Flasche ergibt, wie auch daß deren Inhalt wegzugießen sey; die erste Flasche dient dagegen, um den im Ballon (welcher während der Operation gleichfalls kühl zu erhalten ist) nicht verdichteten Dämpfen Gelegenheit darzubieten, sich allhier zu condensiren.

Das ölig- mehr oder weniger harzige \*) Destillationsprodukt (Brandöl und Brandharz) besteht den neuern Untersuchungen gemäß aus mehreren näheren, durch ein umständliches (im vierten Hefte des Neuesten der Pharmacie, S. 24, so wie im Handbuche der populären Chemie, 2. Bd., S. 765, beschriebenes) Verfahren isolirt darstellbaren Bestandtheile, die hier nur namentlich angeführt werden können; diese sind: Kreosot, Eupion, Kapnomor, Pikamar, Pittakal, Paraffin, eine besondere leicht oxydable Substanz: Cedriret genannt, einen färbenden (moderartigen) Stoff, Chrysen und Pyren — zuweilen auch etwas Naphthalin — Pyroxanthin und Brandharz, vielleicht auch noch andere unter besondern Umständen sich bildende, aber bisher noch nicht isolirt dargestellte oder unvollständig gekannte Produkte (man sehe obgedachtes vierte Hest, S. 40).

Der wässerige Antheil des Hauptdestillationsproduktes oder der sogenannte Holzessig dagegen besteht aus Essigsäure in Wasser aufgelöst, ferner eine flüchtige Substanz Holzgeiß oder Methylorydhydrat (4. Hest, S. 17) zum Theil frei, zum Theile an Essigsäure gebunden (essigsaures Methyloryd), dann einem zweiten mehr ätherischen Stoff: Mesit genannt, und mit diesen Brandöl, Brandharz, ein eigenthümlich extrak-

\*) Von harzreichen Holzarten ist nämlich es mehr dickflüssig, wie überhaupt im spätern Verlaufe der Operation solches von zäher Beschaffenheit übergeht und den Theer darstellt.

tiver Stoff: Brandextrakt, von braungelber Farbe und sehr unangenehmen Geschmack, endlich wenn das Holz Stickstoff enthielt, auch essigsavres, zuweilen auch blausaures Ammoniak (welches jedoch im alten Holzessig nicht mehr angetroffen wird). dann die dem Thieröle eigenthümlichen Substanzen. 1 Pfund trockenes Holz liefert bei 14 Loth Holzessig und etwa 2 — 2½ Loth brenzlichen Oeles.

Der Holzessig bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, die einen brenzlich-sauren Geruch und gleichen unangenehmen Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,030 bis 1,050 besitzt. sich mit Wasser und Weingeist mischen läßt, unter Einfluß der Luft (daher auch in halbvollen Gefäßen) sich trübt, dunkler wird, an der Oberfläche etwas Brandöl absondert, wie sich auch ein braunes Häutchen an die Wände der Gefäße absetzt; einer Destillation unterworfen, gehen zuerst die beiden flüchtigen Stoffe, dann wässerige Essigsäure in Verbindung mit einem Antheil des Brandöles, aber nur sehr wenig vom Brandharze über, daher solches an Essigsäure gebunden nebst Brandextrakt u. je nach dem Punkte, bis zu welchem die Destillation fortgesetzt worden, im Rückstande bleibt. — Unterbricht man demnach die Destillation, wenn die Hälfte des Fluidums übergegangen ist, so scheidet sich aus dem Rückstande eine ziemliche Menge Del ab.

Das erhaltene Destillat heißt nun rektificirter Holzessig (*Acidum pyro-lignicum rectificatum*), und wird nach Angabe mehrerer Pharmacopöen erhalten, wenn man den im Handel vorkommenden rohen Holzessig (*Acidum pyro-lignicum erudum*) aus einer Glasretorte mit angelegter Vorlage bei gelindem Feuer einer Destillation unterwirft, bis  $\frac{3}{4}$  desselben übergegangen sind; selber bildet eine bräunlich gelbe, klare Flüssigkeit, die den eigenthümlichen Geruch des obbeschriebenen Präparates im mindern Grade, wie auch ein geringeres specifisches Gewicht, nämlich von 0,997 bis 1,010 besitzt, mit der Zeit an der Luft auch dunkler wird, und ein Häutchen absetzt, aber sich vollständiger überdestilliren läßt, jedoch durch Destillation allein keine reine wasserhältige Essigsäure liefert, die nur erhalten wird, wenn man gleichzeitig solche Substanzen anwendet, welche die übrigen Bestandtheile theils aufnehmen, theils zurückhalten oder wesentlich verändern, wie in der pharmaceutischen Chemie S. 1041 u. f. f. umständlich angegeben.

Nachdem der gereinigte Holzessig sich durch einen geringern Gehalt an Essigsäure (und essigsaurem Ammoniak) und vorzugsweise kreosothältigem Brandöle, dagegen durch einen größern Gehalt an den benannten flüchtigen Bestandtheilen, wenn für deren vollständige Condensation durch sorgfältiges Abkühlen der Vorlage und nicht übereilte Destillation Sorge getragen, unterscheidet; so ist es begreiflich, daß dessen medicinische Wirkung abweichend seyn muß, und daß, wenn nicht ausdrücklich rectificirter Holzessig verordnet wird, nur das officinelle (nicht gereinigte) Präparat zu verabsolgen ist, das, um von dessen entsprechender Beschaffenheit versichert zu seyn, selbst dargestellt und nicht ohne alle Rücksicht gekauft werden soll, da der käufliche Holzessig häufig bedeutend wasserhältig, unrein, durch Einfluß der Luft wesentlich verändert oder sonst mangelhaft, ja selbst ganz aus Essig und brenzlichem Thieröle nachgeahmt seyn kann.

1 Loth desselben soll wenigstens 30 Gran kohlensaures Kali zu neutralisiren vermögen; ist er stark essigsäurehältig, so neutralisirt er bis 50 Gran des letzteren.

Wegen der heftigen Wirkung des Holzessigs auf den Organismus (man sehe *Verres*, die Holzsäure und ihren Werth, Wien 1823) wird sie nur in verdünntem Zustande in geringen Gaben — nach vielen Autoren nur im gereinigten Zustande — innerlich, dagegen häufiger gegen faulige und krebsartige Geschwüre in Form von Umschlägen, Charpie darin eingetaucht, als Pinselsaft, so wie gegen cariöse Zähne als Zusatz zu Mundwässern, beim Brand, Kopfgrind u. dgl. gebraucht, welche antiseptischen Wirkungen größtentheils dem Kreosotgehalte zuzuschreiben sind. Man sehe *Kieck*, die neuern Arzneimittel, S. 18.

## 2. Acidum benzoicum.

Acidum benzoës, Flores benzoës. Sal essentielle benzoës, Benzoesäure, Benzoeblumen, wesentliches Benzoesalz.

Diese in mehreren vegetabilischen Produkten, als des Peruw- und Solubalsams, der Benzoe, Storax, Drachenblut u. dgl. schon gebildet vorkommende und durch Einwirkung der Luft auf Bittermandel- und andere blausäurehaltige Oele hervorgehende Säure wird nach Angabe der österreichischen Pharmacopöe vom Jahre 1794 nachstehender Weise bereitet.

Benzoë eine beliebige Menge, werde in einen irdenen gläsernen Topf gebracht, darauf ein Papier- oder irdener Kegel gesetzt, dann bei gelinder Wärme, wobei das Harz schmilzt, sublimirt; die im Kegel abgesetzten weißen Bumen öfters herausgenommen und die Operation unterbrochen, wenn solche bräunlich zu werden beginnen. Nach dem Erkalten wird der im Topfe befindliche Rückstand zu Pulver zerrieben, in eine Glasretorte gebracht und im Sandbade desillirt, bis kein Sublimat und kein Del sich mehr entwickelt, wornach man jenen in heißem Wasser auflöset, die Solution filtrirt, um das abgeschiedene Del abzufondern, und sie dem Erkalten überläßt; die gebildeten und so auch die auf erstem Wege erhaltenen Krystalle können mit Zusatz von etwas Kohlenpulver durch eine neuerliche Sublimation weißer erhalten, dann, und so auch das erhaltene Del besonders aufbewahrt werden.

Zu bemerken ist: Die Benzoesäure bereitet man sich nach Mohr zweckgemäß nachstehender Weise: Gröblich gepulverte Benzoë wird in einem irdenen niedern Topfe oder in einer Schale von Eisenblech, deren Seitenwand nicht über 2 Zoll hoch, aber 8 — 9 Zoll weit ist, allein oder mit gleichen Theilen reinem Sand vermengt, ausgebreitet; auf die Mündung spannt man eine Scheibe lockeres Fließpapier, in das man mit einer Nadel eine Anzahl Stiche gemacht hat, und klebt es mit Kleister an den Rand fest an; dann nimmt man einen halben Bogen starkes Packpapier, formt solchen der Breite nach durch Zusammenpappen zu einem, auf den Rand obigen Topfes oder Schale genau passenden Zylinder, und klebt oben gleichfalls einen Deckel auf, so daß solcher dadurch geschlossen wird, stülpt solchen \*) auf vorerwähnte Vorrichtung, daß er etwas über den Rand derselben herabreicht, und bindet ihn an solche mittelst Bindfaden fest; nun stellt man den Topf oder Schale auf ein Blech, das über einem Windofen oder über einem Dreifuß angebracht ist, umgibt solche mit einer Schichte Sand und gibt, nachdem man noch einen zweiten etwas weitem Papierhut aufgestülpt und befestiget hat, schwaches, gehörig regulirtes, nur zuletzt verstärktes Kohlenfeuer, das man 3 — 4 Stunden lang gleichförmig unter-

\*) Nach der Pharm. gallic. wird ein thönerner, nicht gläserner Tonischer Topf aufgekittet.

hält, dann Alles erkalten läßt; der (innere) Papierzylinder wird sodann, schief geneigt, abgeschnitten, die innerhalb desselben befindlichen Blumen mit einem Federbart zusammengekehrt und in Glasgefäßen wohl vermacht aufbewahrt.

Will man die Operation aus einer Retorte vornehmen, so darf diese keine birnförmige, sondern mehr kugelige Form, dann einen weiten kurzen Hals haben; nachdem in selbe das gepulverte Benzoeharz gebracht, wird solche in ein Sandbad gestellt, ein, während der Operation kühl zu erhaltender Ballon angelegt, und nun die Erhizung vorsichtig, bis zuletzt der Retorteninhalt schmilzt, vorgenommen; wird solche unterbrochen, wenn bei dieser Temperatur keine weißen Dämpfe mehr übergehen, die Vorlage gewechselt, nachdem man auch die in der Retorte befindlichen Nadeln mit einer Feder herausgekehrt hat, und die Hitze gesteigert, bis keine Dämpfe mehr übergehen. so bekommt man noch eine Quantität braungelbe, mehr zusammengebackene Säure, Del und saures Wasser, das, und so auch jenes, welches sich in der früheren Vorlage angesammelt hat, durch Filtriren und Abdampfen eine Quantität Benzoesäure liefert, die, nicht minder jene, welche durch Eingießen von heißem Wasser im Ballon, bis sich aller Sublimat aufgelöst hat, darauf folgendes Filtriren der Flüssigkeit und Ueberlassen der Ablagerung von Krystallen erhalten wird, durch Umkrystallisiren oder auch durch Sublimation in einem weiten und hohen Medicinglase, wie angegeben, oder in einem Kolben mit kurzem und weitem Halse, auf welchen man einen ziemlich langen, oben geschlossenen Papierzylinder aufgestülpt und fest gebunden, wie auch mit Kleister bis auf eine kleine Oeffnung angefittet hat, gereinigt werden kann.

**Erklärung.** Die Benzoe enthält je nach ihrer Qualität einen abweichenden Gehalt an eigenthümlicher Säure, welcher in den mandelartigen Stücken bis 20 pCt. beträgt, außer dem ätherisches Del und Harz (man sehe 1. Abtheilung des Commentars, S. 559); da die besagte Säure flüchtig, so wird solche je nach dem Grade der angewendeten Hitze verflüchtigt, bildet Dämpfe, die sich an kältere Körper in Krystallform condensiren, und zwar anfangs rein, später mit um so mehr angenehm riechendem Del, das weiterhin auch immer stärker empyreumatisch, je höher die Temperatur gesteigert wird, demnach die Operation

aus einer Retorte vorgenommen, sich Del, wie auch eine bräunliche aromatische säurehaltige Flüssigkeit in der Vorlage condensirt, während, wenn man, wie angegeben, auf den Topf oder die Schale, worin die Erhizung des Harzes vorgenommen, einen Papierhut aufsetzt, von selbst das überschüssige Del und die Feuchtigkeit (jedoch mit letzterer ein Theil der Säure, die man, wenn man mit größern Quantitäten arbeitet, durch Auslaugen desselben gewinnen kann) eingefaugt wird; der zweite Zylinder verhindert die Entweichung der durch das Papier durchgedrungenen, den Arbeiter durch einen Reiz zum Husten belästigenden Dämpfe, daher in demselben dann auch ein Antheil Säure condensirt sich vorfindet. Insbesondere hat das über den Rand des Gefäßes gespannte durchgestochene Fließpapier den Zweck, den Dämpfen zwar Durchgang zu gestatten, aber das Zurückfallen der sublimirten Säure zu verhindern, die sonst auch reiner ausfällt, denn ohne solches wird die später sich verflüchtigende Säure aus der angegebenen Ursache immer bräuner, was nöthig macht, daß der Papierzylinder gewechselt werde, was nicht ohne einigen Verlust des Eduktes geschehen kann.

Wenn die Erhizung der Benzoe nicht weiter als zum Schmelzen geschieht, so wird auch nur 4 — 6 pCt. Säure gewonnen; nimmt man die Operation dann weiter in einer Retorte, wie angegeben vor, so bekommt man nebst den andern Pro- und Edukten 12 — 14 pCt. Säure, wenn anders das Harz von guter Beschaffenheit war, die aber wegen der stark brenzlichen und gefärbten Beschaffenheit auf die beschriebene Weise gereinigt werden muß; — der Rückstand von der mäßigen Erhizung der Benzoe wird noch zu Räucherkerzchen, nicht aber jener verwendet, wenn solcher einer stark gesteigerten Temperatur ausgesetzt worden. Mengt man die gepulverte Benzoe mit etwas Sand, so verhindert dieser das alsobaldige Zusammenbacken, und bewirkt dadurch eine mehr gleichförmige Erhizung so wie Entwicklung der Säure; jedoch kann der Rückstand nicht weiter benützt werden.

Von dieser Bereitungsart der Benzoesäure durch Sublimation, welche nach der Pharm. saxon., slesv. hols., würt. u. m. a. beibehalten worden, sind andere Pharmacopöen ganz abgegangen, indem sie solche auf nassem Wege darstellen lassen;

Präparatenkunde.

allein es ist außer Zweifel gestellt, daß das auf selbem erhaltene Präparat, wie sich der Verfasser schon im 2. Hefte, S. 10, des Neuesten aus dem Umfange der Pharmacie hierüber ausgesprochen, nicht dieselbe medicinische Wirkung hat, wie nach der zuerst angegebenen Methode, welche durch den Gehalt an eigenthümlichem Oele bedingt ist, denn die von solchem gänzlich befreite, folglich völlig geruchlose Säure haben Aerzte nicht übereinstimmend wirksam gefunden mit den Angaben älterer Werke, nach welchen sie in mehreren Fällen ausgezeichnete Dienste leisten soll, weßhalb auch die Darstellungsweise der Pharm. boruss.; havar., hass. etc. nicht weiter berücksichtigt, sondern auf das Lehrbuch der Pharmacie, 2. Band, S. 1015 verwiesen, und nur nachstehendes Verfahren noch beschrieben wird, nach welchem man die größte Ausbeute, nämlich 16 — 18 pCt. von entsprechender Beschaffenheit, obgleich mit größerer Umständlichkeit und Kosten erhält; diesem gemäß bereitet man sich aus 1 Theil Benzoeharz und 3 Theilen höchstrectificirtem Weingeist eine Tinktur, welche man vom ungelöst gebliebenen Antheile des erstern klar absondert, und solchen nochmal mit 1 Theil desselben Weingeistes extrahirt; zu der vereinigten Solution setzt man unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe nach und nach eine in 8 Theilen destillirtem Wasser bereitete und mit 2 Theilen Weingeist versetzte Auflösung des kohlen-sauren Natrons, bis das milchicht gewordene Fluidum schwach alkalisch reagirt, das man dann in eine Retorte oder Vesike bringt, und den Weingeist abdestillirt; im Rückstande befindet sich Harz und eine Auflösung des benzoesauren Natrons, diese wird abgegossen, jenes mit heißem Wasser abgewaschen, um das selben anhängende Salz zu gewinnen, welche Auslaugflüssigkeit jener zugemischt, dann nachdem sie filtrirt, und auch durch gelindes Abdampfen concentrirt worden, so viel verdünnte Schwefelsäure gleichfalls unter unausgesetztem Umrühren hinzugebracht, bis diese im geringen Ueberschusse vorhanden, welche sich mit dem Natron verbindet und die Benzoesäure, aber nicht im reinen Zustande, abscheidet, weßhalb solche auf ein Filtrum gesammelt, mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, und in einem weiten, kurzhalstigen Kolben mit aufgestülptem Papierhute, wie früher angegeben, sublimirt wird; das abgeschiedene

Harz kann zu Räuchermischungen, der Weingeist zur Benzoe-tinktur oder gleichem Zwecke gebraucht werden.

Die Benzoesäure bildet weiße oder gelblich gefärbte leichte biegsame, glänzende Nadeln oder kleine sechsseitige Prismen, die einen angenehmen Geruch vom Benzoeöle, so wie einen stechend säuerlich, zugleich erwärmend-fragenden Geschmack besitzen, luftbeständig, in beiläufig 200 Theilen kaltem und 25 Theilen kochendem Wasser, wie auch in Weingeist löslich sind; in der Hitze schmelzen und sich dann in Form eines weißen, zum Husten und Niesen reizenden Dampfes, der auch entzündlich ist, verflüchtigen und sublimiren lassen.

Bezüglich ihrer chemischen Constitution, so besteht sie nach Liebig aus einem besondern Radikale, Benzoyl genannt, in Verbindung mit 1 Atom Sauerstoff, und nimmt im krystallisirten Zustande 1 Atom Wasser auf; man sehe hierüber im 1. Hefte des Neuesten der Pharmacie, S. 140, dann 4. Hefte, S. 98 nach.

Die Reinheit dieser Säure ergibt sich vorzugsweise aus der gänzlichen Löslichkeit in starkem Weingeist, der vollständigen Verflüchtigung, unter Absehung von nadel förmigen Krystallen an kältere Körper, endlich daß die Auflösung mit salpetersaurem Barit keinen Niederschlag gibt.

Die Benzoesäure wird mit Zucker und anderen Zusätzen in Krankheiten der Respirationsorgane, daher bei mehreren Arten von Husten, stockender Expektoration, Verschleimung u. dgl. mit Erfolg angewendet. Man sehe Rust's praktische Arzneimittellehre.

### 3. Acidum boracium.

Acidum boracis s. boricum, Sal sedativum Hombergi, Sal vitrioli narcoticum, Borsäure, Boraxsäure, Homberg's Sedativsalz, narkotisches Vitriolsalz.

Diese nach mehreren Pharmacopöen officinelle, in den vulkanischen Wässern Oberitaliens vorkommende (m. f. 3. Hefte des Neuesten, S. 7) Säure wird nachstehender Weise bereitet:

Gereinigte krystallisirte Borax 4 Theile werde in destillirtem kochendem Wasser 12 Theilen aufgelöst, die alsogleich filtrirte Solution in ein geräumiges Cylin-

derglas gebracht, und selber unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe

gereinigtes Vitriolöl 1 Theil, früher mit 2 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, nach und nach zugefetzt, darauf das Gefäß mit einer Glasplatte bedeckt, ruhig stehen gelassen; die Flüssigkeit werde darauf von den gebildeten Krystallen durch ein Filtrum getrennt, durch gelindes Abdampfen bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens abgedampft und wie früher dem Erkalten überlassen, welche Operation weiter vorgenommen, als sich noch schuppige Krystalle ablagern, die wie oben angegeben, gesammelt mit etwas kaltem destillirten Wasser ab gespült, darauf in der hinreichenden Menge gleichen siedendheißem Wasser aufgelöst, dem neuerlichen Ablagern der Krystalle überlassen, eben so die von selbst abgegoßene Lauge durch weiteres Verdunsten auf solche benützt, die dann auf weißes Fließpapier ausgebreitet, getrocknet werden.

Nachdem, wie S. 559 angegeben, der Borax aus Vorsäure, Natron und Krystallwasser besteht, so wird, wenn man dessen heiß bewirkten wässerigen Auflösung Schwefelsäure zusetzt, sich diese des Natrons bemächtigen und die Vorsäure mit Wasser jedoch auch mit einem Antheile Schwefelsäure verbunden, abscheiden; um diese Zerfetzung vollständig zu bewirken, muß die besagte Säure heiß unter beständigem Umrühren zugemischt werden; weil aber nach dem Erkalten der Flüssigkeit sich nicht sämtliche Vorsäure ablagert, so muß selbe durch Abdampfen concentrirt werden, wo jedoch zuletzt wieder Glaubersalz mit krystallisirt, welcher Umstand das angegebene Ausfäßen und Umkrystallisiren der Vorsäure nothwendig macht.

Da selbe aber demungeachtet etwas schwefelsäurehaltig ist, so schreibt die Pharm. boruss. vor, die abgetrennten Krystalle zu trocknen, zu glühen und dann erst das Umkrystallisiren vorzunehmen; es fragt sich aber, hat der obgleich geringe Gehalt an Schwefelsäure \*) Antheil an der medicinischen Wirkung, daher ohne solchen der Erfolg nicht in den von Homberg u.

\*) Nimmt man Salz- oder Salpetersäure zur Zerfetzung, so ist die abgetrennte Vorsäure rein. Man sehe pharmaceutische Chemie, S. 500.

m. a. angegebenen Fällen wahrnehmbar? Die Pharm. hamb. läßt auf 12 Unzen Borax  $3\frac{3}{4}$  Unzen concentrirte Schwefelsäure nehmen und die abgeschiedenen Krystalle bloß abwaschen und trocknen.

Die krystallisirte, 3 Atome Hydrat- und eben so viel Krystallwasser enthaltende Vorsäure krystallisirt mit etwas Schwefelsäure verbunden in ziemlich großen ungefärbten glänzenden, sonst in kleinen mehr matten Schuppen oder Blättchen, die geruchlos und einen schwachen, kaum säuerlichen Geschmack besitzen, luftbeständig, in 20 Theilen kalten und 4 Theilen heißen, und 15 Theilen Alkohol löslich sind, der angezündet mit schön grüner Flamme verbrennt; wird die wässerige Solution gekocht, so wird mit den Dämpfen auch Säure mit fortgeführt; in der Hitze schmilzt sie, verliert dabei 21,81 pCt. Wasser, die andere Hälfte, welche im Hydratzustande vorhanden ist, aber erst beim Glühen, wo sie dann zu einem wasserhellen Glase gesteht.

Die Reinheit ergibt sich aus der vollständigen Löslichkeit in 5 — 6 Theilen höchst rectificirtem Weingeist. — Die Anwesenheit von Schwefelsäure erkennt man durch, der wässerigen Solution zugesetzten salpetersauren Barit.

Anwendung. Man hat die Vorsäure als beruhigendes Mittel bei krampfhaften Affectionen, Epilepsie, Delirien etc. gerühmt. Man sehe Bischoff's Heilmittellehre, 3. Bd., S. 40.

#### 4. Acidum carbonicum.

Acidum aëreum, Aër fixus, Kohlenensäure, Carbonsäure, fixe Luft, mephitische Luft.

Diese Säure, welche einen Bestandtheil vieler Mineralwässer, insbesondere der Säuerlinge ausmacht, an mehrere Basen, wie an Kalk, Natron, Bittererde, Bleioxyd etc. gebunden vorkommt, und bei der Gährung, Verwesung, trockener Destillation, Verbrennen und sonstiger Zersetzung organischer Substanzen sich bildet, kommt in pharmaceutischer Beziehung behufs der Darstellung des doppelt kohlensauren Kali- und Natrons (S. 476 und S. 565) so wie anderer solche (S. 152, 481 und 551) enthaltender Flüssigkeiten, nicht minder der Bereitung sogenannter künstlicher Mineralwässer und anderer dergleichen Mischungen, so wie als unmittelbares Arzneimittel in Berücksichti-

gung, weshalb schon mehrseitig auf die nähere Erörterung derselben zu verweisen Veranlassung genommen wurde.

Kohlensäure kann bei Darstellung mehrerer pharmaceutischer Präparate, wie der concentrirten Essigsäure (S. 590), des essigsauren Kali, Natrons (S. 457 und 555) und Ammoniaks, des Natronphosphats (S. 575), des salzsauren Kalkes (S. 436), der Weinsäure u. m. a. als Nebenprodukt gewonnen werden, daher vorkommenden Falles auf die nachfolgend beschriebene Weise unter den erforderlichen Berücksichtigungen mit Vortheil zwei Operationen unter einem vorgenommen werden können.

Soll die Kohlensäure absichtlich entwickelt werden, so geschieht dieses am wohlfeilsten aus der gepulverten reinen Kreide, Marmor oder auch geschlemmten Kalkspath mittelst reiner verdünnter Salzsäure, und zwar derart:

In den einen Hals einer geräumigen zweihalsigen Flasche befestiget man mittelst eines genau passenden Korkstöpsels einen *Welter'schen* Trichter, oder auch eine einfache, oben trichterförmig erweiterte (oder mit einem passenden Glastrichter zu versehen) Glasröhre, welche aber bis nahe am Boden jener hinabreichen, und zur Absperrung etwa fingerhoch Wasser in solcher befindlich seyn muß; in diese Flasche selbst wird außer dem Wasser eine verhältnißmäßige Quantität gepulverte Kreide oder sonstigen kohlensauren Kalkes gebracht; in den zweiten Hals derselben befestiget man, je nachdem die zu entwickelnde Kohlensäure alsogleich in eine Flüssigkeit geleitet werden soll, auf gleiche Weise den kürzern Schenkel einer ungleichschenkligen Glasröhre, deren anderes Ende in die besagte Flüssigkeit reichen muß; oder falls man die in Rede stehende Säure gasförmig aufzufangen hat, so wird in den besagten zweiten Hals der *Woulfe'schen* Flasche ein  gebogenes Glasrohr befestiget, dessen freies Ende in die Oeffnung der Brücke einer pneumatischen Wanne (man sehe *Ehrmann's populäre Chemie*, Tafel III, Fig. 12) reicht — statt welcher im Nothfalle eine Schüssel Dienste leisten kann — auf welcher eine mit Wasser gefüllte Flasche umgekehrt, d. h. die Mündung über dem Rohre gestellt wird.

Um nun die Entwicklung der Kohlensäure zu bewirken, gießt man — nach sorgfältiger Verkittung der Fugen beider

Hälse — in verhältnißmäßigen, durch das nachgelassene Aufbrausen bedingten Zwischenräumen mittelst des besagten Trichters oder der Röhre reine verdünnte Salzsäure in die Flasche, welche mit der Kreide *ic.* zusammenkommend, sich mit dem Kälte verbindet und die Kohlensäure entwickelt; da aber dieselbe zuerst die im Apparate befindliche Luft austreibt, so ist es nothwendig, die ersten Portionen Gas nicht aufzufangen, sondern frei entweichen zu lassen, welches dann, falls es in die, auf der Brücke des pneumatischen Apparates angebrachte Flasche tritt, das in selber befindliche Wasser herausdrückt und dessen Stelle einnimmt, womit dann weiter nach Bedarf verfahren wird. — Soll jedoch das Gas für sich angewendet werden, so wird, wenn noch eine kleine Quantität Wasser in der Flasche befindlich ist, selbe von der Brücke weggeschoben, unterm Wasser mit einem genau passenden Stöpsel verschlossen, in dieser Richtung, der Hals nämlich abwärts und solcher in einen Ziegel, Wasser enthaltend, gestellt, aber nicht zu lange vorrätzig gehalten.

Da die entwickelte Kohlensäure leicht etwas von der Salzsäure mitreißt, auch von der Kreide einen besondern Geruch annimmt, so wird es häufig nöthig, solche ehe man sie auffängt zu reinigen, was derart geschieht, daß man die Gasentwicklungs- mit einer zweiten zweihalsigen Flasche etwa die Hälfte Wasser enthaltend durch ein ungleichschenkliches Rohr in Verbindung setzt, so daß der längere Schenkel tief in das Wasser hinabreicht, durch welches das aus ersterer Flasche entwickelte Gas hindurch gehen muß, also gewaschen und gereinigt wird, ehe es durch das in den zweiten Hals dieser Flasche eingefittete Rohr entweichen kann.

Sonst läßt sich mit Vortheil Kohlensäure gewinnen, wenn man (S. 155) ordinären oder auch sogenannten Malz- (Stärke-) Zucker im achtfachen Gewichte Wasser von  $+ 24^{\circ}$  R. auflöst, die Auflösung nebst einigen Löffeln guter Bierhefe in eine Glasflasche bringt, welche von solcher nur etwa  $\frac{3}{4}$  voll werden darf, in die Mündung derselben die ungleichschenkliche Röhre oder das Gasentbindungsröhr, wie früher angegeben, befestiget, so wie auch die Fugen gut verkittet, dann die Flasche an einen warmen Ort gestellt, der Gährung überläßt, während welcher reichlich Kohlensäure entwickelt, die um die mitgerissene Alko-

holtheile abzuscheiden gleichfalls, wie oben angegeben, durch Wasser in einer zweiten Flasche befindlich, hindurch geleitet, gereinigt, die gegohrene Flüssigkeit aber in offenen Gefäßen an einem warmen Orte stehen gelassen, auf guten, zu pharmaceutischen Zwecken geeigneten Essig benützt werden kann.

Die Kohlensäure im isolirten Zustande bildet ein farbloses Gas, das jedoch durch starke Compression in liquiden, und durch ein eigenes Verfahren (populäre Chemie, S. 411) in den festen Zustand übergeht, einen schwach stechenden Geruch und gleichen säuerlichen Geschmack besitzt;  $1\frac{1}{2}$  Mal dichter, als die atmosphärische Luft, zum Athmen und Verbrennen untauglich, auch nicht selbst brennbar ist; vom Wasser wird, je nach dessen Temperatur, durch einfache Absorption ein gleiches Volumen, oder auch durch mehr Compression einige Raumtheile, so auch von anderen Flüssigkeiten aufgenommen, das mit mehreren Basen durch andere Säuren leicht zersehbare Verbindungen eingeht.

Die gasförmige Kohlensäure wird mit atmosphärischer Luft gemengt unter den gehörigen Vorsichten zum Einathmen in mehreren Arten Phthisis angewendet, zu welchem Zwecke man solche in die Zimmer, worinnen die Lungenkranken sich aufhalten, bis zu einem gewissen Grade ausströmen läßt, oder auch als Gasbad in den angegebenen, wie auch in Hautkrankheiten, rheumatischen Leiden &c. angewendet, wozu ein eigener Kasten nöthig, in welchen der Kranke sich stellt, aber der Kopf außer diesem sich befindet, wie auch sonst das unmittelbare Einathmen des Gases verhindert werden muß (man sehe Vogt, Pharmacodynamik, 2. Bd., S. 35), und zu diesem Zwecke besagte Säure unmittelbar aus Kreide &c. entwickelt, oder das früher in Flaschen (S. 615) gesammelte Gas ausströmen läßt, das man beschleuniget, wenn in solche Wasser gegossen, oder durch eine Vorrichtung eingeleitet wird, welches die in solcher befindliche gasförmige Kohlensäure austreibt.

Daß Kohlensäure im Momente des Freiwerdens aus salzigen Verbindungen medicinische Anwendung findet, ist schon S. 480, 521 und 569 bemerkt, insbesondere mehrere Magistralformeln unter der Rubrik: kohlen-saures Eisenorydul, kohlen-saures Kali, Natron und Bittererde angegeben worden, in

welcher Kohlensäure demnach den Hauptbestandtheil ausmacht; eine nur aus Kohlensäure und Wasser bestehende Flüssigkeit ist unter der Bezeichnung:

*Aqua carbonica s. carbonata,*

*Aqua aërata, Aqua acidula simplex, Aqua acidi carbonici,* ein faches Sauerwasser, Kohlensäurewasser, nach mehreren Pharmacopöen officinell, die entweder derart erhalten wird, daß man Kohlensäure in eine, auf die Brücke der pneumatischen Wanne umgekehrt gestellte, durch Auskochen von aller Luft befreites, dann wieder möglichst erkaltetes Wasser enthaltende Flasche ganz langsam \*) eintreten läßt; von Zeit zu Zeit wird die Flasche abgenommen, die Mündung derselben mit der flachen

\*) Um die Entwicklung der Kohlensäure der stattfindenden Absorbirung gemäß zu reguliren, wendet man nach Mohr eine Vorrichtung an, die nach dem Principe der Döbereiner'schen Zündmaschine eingerichtet ist, nämlich in ein weites Cylinderglas stellt man umgekehrt eine Porzellanschale oder einen angemessenen großen Glasmörser, auf welchen man ein Stück weißen Marmor, Kreide &c. legt, dann so viel verdünnte Salzsäure eingießt, daß diese durch Einwirkung auf das Kalkearbonat Kohlensäure entwickelt; in besagtes Glasgefäß senkt man ferner eine Priestley'sche Glasglocke — oder was dasselbe ist, eine Flasche, deren Boden abgesprengt, im Hals aber in einen Kork das (wo möglich mit einem Hahn in Verbindung stehende) Gasleitungsrohr befestiget enthält — jedoch so, daß zwischen beiden Vorrichtungen ein Zwischenraum von etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll bleibt; wenn nun durch Einwirkung der verdünnten Salz- oder einer andern Säure Kohlensäuregas entwickelt wird, so sammelt sich dieses innerhalb der, den Gasbehälter bildenden Glocke oder Flasche an, und kann mittelst des Hahnes beliebig entwickelt werden; tritt nun solches in die mit Wasser gefüllte Flasche und wird nicht absorbirt, so findet ein Rückdruck des Gases auf die in der vorbeschriebenen Vorrichtung befindliche Säure Statt, diese steigt in den obgedachten Zwischenraum in die Höhe, und kommt so außer Berührung mit dem kohlensauren Kalke; wird jedoch solches allmählig absorbirt, so läßt auch der Druck nach, die Säure steigt wieder innerhalb des Gasbehälters auf, kommt sohin mit dem besagten Carbonate zusammen, die Einwirkung beginnt neuerlich und regulirt sich so, wie andererseits durch den Hahn die Entwicklung beliebig vor sich gehen kann.

Hand geschlossen und der Inhalt, nämlich Gas und Wasser, unter einander geschüttelt, was so oft wiederholt wird, bis man zuletzt beim Abnehmen der Hand von der Flasche nach dem Schütteln kein Zischen, wegen des durch Statt findende Absorption des Gases entstehenden leeren Raumes, mehr bemerkt; auch kann man auf die gewöhnliche Weise Kohlen säure gas in das, in einer Flasche befindliche luftleere kalte Wasser einströmen lassen und zeitweilig schütteln; oder man versteht die mit diesem Gas gefüllte Flasche mit einem Stöpsel, welcher der Länge nach durchbohrt ist, in welcher Oeffnung ein Faden befindlich, an dem ein Zinnblättchen befestiget, das den Durchmesser der schmälern Fläche des Stöpsels hat, und daher an dieser Seite angebracht wird, was ganz einfach derart bewirkt wird, daß man das Zinnblättchen eben nur so weit durchbohrt, daß der Faden durchgezogen werden kann, und dann am Ende desselben einen Knoten macht; die mit solchem versehene Flasche (oder mehrere derselben) taucht man mit der Mündung abwärts in kaltes Wasser, so daß sie etwa 2 Zoll tief unter solchem senkrecht eingetaucht sich befinden, zu welchem Zwecke man sie auf eine geeignete Weise befestigen oder beschweren muß, damit sie in dieser Stellung erhalten werden.

Vermöge des hierdurch bewirkten Druckes dringt Wasser in die Flasche, versperrt sich aber durch das am Ende des Stöpsels befindliche Zinnblättchen den Rücktritt, daher wegen der gleichzeitigen Compression des Gases solches nach und nach vom Wasser absorbiert wird, in dessen Folge letzteres auch immer mehr in die Flasche dringt (deßhalb von außen ersetzt werden muß) und endlich sie vollkommen ausfüllt, auf welche Weise solches ein gleiches Volumen Kohlen säure verschluckt enthält; ist dieses der Fall, so wird die Flasche mit einem andern genau passenden Stöpsel verschlossen, verpicht, und an einen kühlen Ort gebracht. — Um eine größere Quantität Kohlen säure mit Wasser und andern Flüssigkeiten zu imprägniren, gebraucht man besondere Compressionsvorrichtungen, die im 64. Bande, S. 353 und mehreren andern Bänden des polyt. Journals von Dingler, so wie auch in den Annalen der Pharm., 23. Bd., S. 343, im pharmaceutischen Centralblatt 1837, S. 647; 1844, S. 553, dann im technischen Wörterbuche von Karmarsch und See-

ren, Artikel: »Selterwasser künstliches«, beschrieben und abgebildet zu finden sind.

Das kohlenensäurehaltige Wasser ist ungefärbt, besitzt einen säuerlichen, sogenannten prickelnden, erfrischenden Geschmack, und verändert das blaue Lakmuspapier in Roth, welche Reaction mit Entweichen der Kohlenensäure wieder verschwindet; der atmosphärischen Luft ausgesetzt, wird Kohlenensäure in dem Verhältnisse entbunden, als das Wasser Luft absorhirt; schneller wird dieselbe abgeschieden, wenn man die Flüssigkeit erwärmt; war von jener ein mehrfaches Volumen vorhanden, so findet die Entwicklung derselben unter Aufschäumen (Moussiren) Statt.

Werden zuvor im Wasser mehrere Salze aufgelöst, ehe man solches mit Kohlenensäure imprägnirt, so erhält man die sogenannten künstlichen Mineralwässer, die ehemals häufiger wie gegenwärtig als Arzneimittel angewendet wurden, nachdem man jetzt mehr von der Ueberzeugung ausgeht, daß die künstlich bereiteten Mischungen in der Zusammensetzung und somit auch in der Wirkung keineswegs mit den natürlichen Produkten übereinkommen, weshalb nur in einigen Fällen noch, wo es nämlich darauf ankommt, gewisse Salze in bestimmter Menge in Anwendung zu bringen, der Apotheker veranlaßt wird, dergleichen Factitia darzustellen, wozu meist doppelt kohlenstoffsaures Kali oder Natron, eine Säure oder saures Salz nebst anderen Zusätzen angewendet werden. — Bringt man demnach in eine Flasche, die genau ein Pfund reines destillirtes Wasser enthält, dem 70 Gran verdünnte Salzsäure von 1,070 spec. Gewicht zugemischt worden, 25 Gr. trockenes doppelt kohlenstoffsaures Natron, verstopft solche sehr gut und läßt alles unter vorsichtigem Umschütteln ruhig stehen, so werden bei 13 Gran = 26,3 Wiener Kubitzoll Kohlenensäure frei, und bei 18 Gran Kochsalz gebildet, was ein sogenanntes künstliches Selterwasser (Aqua selterana artificialis) darstellt, wozu es jedoch mehrere Vorschriften gibt, die sowohl quantitativ als qualitativ von einander abweichen, so wird nach einigen derselben noch Magnesia allein, nach anderen auch kohlenstoffsaure Kalk dem Wasser zugesetzt, welche sich dann in der frei werdenden Kohlenensäure auflösen; ein Näheres ist aus Soubeiran's Anleitung zur Verfertigung künstlicher Mineralwässer zu entnehmen, wie auch in der Pharm. gallica Vorschriften zur Darstellung dersel-

ben enthalten sind, daher hierauf verwiesen wird, da dieser Gegenstand außer den Bereich der eigentlichen pharmaceutischen Präparate gehört.

### 5. Acidum citricum.

Acidum citri s. limonum, Citronensäure.

Diese nach mehreren Pharmacopöen officinelle und sowohl in den Citronen, Pomeranzen, Johannisbeeren so wie anderen sauren Früchten und Pflanzensäften vorkommende Säure wird nachstehender Weise bereitet:

Frisch ausgepresster Citronensaft wird in einem bedeckten Glasgefäße an einem kühlen Orte einige Tage stehen gelassen, damit er sich kläre, dann von dem gebildeten Bodensatz rein abgeseiht, in einem feinguternen oder porzellanenen Gefäße erwärmt, und unter fleißigem Umrühren so lange geschlemmt, eine Kreide eingetragen, als noch ein Aufbrausen erfolgt; die Flüssigkeit nun von dem gebildeten citronensauren Kalke mittelst eines Celatorium von weißer Leinwand abgetrennt, darauf solcher anfangs mit in kleinen Quantitäten aufgegoßnen heißen, zuletzt mit kaltem destillirten Wasser abgewaschen, endlich an einen warmen Ort gebracht, dem Austrocknen überlassen.

5 Theile des so erhaltenen und zu Pulver zerriebenen Salzes werden in einem Glas- oder Porzellangefäße mit einer Mischung von gereinigtem Schwefelsäurehydrat 4 Theilen, destillirtem Wasser 40 Theilen übergossen, und unter öfterem anhaltenden Umrühren 24 Stunden hindurch der Digestionswärme, darauf aber etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang einer Temperatur von  $+ 60^{\circ}$  R. gleichfalls unter fleißigem Umrühren ausgesetzt; nun die Flüssigkeit vom Bodensatz durch ein leinenes Seiechtuch abgetrennt, der auf solchem bleibende Rückstand einige Male mit destillirtem Wasser ausgelaugt, dann aber mittelst einer hölzernen Presse die von solchem noch zurückgehaltene saure Flüssigkeit abgeschieden, die vereinigte Fluida, wenn nöthig, filtrirt, sonst alsogleich in einer Glas- oder Porzellan- oder Schale bei gelinder Wärme bis zur schwachen Syrupconsistenz concentrirt, und nachdem man solche einige Stunden hindurch zur Ablagerung sich bildender Gipskrystalle stehen gelassen hat, die noch liquide Säure klar ab- und in ein anderes dergleichen Gefäß gießt, wor-

innen man solche der Bildung von Krystallen überläßt; die von solchen abgessene Lauge durch Abdampfen *ic.* weiters auf selbe benützt, als noch Krystalle sich bilden, die man in der gerade nur hierzu nöthigen Menge warmen destillirten Wassers auflöset und sie neuerlich dem Krystallisiren überläßt; sollten solche aber gefärbt seyn, so muß man sie in einer größern Menge heißem Wasser auflösen, mit gut ausgekochtem gröblichen Kohlenpulver digeriren, die Flüssigkeit abfiltriren, jenes auslaugen, und die Fluida durch Abdampfen, Stehenlassen an einem kühlen Orte *ic.* wieder in regelmäßige Form bringen; jedoch erhält man schöne Krystalle nur dann, wenn wenigstens einige Pfunde Citronensaft auf die in Rede stehende Säure behandelt werden.

**Erklärung.** Der Citronensaft enthält vorzugsweise Citronensäure (etwa 2 pCt.) in Wasser aufgelöst, weiters Schleim, Bitterstoff und auch etwas Aepfelsäure; kommt hierzu kohlen-saurer Kalk, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure citronensaurer Kalk, und zwar wenn die Erhitzung der Flüssigkeit nicht bedeutend und kein Ueberschuß der Kreide zugesetzt worden, hauptsächlich im neutralen Zustande, sonst mehr oder weniger der basischen Verbindung, worauf demnach Rücksicht zu nehmen, da sonst ein Theil der Schwefelsäure gebunden, ohne Wirkung ist; setzt man andererseits die Kreide nicht in hinreichender Menge zu, so bildet sich wieder auflöslicher saurer citronensaurer Kalk; da das gebildete Kalceitrat einen Theil der schleimigen Substanz einschließt, so geschieht das nachfolgende Auswaschen desselben mit heißem Wasser in der Absicht, solche zu entfernen, da man sonst keine reine, sondern gefärbte und schwer krystallisirbare Säure erhält.

Kommt weiters citronensaurer Kalk mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zusammen, so bemächtigt sich letztere des Kalkes und macht die Citronensäure frei; die im vorhandenen Wasser sich auflöset, während der größte Theil des gebildeten Gipses ungelöst bleibt. Der von der Flüssigkeit aufgenommene Antheil des letztern sondert sich, wie gesagt, zuerst ab, und der letzte Rest wird durch Auflösen der Krystalle in der geringst möglichen Menge Wasser abgeschieden und die Säure selbst dadurch reiner; die nicht mehr krystallisirbare gefärbte Mutterlauge enthält meist einen geringen Gehalt an Schwefelsäure, daher solche

zu beseitigen; der Zweck, die gefärbte Lauge mit Kohle zu digeriren, ist, die färbenden Theile abzuscheiden und die Flüssigkeit leichter krystallisirbar darzustellen. Die wasserfreie Citronensäure aus 12 Atomen Carbon, 5 Atomen Hydrogen und 11 Atomen Sauerstoff bestehend, nimmt 3 Atome basisches, dann je nachdem sie aus einer mehr concentrirtern oder verdünnten Lauge herauskrystallisirt, noch 1 oder 2 Atome Krystallwasser auf.

Mit dem größern Wassergehalte bildet sie ziemlich große durchsichtige rhombische, schief zugespitzte Prismen, die geruchlos sind, einen stark aber angenehm sauren Geschmack besitzen, luftbeständig, in Wasser und Weingeist sich leicht auflösen; die verdünnte wässerige Solution wird leicht schimmelig und enthält dann Essigsäure; in der Hitze schmelzen sie, verlieren das Krystallwasser und weiter erhitzt erleidet die Citronensäure eigenthümliche Entmischungen, die in größern chemischen Werken näher angegeben sind. Man sehe Ehrman's populäre Chemie, 2. Band, S. 298.

Die Reinheit derselben ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, aus der vollständigen Auflöslichkeit in höchstrectificirtem Weingeist, dann daß die wässerige Solution in Kalkwasser keinen Niederschlag hervorbringen darf, was sonst Weinsäure anzeigen würde, so wie salzsaurer Barit vorhandene Schwefelsäure zu erkennen gibt.

Die Citronensäure wird entweder in Form des aus den Früchten ausgepreßten Saftes oder auch im reinen krystallisirten Zustande angewendet, in welchem sie als officineller Artikel vorrätzig zu halten deswegen sich ersprießlich erweist, weil der Arzt zuweilen Nachtszeit veranlaßt wird Limonade als Getränke zu verordnen, wo es nicht möglich ist, Citronen aufzutreiben, oder wenn es in der Behausung des Kranken an Personen mangelt, die mit deren Bereitung umzugehen wissen, wo das sogenannte Limonadepulver, Pulvis pro limonata s. Limonata sicca, wesentliche Dienste leistet, welches erhalten wird, wenn man zu Pulver zerriebene krystallisirte

Citronensäure 1 Theil,

pulverisirten weißen Zucker 12 Theile  
allein, oder mit Citronenöl (auf jede Unze Zucker 1 Tropfen)  
genau vermengt, und in Glasgefäßen aufbewahrt. — Soll sol-

ches minder sauer seyn, so kommt auf 1 Theil der krystallisirten Säure 16 Theile Zucker und nach Belieben besagtes Del oder auch mit Zucker das Gelbe einer halben bis ganzen Citrone abgerieben; sonst wird Citronensaft zur River'schen Potion:

### Potio Riverii s. antiemetica,

Haustus antiemeticus, brechstillender Trank, benützt, wozu kohlenfaures Kali 24 Gran in

destillirtem Wasser  $\frac{1}{2}$  Unze aufgelöst, dazu 1 Eßlöffel voll Citronensaft gegossen und die Mischung während dem Aufbrausen verschluckt wird, wo, wie S. 616 gesagt, die sich entwickelnde Kohlenensäure Antheil an der Wirkung dieses Mittels hat; jedoch gibt es zahlreiche Vorschriften zu solchem, nach welchen auch Citronensaftsyrop, Krausemünz- oder Pfeffermünzwasser, selbst auch Zimmt- oder Pomeranzenblüthenwasser zu nehmen ist.

Citronensaft wird noch zur Darstellung des citronensauren Kali und Kalks (S. 445 und 489), dann zum Citronensaftsyrop (Syr. acetatis citri) verwendet, wozu er, um ihn auf längere Zeit vorrätzig halten zu können, nach dem Absedimentiren durch Aufkochen in einer Porzellanschale nach Zusatz von etwas Eiweißschaum von den schleimigen Theilen befreit, dann von der coagulirten Substanz durch Filtriren befreit, weiters in trockene Glasflaschen eingefüllt und nach dem Verbinden mit einer Blase an einem kühlen Orte aufbewahrt wird.

## 6. Acidum formicum.

Acidum formicarum, Ameisensäure.

Die Ameisensäure macht einen Bestandtheil des sogenannten Ameisengeistes aus, der früherhin mehr als gegenwärtig beachtet, und in gichtischen Leiden, chronischer Lähmung u. dgl. mit Erfolg äußerlich, so wie innerlich in Anwendung gebracht, jetzt aber fast nur als Hausmittel benützt wird, an dessen gegenwärtiger Nichtbeachtung vielleicht die gegen die frühere Vorschrift abweichende Bereitungsart schuld ist, nämlich nach der Pharm. aust. v. 1778 sollen frische große Ameisen 1 Pfund mit 3 Pfund Weingeist bis zur Trockenheit, nach dem Dispensatorium von 1794 aber nur 2 Pfund Flüssigkeit abdestillirt

werden, wo nur ein kleiner Theil Säure übergeht, der bei weitem größere Antheil der eigenthümlichen Säure dagegen im Rückstande bleibt, daher sie hieraus mit Vortheil dargestellt werden kann, woraus abermal zu entnehmen, daß die abweichende Bereitungsart auf die Beschaffenheit, sohin auch auf die Wirksamkeit des Mittels wesentlichen Einfluß hat, daher wohl wieder zweckgemäß auf die frühere Darstellungsweise zurückzugehen wäre, nach welcher nämlich die im Monate Juni oder Juli gesammelten braunrothen Waldameisen, nachdem sie von Erde re. befreit worden, in einem steinernen Mörser mit Zusatz von etwas heißem Wasser klein zerstoßen, darauf 3 Theile gemeiner Weingeist zuzusetzen und aus dem Wasserbade, besser aber im Dampfapparate, bis keine Flüssigkeit im Rückstande wahrnehmbar, zu destilliren ist, was aus einer gläsernen Retorte mit angelegten, kühl zu erhaltendem Ballon zu geschehen hat; das so gewonnene Destillat hat einen starken eigenthümlichen Geruch, der nebstbei im geringen Grade brenzlich ist, reagirt stark sauer und enthält außer Ameisensäure ein in den Thieren zugleich vorkommendes ätherisches, wie auch etwas mit überführtes fettes Del, endlich auch eine geringe Menge ameisen-saures Ammoniak, welches letzteres vorzügliche Beachtung verdient.

Aber auch in diesem Falle wird nicht sämtliche Ameisensäure überdestillirt, wird demnach besonders obiger Retorteninhalt mit heißem Wasser angerührt, dann die Flüssigkeit durch Auspressen abgefondert, der Rückstand noch mit einer geringern Menge heißem Wasser behandelt, die vereinigten Fluida zur Absonderung des fetten Deles stehen gelassen, dann — solches abgetrennt — mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, die Solution des gebildeten ameisen-sauren Natrons filtrirt, darauf in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme, zuletzt unter beständigem Umrühren bis zur Trockenheit abgedampft, das erhaltene Salz mit der Hälfte seines Gewichtes Vitriolöl, solches zuvor mit gleichviel destillirtem Wasser verdünnt, aus einer Retorte bis zur Trockenheit destillirt, und das erhaltene Destillat nach mehrtägiger Digestion mit gepulvertem Manganhyperoxyd durch Rectifikation von der anhängenden schwefeligen Säure befreit, so erhält man wasserhältige reine Ameisensäure von 1.025 spec. Gewicht, auf welche Weise selbst unmittelbar aus den durch heißes Wasser ge-

tödteten, dann zerriebenen Ameisen sämtliche Säure abgeschieden, und das erhaltene liquide Educt dann mit 2 Theilen Weingeist vermischt werden kann, wodurch zwar ein mehr gleichförmiges Präparat erhalten wird, das auch einen Theil des in den besagten Thieren enthaltenden ätherischen Oeles enthält, aber frei von den übrigen vorhin angegebenen, in dem nach der ältern Methode enthaltenen Ameisengeiste vorhandenen Substanzen ist.

Die Ameisensäure kann jedoch auch durch Einwirkung von sauerstoffreichen Säuren auf vegetabilische Substanzen, oder selbst dann gebildet werden, wenn bei der gegenseitigen Reaction Sauerstoff frei wird, und mit einem carbonreichen organischen Produkte zusammenkommt, wie dieses der Fall, wenn man wasserhältige Schwefelsäure auf ein Gemenge von Manganhypoxyd und Zucker oder Stärkmehl u. einwirken läßt, demnach es mehrere Vorschriften zur Darstellung künstlicher Ameisensäure gibt, worunter nachstehendes Verfahren im Kleinen auszuführen sich am zweckmäßigsten erweist, nach welchem man 1 Theil Stärkmehl mit 4 Theilen sehr fein gepulvertem Manganhypoxyd vermengt, in ein geräumiges (15mal mehr Inhalt als das Gemenge beträgt, fassendes) cylindrisches Glas- oder Steingutgefäß bringt, 2 Theile Wasser zusetzt, Alles durch Umrühren vereinigt, dann im Wasserbade oder sonst geeigneter Weise bis etwa  $+ 45^{\circ}$  R. erwärmt, und nun 3 Theile Vitriolöl früher mit gleichen Theilen Wasser verdünnt in kleinen Portionen unter fleißigem Umrühren einträgt; nach einiger Zeit fortgesetztem Erwärmen beginnt eine heftige Reaction unter starkem Aufschäumen und Entwicklung von Kohlensäure, weshalb jetzt besonders fleißig umgerührt werden, wie auch ein weites Gefäß bei der Hand seyn muß, um den überlaufenden Antheil aufzufangen; wenn das Schäumen aufgehört hat, wird die schwarze Masse möglichst vollständig in eine tubulirte Retorte gebracht, diese in ein Sandbad gesetzt, eine, während der Operation gut abzukühlende Vorlage angelegt, und die Destillation derart vorgenommen, daß das Feuer in dem Grade unterhalten wird, daß der Retorteninhalte fortwährend in mäßigem Sieden begriffen ist; wenn solcher beinahe trocken erscheint, läßt man Alles erkalten, überleert das Destillat in eine Flasche, setzt solchem etwas schwarzes Manganoxyd zu, digerirt damit einige Zeit und reiniget

Präparatenskunde.

solches durch Rectifikation. Man bekommt, zweckgemäß verfahren, eine Flüssigkeit von 1,020 spec. Gewicht, von welcher eine Unze wenigstens 30 Gran reines kohlensaures Natron sättiget, und mit Weingeist versetzt, bereits in mehreren Apotheken statt dem gewöhnlichen Ameisenspiritus verwendet, jedoch noch entsprechender nachstehender Weise bereitet wird:

Weißer Zucker 1 Theil,

Manganhyperoxyd 3 Theile werden genau gemengt, in eine tubulirte Retorte gebracht, die viermal mehr Inhalt fassen muß, als die sämmtlichen Zuthaten einnehmen, dann solche mit einem Ballon und einer zweihalsigen Flasche in Verbindung gesetzt, die man am zweckmäßigsten in eine Kühlvorrichtung befestiget; nun wird zu dem Retorteninhalte eine früher bereitete Mischung von

Vitriolöl 3 Theile,

Weingeist von 0,850 spec. Gewicht 12 Theile mit der Vorsicht gebracht, daß kein Versprigen etc. Statt finde, und nach Verkittung der Fugen (S. 597) mit Ausnahme des zweiten Halses der Woulfe'schen Flasche, der nur leicht verstopft wird, die Destillation anfangs bei gelindem Feuer vorgenommen, bis das durch die vor sich gehende Reaction des Retorteninhaltes erfolgende Aufschäumen — das aber keinesfalls so stark als bei Anwendung von Stärkmehl ist — nachgelassen hat, wornach man solchen fortwährend in gelindem Sieden erhält, und die Operation unterbricht, wenn nur wenig mehr Flüssigkeit im Rückstande sich befindet. Durch Digestion mit etwas Manganhyperoxyd und darauffolgende Rectifikation wird das Destillat von etwa beigemengter schwefeliger Säure befreit.

Der so erhaltene künstliche Ameisengeist besitzt einen angenehm aromatischen, dem Rum ähnlichen Geruch und gleichen geistig neßlbei säuerlichen Geschmack, und enthält nach Döbereiner außer der eigenthümlichen Säure eine ölige Materie, wie auch einen Antheil Ameisenäther, welcher eben den rumartigen Geruch bedingt, und wegen welchem die Vorlagen gut abgekühlt werden müssen, da er sonst fast gänzlich verflüchtigt wird.

Die Bildung der Ameisensäure aus den obangegebenen Zuthaten erfolgt als Produkt der oxydirenden Wirkung des aus

dem Manganhyperoxyd durch die Schwefelsäure mit Hilfe der Wärme freierwerdenden Sauerstoffes, wodurch einestheils diese, dann Kohlensäure und Wasser gebildet wird, daher als Rückstand hauptsächlich schwefelsaures Manganoxydul erhalten wird; nur in Folge zu tumultarischer Einwirkung gehen andere Produkte, wie schwefelige Säure, die ölige Materie, wie auch künstliche Aepfelsäure und eine besondere extractive Substanz hervor, welche beide letzteren nebst dem besagten Mangansalze im Rückstande bleiben, der, wenn er im Wasser aufgelöst und filtrirt, wird, eine Flüssigkeit von brauner Farbe und süßlich salzigem Geschmack liefert. — Bei gleichzeitiger Anwendung von Weingeist wird auch obgedachter Aether gebildet.

Anbelangend die chemische Constitution, so wird die Ameisensäure angesehen als eine Verbindung eines besonderen, aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Radikals: *Formyl* genannt, mit Sauerstoff, die zu ihrem Bestehen noch Hydratwasser nöthig hat.

Daß Ameisensäure auch bei der Entmischung der Kaliumcyanidauslösung sich bildet, ist schon S. 519 angeführt worden.

Das Ameisensäurehydrat bildet eine farbenlose klare Flüssigkeit von 1,235 spec. Gewicht, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, einen höchst durchdringenden Geruch besitzt, auf die Haut gebracht, heftige Schmerzen und Aetzung hervorbringt, sonst flüchtig wie auch der Dampf entzündlich ist.

Die medicinisch verwendete schwache und alkoholhaltige Ameisensäure bildet, wie bereits schon gesagt, gleichfalls eine wasserhelle Flüssigkeit, die den eigenthümlichen Geruch in verhältnißmäßig minderem Grade, und so auch keine merklich ägende Wirkung auf die Haut besitzt, allein keineswegs ohne medicinische Heilkraft, weßhalb solche, besonders die auf künstlichem Wege bereitete alkoholisch wässerige Ameisensäure, in gichtischen Leiden, Lähmungen, rheumatischer Gelenksteifigkeit u. dgl. alle Beachtung verdient, welche sowohl äußerlich auf die Haut eingerieben, wie auch innerlich in Anwendung kommt; besonders soll sich zu letzterem Zwecke die *Tinctura formicarum* nach *Thouvenel* eignen, die erhalten wird, wenn man 1 Theil frische gereinigte und zerstoßene Ameisen mit 3 Theilen Weingeist 3 Tage hindurch digerirt, und die durch Auspressen des Rück-

standes erhaltene Tinktur nach dem Filtriren aufbewahrt, von welcher 5 — 10 Tropfen pro dosi gegeben werden.

Zum äußern Gebrauche dagegen wird auch das

### Oleum formicarum

empfohlen, welches durch 20tägige Digestion von 1 Theil zerstoßenen Ameisen mit 3 Theilen Olivenöl und darauffolgendes Abpressen des Oeles dargestellt wird; sonst empfiehlt Döbereiner noch den Ameisenäthergeist, Spiritus formicico-aethereus, welcher erhalten wird, wenn man 8 Theile des auf die S. 624 angegebene Weise erhaltenen trockenen ameisenfauren Natrons mit einer Mischung von 10 Theilen Vitriolöl und 20 Theilen höchst-rectificirten Weingeistes aus einer Retorte bis zur Trockenheit destillirt, und das Destillat mit etwas gebrannter Bittererde schüttelt, dann rectificirt.

### 7. Acidum gallicum.

Acidum gallarum, Gallusäure, Galläpfelsäure.

Diese in neuesten Zeiten als Arzneimittel empfohlene Säure läßt sich auf mehrfache Weise darstellen, die vorzüglichste ist nachstehend beschriebene Methode.

Fein gepulverte Galläpfel eine beliebige Menge, werden in einem Glasgefäße mit der doppelten Quantität destillirten Wassers angerührt und 24 Stunden hindurch bedeckt stehen gelassen, darauf der Brei auf ein in einem Glas- oder Porzellantrichter befindliches Filtrum gebracht, und durch in kleinen Quantitäten aufgegoßenes destillirtes Wasser ausgelaugt, so daß die Flüssigkeit nur ganz langsam abtropft; wenn solche nicht mehr bedeutend herb schmeckt, so wird die Operation unterbrochen und das im untergesetzten Gefäße gesammelte bräunliche Fluidum ganz leicht mit Papier bedeckt, einige Wochen hindurch stehen gelassen, während welchem man solches einige Male in ein anderes Gefäß überleeren kann; man findet am Boden desselben eine gelbliche krystallinische Kruste, die man sammelt, in heißem destillirten Wasser auflöst, die Solution mit ausgekochtem gröblichen Kohlenpulver erhitzt, darauf filtrirt, abdampft und zum Krystallisiren bringt, die Krystalle auf weißes Papier sammelt, die Mutterlauge weiters concentrirt, und

auf dieselbe Säure benützt, als solche noch entsprechend rein ausfällt.

Die Galläpfel enthalten je nach ihrer Beschaffenheit nebst andern in der ersten Abtheilung des Commentars, S. 543 angeführten Bestandtheilen als wesentlichsten Stoff Gerbsäure, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzt, aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff aufzunehmen und unter Entwicklung von Kohlensäure in Gallussäure überzugehen, die sich als schwerer löslich abscheidet und die vorbeschriebene krystallinische Kruste bildet, welche durch die weitere Behandlung von den anhängenden färbigen Theilen befreit und sohin rein dargestellt wird. — Das von solcher abgegoßene Fluidum concentrirt, dann stehen gelassen, liefert noch eine Quantität derselben Säure.

Die so erhaltene Gallussäure bildet ungefärbte oder schwach gelbliche zusammengehäufte seidenglänzende Nadeln oder auch kleine Prismen, die geruchlos sind, einen säuerlich zusammenziehenden Geschmack besitzen, in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem, wie auch in Weingeist löslich sind, in der Hitze erleidet sie eine Zersetzung, indem sie in zwei besondere Säuren, nämlich in Pyrogallussäure und Melangallussäure, endlich in Kohlensäure umgewandelt wird.

Selbe wurde als Mittel gegen intermittirende Fieber empfohlen.

## 8. Acidum hydrocyanicum.

Acidum borussicum, Acidum prussicum, Acidum zooticum, Blausäure, Hydrocyansäure, Cyanwasserstoffsäure, Berlinerblausäure.

Dieselbe einen Bestandtheil mehrerer wirksamer Arzneimittel ausmachend und im isolirten Zustande als ein schnellwirkendes Gift sich erweisend, wird nach Angabe der österreichischen Pharmacopöe nachstehender Weise bereitet:

Blausäures Eisenkali 2 Unzen, werden zu einem gröblichen Pulver zerrieben, in eine tubulirte Glasretorte gebracht, und nach angelegter, durch Eis gefühlter Woulff'schen Vorlage, in welche 8 Unzen Weingeist von 0,850 spec. Gewicht gegeben worden, mit einer bereits erkalteten Mischung

von concentrirter Schwefelsäure,  
 destillirtem Wasser aa 1 Unze übergossen, dann  
 nach guter Verschließung der Fugen bei sehr gelinder Hitze bis  
 zur Trockenheit des Rückstandes destillirt; der in der Vorlage  
 befindlichen Flüssigkeit werde so viel Weingeist von 0,850 spec.  
 Gewicht zugesetzt, daß das Gewicht des ganzen Fluidums ge-  
 nau zwölf Unzen betrage, welches dann in wohl vermachten  
 Glasflaschen an einem dunklen Orte aufzubewahren ist.

Zu bemerken ist: Da es bei Darstellung dieses Präpara-  
 tes vorzugsweise darauf ankommt, ein stets gleich blausäure-  
 hältiges Arzneimittel zu erhalten, so dürfen nur reine Ingre-  
 dienzien, daher nur ein auf die S. 525 beschriebene Weise be-  
 handeltes Blutlaugensalz, so wie auch nur gereinigtes, von  
 salpetriger und schwefeliger Säure freies Vitriolöl hierzu genom-  
 men werden; weiters muß die Destillation behutsam geleitet, die  
 Fugen sorgfältig verkittet, so wie auch auf die vollständige Abküh-  
 lung des Destillates Rücksicht genommen werden. Zweckgemäß  
 verfährt man folgendermaßen: Das reine, zu gröblichem Pulver  
 zerriebene blausaure Eisenkali werde durch einen, in den Tubu-  
 lus einer, der anzuwendenden Quantität Ingredienzien ange-  
 messen großen Retorte, tief hinabreichenden Papiercylinder be-  
 hutsam eingetragen, damit kein Verstäuben Statt finde, und  
 vom Pulver nichts in den Retortenhals komme; nach diesem  
 kann man auch einige eckige Glasstücke hineinbringen, um das  
 Stoßen des Inhaltes während der Destillation zu mindern;  
 nachdem die Retorte in ein Aschenbad gestellt worden, verbindet  
 man sie entweder mittelst eines Vorstoßes mit einer zweihalsigen  
 Flasche, welche die vorgeschriebene Menge Weingeist enthält,  
 und in eine Schüssel oder ähnliche Vorrichtung gestellt und für  
 den Fall durch Bindfaden *rc.* befestiget wird, falls es an Eis  
 mangelt und die Abkühlung durch kaltes Wasser, dem man noch  
 Kochsalz zusetzen kann, geschehen muß, das aber, wenn es nur  
 merklich warm wird, abgelassen und durch neues zu ersetzen ist,  
 oder noch besser: die Retorte wird mit einem Spitzballon, an  
 dessen Abflußröhre man eine einfache, mit dem Weingeist versehene  
 Flasche befestiget, in Communication gesetzt; so vorgerichtet bringt  
 man nun zum Retorteninhalte die früher bereitete, sohin wieder  
 erkaltete Mischung von der vorgeschriebenen Menge rektificirter

Schwefelsäure und destillirtem Wasser durch eine oben trichterförmig erweiterte Röhre, wornach man den Tubulus genau verschließt und solchen, so wie die Fugen zwischen der Retorte und dem Vorstoß, dann zwischen diesem und der Flasche mit dem S. 602 angegebenen Kitt genau verschließt, überdieß noch mit nasser Blase umgibt, und solche mittelst Spagat anzieht.

Nachdem alles einige Stunden lang stehen gelassen, wird mäßiges Feuer gegeben, so daß der Retorteninhalte in ganz gelindes gleichförmiges Sieden geräth, und die Tropfen zwar ziemlich, aber nicht zu schnell auf einander folgen; wo, wenn die Destillation beginnt, auch der zweite Hals der Woulf'schen Flasche mit einem genau schließenden Stöpsel und nasser Blase zu verschließen kommt. Die Operation ist zu Ende, wenn der Retorteninhalte fast trocken erscheint und bei gleich erhaltener Temperatur nichts mehr überdestillirt. — Wenn nun auch die Retorte erkaltet ist, wird der Apparat auseinander genommen, die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit, welche meist bei 10 Unzen am Gewichte beträgt, in ein zuvor tarirtes Medicinglas überleert, abgewogen, dann mit der zur Ergänzung des vorgeschriebenen Gewichtes — welches nämlich das Produkt haben muß — nöthigen Menge Weingeist die Woulf'sche Flasche ausgeschwenkt, dann dem Destillate zugesetzt, und wenn alles durch Schütteln gleichförmig gemacht worden, solches in kleine, nämlich 2 Drachmen, höchstens  $\frac{1}{2}$  Unze fassende Fläschchen vertheilt, die man gut verstopft, außerdem verpicht (mit Siegelack den Stöpsel und Hals überzieht), dann in Papier eingeschlagen und in eine metallene oder hölzerne Büchse eingeschlossen, an einem kühlen Orte vorrätzig hält.

Das Abnehmen der Vorlage, das Abwägen und Ueberleeren der medicinischen Blausäure ist so schnell wie möglich und an einem kühlen Orte — daher deren Darstellung überhaupt am besten im Winter zu geschehen hat — vorzunehmen, damit keine bedeutende Verdunstung Statt finde, wie auch der Arbeiter nicht dadurch belästigt werde, demnach auch die Gefäße alsobald verstopft und dem Einflusse des Lichtes entzogen werden müssen; endlich ist darauf zu sehen, daß nichts durch Verschütten oder sonstige unachtsame Behandlung weder von den Zuthaten noch dem Destillate in Verlust gerathe.

**Erklärung.** Nimmt man an, das Blutlaugensalz bestehe aus Kaliumcyanid und Eisencyanür, so wird, wenn solches mit wasserhältiger Schwefelsäure erhitzt, vermöge partieller Wasserzersehung und Vereinigung dessen Sauerstoff mit dem Kalium einerseits Kali, dann durch Zusammentreten von Cyan und Wasserstoff Blausäure gebildet; die vorhandene Schwefelsäure bemächtigt sich des Kalis, wodurch die Blausäure frei wird, die mit dem zugleich in Dampf versehten übrigen Wasser sich verflüchtigt, in der kühl erhaltenen Vorlage sich wieder condensirt. Wenn die Einwirkung der Schwefelsäure auf das obbenannte Salz gleichmäßig erfolgen, und aus dem obgedachten Cyanide unverändert Blausäure abgeschieden würde, so müßten von den 2 Unzen Blutlaugensalz 248,4 Gran derselben übergehen; nun aber ist es bekannt, daß bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln nur  $\frac{3}{4}$  von der dem Kaliumcyanide entsprechenden Menge Blausäure frei wird; die Ursache ist, weil das Eisencyanür einen Theil ( $\frac{1}{4}$ ) des vorgenannten Cyanides aufnimmt, weshalb außer, überschüssige Säure enthaltendes schwefelsaures Kali noch eine Doppelverbindung des Eisencyanürs mit Kaliumcyanid, nämlich Kaliumeisencyanür nebst Eisencyanür im Rückstande bleibt, welcher eine gelb- oder grünliche Farbe besitzt, aber mit Wasser zusammengebracht, sich nach und nach dunkler, endlich tief blau färbt; aber auch die dem nicht gebundenen Kaliumcyanide proportionale Quantität Blausäure wird nicht ganz unverändert abgeschieden, sondern da sie leicht entmischbar, so wird hieraus immer mehr oder weniger Ameisensäure und Ammoniak gebildet, die mit übergehen. — Früher glaubte man nur durch eine sehr gelinde Destillation der partiellen Blausäurezersehung vorzubeugen, jedoch haben mehrseitige Versuche bewiesen, daß eine angemessene beschleunigte Operation bei einer  $110^{\circ}$  R. nie übersteigenden Temperatur, ein am meisten gleichförmiges Destillat gibt, wobei aber ein heftiges Kochen \*) jedenfalls zu vermeiden und es nicht nöthig ist, zur vollständigen Trockenheit zu destilliren, nachdem die Blausäure ganz überge-

\*) Wendet man auf 2 Unzen Blutlaugensalz  $1\frac{1}{2}$  Unze Bitriolöl an, so erfolgt die Zersehung desselben viel leichter und es erfolgt kein heftiges Aufstoßen, weil sich aus dem sauren Fluidum kein festes Salz ablagern kann.

gangen, wenn  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Wassers verdampft sind, wo, wenn die Hitze höher gesteigert, sich leicht durch weiters Statt findende Reaction schwefelige Säure entwickeln würde. Berücksichtigt man die angeführten Umstände, so wie einen kaum zu vermeidenden Verlust durch Verdampfung u. s. w., so wird es begreiflich, daß wenn sonst gehörig verfahren worden, in der Regel  $\frac{2}{3}$  des obberechneten Blausäuregehaltes erfahrungsgemäß erhalten werden, wornach derselbe in dem vorschriftsmäßig dargestellten Präparate 2,8 pCt. beträgt, d. h. 100 Gran der officinellen Flüssigkeit enthalten 2,8 Gran wirkliche Blausäure.)

Wegen dem durch Umstände — größere oder mindere Genauigkeit des Arbeiters, entsprechende Beschaffenheit der Apparate und der Operation — veränderlichen Blausäuregehalt wäre es entsprechend, vor dem weitem Zusage von Weingeist zu ermitteln, wie groß solcher ist, und von einer bestimmten Norm ausgehend, dann noch letzteren zuzusetzen; zu welchem Zwecke auch nur 6 Unzen Weingeist in die Vorlage zu bringen, im übrigen nachstehender Weise zu verfahren wäre: Man wägt zu obigem Zwecke ganz genau 100 Gran des erhaltenen Destillates in ein Cylinderglas ab, verdünnt solches mit der vierfachen Quantität destillirtem Wasser, und tropft demselben so lange aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak (S. 79) zu, als noch eine Trübung zu bemerken, wornach man wieder einige Tropfen ganz reine verdünnte Salpetersäure bis zur ganz schwach sauren Reaction zusetzt und dann nochmals mit der ersteren Solution reagirt, ob noch ein Niederschlag erfolgt; wenn solches nicht mehr der Fall, so wird der sämmtliche gebildete Präcipitat sorgfältig auf ein kleines genau abgewogenes, bei  $+ 50^{\circ}$  R. getrocknetes Filtrum gesammelt, solcher einige Male mit destillirtem Wasser ausgefüßt, dann wenn nichts mehr abtropft, das Filtrum auf Fließpapier gelegt, erst bei gewöhnlicher, dann bei oben angegebener Temperatur vollkommen getrocknet und gewogen; nach Abschlag des Papiergewichtes wird dann das Mehrgewicht durch 5 dividirt, der Quotient gibt dann den Blausäuregehalt an, dessen genaue Bestimmung jedoch sehr empfindliche Wagen, Geübtheit mit mikrochemischen Arbeiten und der dazu erforderlichen Apparate voraussetzt.

Die sowohl bei Darstellung als auch bei der Aufbewahrung der

medicinischen Blausäure in Betracht kommenden Rücksichten haben zu zahlreichen Modifikationen in der Darstellungsweise, so wie in der Quantität der zu nehmenden Ingredienzien und besondern Zusätze Veranlassung gegeben; so läßt die Pharm. horuss. und saxon., um die Reaction der überschüssigen Schwefelsäure auf den Cyanwasserstoff und der dadurch bewirkten theilweisen Entmischung zu vermeiden, 1 Theil des Blutlaugensalzes mit 2 Theilen liquider Phosphorsäure, die früher mit 3 Theilen Weingeist vermischt worden, aus einem Kolben, dessen Mündung mit Mouffelin bedeckt worden, destilliren, eine Vorlage, die 1 Theil Weingeist enthält, anlegen und dem Destillate von letzterem noch so viel zusetzen, daß das Gewicht der Flüssigkeit 6 Theile betrage, demnach die Quantität des Produktes dem der Pharm. aust. gleichkommt, während der Blausäuregehalt zu 1,9 pCt., d. i. in 100 Gran jener 1,9 Gran, nach der Pharm. hamb. aber 2 Gran von dieser angegeben wird, das übrigens frei von Ameisensäure ist. Die Ursache des geringer ausfallenden Blausäuregehaltes liegt in der minder vollständigen Zerlegung des Blutlaugensalzes durch die Phosphorsäure. Die Pharm. bavar. läßt 4 Theile Blutlaugensalz in 16 Theilen Wasser auflösen, der Solution eine Mischung von 3 Theilen Vitriolöl und 12 Theilen Wasser zusetzen, alles einige Zeit lang digeriren, dann das Fluidum von dem abgetriebenen Sulfate abgießen, bei gelinder Wärme destilliren, bis das Destillat den Raum von 20 Theilen Wasser einnimmt; hierbei kommt in Betracht, daß die Schwefelsäure nur mit Hilfe der höhern Temperatur das Blutlaugensalz beziehungsweise vollständig zu zerlegen vermag, daß eine Absorption des Fluidums vom salzigen Bodensatz immer unvollständig, daher nur mit einigem Verlust geschehen kann, endlich, daß die Bestimmung des Volumens in der Vorlage immer ungenügend und unsicher ist; übrigens soll der Blausäuregehalt  $3\frac{1}{2}$  pCt. betragen. Den größten Gehalt an Blausäure (20 pCt.) besitzt das nach der Pharm. hass. officinelle Präparat, welches aus 16 Theilen Blutlaugensalz, 8 Theilen Vitriolöl, eben so viel Wasser, dann 24 Theilen Weingeist dargestellt und hiervon 16 Theile abdestillirt werden sollen. — Nach der Pharm. gallic. wird durch Destillation von 3 Theilen Quecksilbercyanid und 4 Theilen Salzsäure gasförmige Blausäure entwickelt, solche durch eine Röhre, zur Hälfte Kohlensäuren, zur andern Hälfte salzsauren Kalk enthaltend, geleitet, sohin von Salzsäure und Wasser gereinigt, dann in ein mit Kochsalz und Eis umgebenes Glas gesammelt und entweder mit dem sechsfachen Volumen, oder dem  $8\frac{1}{2}$  fachen Gewichte destillirtem Wasser verdünnt, wo zwar eine gleichförmige starke blausäurehaltige Flüssigkeit erhalten wird, jedoch erfordert deren Darstellung große Aufmerksamkeit, und ist selbst gefährlich in der Ausführung.

Wegen der durch längere Aufbewahrung veränderlichen, vorzugsweise der wässerigen, d. h. ohne Weingeist bereiteten, blausauren Ammoniak enthaltenden medicinischen Blausäure soll nach mehreren Vor-

schriften dieses Präparat ex tempore bereitet werden, was nach Angabe der Pharm. lond. durch Zersetzung des Cyansilbers mittelst Salzsäure geschieht; will man demnach nach dieser Methode solches von 2,8 pCt. Blausäuregehalt darstellen, so werden 100 Gran Silbercyanid (S. 72) in ein Medicinfläschchen gebracht, zu welchem eine Mischung von 184 Gran verdünnter Salzsäure von 1,070 spec. Gewicht, dann 524 Gran destillirtes Wasser gebracht, das Gefäß gut verstopft längere Zeit —  $\frac{1}{3}$  Stunde hindurch mit geringen Unterbrechungen fleißig untereinander geschüttelt, dann dem Sedimentiren überlassen und das klare Fluidum von dem gebildeten Hornsilber abgetrennt; natürlich läßt sich unter Beobachtung des entsprechenden Verhältnisses der Zuthaten jede beliebige Menge dieses Präparates, z. B. 1 oder 2 Drachmen etc. darstellen, wenn man weiß, obangegebene Quantitäten liefern 700 Gran einer Flüssigkeit, die in der früher erwähnten Voraussetzung 20 Gran Blausäure enthält, was auf 100 Gran einen Gehalt von 2,8 gibt

Außer diesem läßt sich nach Clarke aus dem Kaliumcyanid (S. 514) mittelst Weinsäure ohne Destillation wässrige Blausäure, und zwar von obangegebener Stärke bereiten, wenn man 225 Gran Weinsäure in 1436 Gran destillirtem Wasser auflöst, in ein Medicin Glas bringt, 100 Gran vom Kaliumcyanid hinzusetzt das Gefäß gut verstopft, wie früher angegeben längere Zeit hindurch fleißig umschüttelt, dann dem Sedimentiren überläßt, damit sich der gebildete Weinstein zu Boden setze, von dem die klare Flüssigkeit rein abgegossen und, wie früher angegeben, aufbewahrt, welche natürlich eine geringe Menge Weinstein aufgelöst enthalten wird, der sich — falls man nicht absichtlich ein alkoholfreies Präparat anzuwenden beabsichtigt — vollständiger entfernen läßt, wenn man statt Wasser eine aus  $\frac{2}{3}$  Theilen Weingeist von der vorgeschriebenen Stärke und  $\frac{1}{3}$  der ganzen nothwendigen Menge Wasser bestehende Mischung zur Auflösung der Weinsäure anwendet, wodurch das Produkt mit dem officinellen Präparate auch mehr übereinstimmend ausfällt, und längere Zeit hindurch vorräthig gehalten werden kann. Da aus 100 Gran Kaliumcyanid, 41 Gran Blausäure entwickelt werden, diese in das vorhandene Fluidum übergehen, so müssen demgemäß 100 Gran desselben auch 2,8 besagter Säure enthalten, und es lassen sich diesem Verhältnisse nach beliebige Quantitäten desselben darstellen.

Nach Liebig läßt sich auch unmittelbar das auf die S. 518 beschriebene Weise dargestellte, cyansaures Kali enthaltende Kaliumcyanid auf Blausäure benutzen, und zwar soll 1 Theil desselben in 2 Theilen Wasser aufgelöst, in eine Retorte gebracht und mit einer aus 1 Theil Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser bestehenden Mischung übergossen und wie gewöhnlich destillirt werden; wobei jedoch mehrere Punkte zu berücksichtigen kommen, denn abgesehen von der gehörigen Beschaffenheit des besagten Cyanides, darf die bewirkte Auflösung nicht längere Zeit, besonders unter Einfluß der Luft und Wärme der alsobald ein-

tretenden Entmischung wegen, stehen gelassen, sondern alsobald in eine tubulirte, mit der Vorlage bereits in Verbindung stehende Retorte gebracht werden, in deren Tubulus man einen Welte'schen Trichter einkittet, durch den man die erkaltete Mischung von Schwefelsäure in kleinen Portionen einträgt, da jedesmal ein starkes Aufbrausen erfolgt, indem die Cyansäure in Ammoniak — das gleichzeitig, so wie das Kali mit der Schwefelsäure in Verbindung geht — dann in Kohlensäure, welche gasförmig entweicht, zerfällt; dann erhält man ein 6 pCt. Blausäure enthaltendes Destillat, weßhalb, um dieses mit dem officinellen Präparate übereinstimmend zu machen, wenn man 1 Unze des Salzes auf die obangegebene Weise behandelt, in die Vorlage 6 Unzen, 2 Drachmen Weingeist vorgeschlagen werden müssen.

Noch kommt zu bemerken, daß eine geringe Quantität einer fremden Säure sehr zur längern Conservirung der medicinischen Blausäure beiträgt, daher das mittelst Vitriolöl bereitete, etwas Ameisensäure enthaltende Präparat ungleich haltbarer, als dasselbe mit Phosphorsäure bereitet, sich erweist, weßhalb auch mehrseitig der Vorschlag gemacht worden, derselben 1 pCt verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zuzusetzen, um sie von unveränderlicher Mischung zu erhalten.

Die medicinische Blausäure bildet eine ungefärbte klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, den zerstoßenen bittern Mandeln zukommenden, etwas betäubendem Geruch und gleichem, neßbei geistigem Geschmack, wirkt auf den Organismus in größeren Gaben giftig, ist mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar und erhitzt ohne Rückstand flüchtig.

Fehlerhaft erscheint dieselbe, wenn sie nicht farblos und wasserhell ist, insbesondere einen bläulichen Bodensatz hat, was meist von Verstäubung des Salzes während dem Eintragen, oder von Versprizen des Retorteninhaltes während der Destillation herrührt; weiters darf sie das Lakmuspapier nicht sehr stark, sondern nur schwach röthen; mit Schwefelwasserstoffflüssigkeit versetzt, darf keine merkliche Trübung erfolgen, welche auf vorhandene schwefelige Säure deuten würde; nicht minder darf essigsaurer Barit keinen Niederschlag bewirken, endlich dem freiwilligen Verdunsten überlassen ein nur sehr geringer Antheil eines säuerlich-bitterlich schmeckenden Fluidums hinterbleiben, das von dem geringen Gehalte vorhandener Ameisensäure herrührt. — Die Methode, dieses Präparat auf seinen Blausäuregehalt zu prüfen, ist schon früherhin (S. 633) erörtert wor-

den, wobei noch zu bemerken, daß Duflos angegeben, den Procentengehalt derselben auch derart zu ermitteln, daß man  $6\frac{1}{2}$  Theil reines salpetersaures Silberoryd in  $93\frac{1}{2}$  Theilen destillirtem Wasser auflöset, und diese Solution zu 100 Gran der in einem zwei Unzenglase befindlichen medicinischen Blausäure unter häufigem Umschütteln zusetzt, bis aller Geruch verschwunden und keine Trübung mehr erfolgt. Aus der Menge der zugesetzten Silbernitratflüssigkeit berechnet man dann den Gehalt an Blausäure derart, daß 100 Gran jener einem Gran der letztern entsprechen, was aber gleichfalls ein genaues Verfahren überhaupt und insbesondere empfindliche Wagen voraussetzt. — Man hat noch zwei andere Methoden, nämlich Auflösen von Quecksilberoryd, dann Bildung von Pariserblau (S. 191), um den Blausäuregehalt zu ermitteln, welche aber im mindern Grade genau sind, als die S. 633 angegebene Art.

Die Blausäure wird, obwohl gegenwärtig weniger, als früher, in entzündlichen Krankheiten der Lunge, Respirationsorgane, Krämpfen, Herzleiden re. mit anderen Zusätzen angewendet.

Acidum hydrojodicum, siehe S. 20.

## 9. Acidum hydrothionicum.

Acidum hydrosulfuricum, Sulfuretum hydrogenii, Hydrothionsäure, Schwefelwasserstoff, hepatisches Gas.

Diese aus 1 Atom Schwefel und 1 Aequivalent Wasserstoff bestehende Verbindung macht einen Bestandtheil der in der Natur vorkommenden hepatischen Wässer (siehe populäre Chemie I. Bd., S. 326) aus, und bildet sich bei mehreren chemischen Operationen und besondern Behandlungsweise der chemischen Präparate wie bei Darstellung des Schwefelniederschlags (S. 40), des Goldschwefels (S. 351), des salzsauren Barits (S. 415), der Zersetzung der Sulfuride durch Säuren (S. 443 und 540), demnach solches mehrseitig als Nebenprodukt austritt und frei wird, wie solches bei Vereitung der officinellen Spießglanzbutter (S. 532) u. m. a. der Fall ist.

Diese aus 94,15 Schwefel und 5,85 Wasserstoff bestehende Verbindung bildet im isolirten Zustande ein farbenloses, unsicht-

bares Gas, von eigenthümlich unangenehmen Geruch, der mit jenem der faulen Eier übereinkommt, so wie auch gleichem Geschmack; ist leichter als die atmosphärische Luft, zum Athmen untauglich, leicht entzündlich und mit bläulicher Flamme verbrennbar, wobei Wasser und schwefelige Säure gebildet wird; wird vom Wasser absorbirt, und von Metallen, die sich des Schwefels bemächtigen, zerlegt, daher metallene Gegenstände mit dem Gase in Berührung kommend, anlaufen (S. 39), indem sich an der Oberfläche derselben eine Schichte einer Schwefelverbindung bildet, wie andererseits daselbe gebraucht wird, um Metalle zu entdecken und aus Verbindungen, wie mehrseitig schon darauf (S. 459) hingedeutet, abzuscheiden.

Da Schwefelwasserstoffgas gebraucht wird, um mehrere Präparate, wie die Hydrojodsäure (S. 22), das hydrojodsaure Kali und Natron (S. 531 und 585), dann das Schwefelnatrium (S. 585) darzustellen, so muß es zu diesem Zwecke entwickelt werden, was am wohlfeilsten aus dem Eisensulfuride (S. 208) nachstehender Weise geschieht.

In eine zweihalsige W o u l f e'sche Flasche bringt man eine angemessene Menge besagten Schwefeleisens, befestiget in den einen Hals den W e l t e r'schen Trichter, oder auch eine einfache, eben trichterförmig erweiterte Röhre, die bis nahe am Boden der Flasche reichen und in diese selbst zur Absperrung jener nebst besagter Verbindung eine Schichte Wasser gebracht werden muß, so daß das Ende der Röhre wenigstens  $\frac{1}{2}$  Zoll tief in solches eingetaucht sich befindet; in den zweiten Hals besagter Flasche befestiget man eine ungleichschenkelige Röhre, deren längerer Schenkel in eine zweite Flasche, die jene Flüssigkeit enthält, auf welche das Gas einwirken soll, ziemlich tief in selbe eingesenkt, reicht, welche man nöthigenfalls auf dieselbe Art noch mit einer dritten Flasche in Verbindung setzen kann, falls in der zweiten nicht alles Gas absorbirt wird, und man solches nicht frei entweichen lassen will. Nachdem sämmtliche Fugen mit einem aus Lein- samenmehl und etwas Wasser angestossenen Kitt sorgfältig vermacht worden, gießt man durch den W e l t e r'schen Trichter oder die Röhre verdünnte Schwefel- (oder auch Salz-) Säure in kleinen Portionen ein, welche alsogleich eine heftige Reaction auf das Eisensulfurid ausübt, indem unter partieller Wasserzer-

setzung das Eisen oxydulirt, der frei gewordene Wasserstoff aber an den vorhandenen Schwefel tritt, damit Hydrothiongas bildet, welches sofort entweicht, während das gleichzeitig gebildete Eisenoxydul sich der zugesetzten Säure bemächtigt und schwefelsaures (oder salzsaures) Eisenoxydul bildet, daher der in der Gasentwicklungsflasche befindliche Rückstand dann auf Eisenvitriol, wie S. 179 Note angegeben (und so auch das bei Anwendung der Salzsäure gebildete Muriat) weiter benützt werden kann, wobei jedoch zu bemerken, daß in dem Verhältnisse, als die in solcher vorhandene Flüssigkeit mit dem durch die Einwirkung der Säure auf das Sulfurid hervorgegangenen Salze gesättiget, die Gasentwicklung immer schwächer wird, und endlich ganz aufhört, wenn auch ein Ueberschuß von Säure vorhanden, demnach solche nur dann wieder beginnt, wenn eine bedeutende Menge Wasser zugegossen, wodurch die Salzsolution mehr verdünnt wird, welcher Umstand es nothwendig macht, daß die Säure selbst schon ziemlich verdünnt angewendet werde, wodurch auch die sonst anfänglich zu stürmische Reaktion gemäßiget wird; sonst ist es gut, wenn anhaltend Schwefelwasserstoffgas entwickelt werden soll, mittlerweile eine zweite Flasche herzurichten und aus dieser die Operation weiter vorzunehmen, wenn die Entwicklung des Hydrothions aus der ersten schon zu schwach wird.

Will man das entwickelte Gas rein haben, nämlich es von den mitgerissenen Theilen der Säure u. c. befreien, so wendet man zwischen der Entwicklungs- und jener, worin die Absorbirung oder respektive besondere Wirkung des Gases Statt finden soll, noch eine Mittelflasche, eine Quantität destillirtes Wasser \*) enthaltend, auf die angegebene Weise an, durch welche letzteres jenes durchstreichen muß, ehe solches entweicht.

Sonst läßt sich auch mit Vortheil der auf die S. 442 beschriebene Weise bereitete Schwefelkalk, respektive die Auflösung desselben zur Abscheidung der Hydrothionsäure benützen,

\*) Hat man eine Verbindungsröhre, die im aufsteigenden Schenkel eine Kugel (auf die Art wie in der Tafel zum 7. Hefte des Neuesten, Fig. IV abgebildet) angeblasen hat, so kann diese mit Asbest, zuvor mit Kalisolution getränkt, locker angefüllt und so die Mittelflasche entbehrt werden.

die man in die Woulfe'sche Flasche bringt, und die Zersetzung mit verdünnter Salzsäure oder auch starkem Essig bewirkt; ist jedoch letzterer schwach oder jene sehr verdünnt, so entwickelt wenig Schwefelwasserstoffgas, weil solches von der Flüssigkeit, wie schon früher gelegentlich (S. 40) gesagt, aufgenommen wird, und nur durch Erhitzen derselben ausgetrieben werden kann; daß die bei Zersetzung betreffender Schwefelverbindungen behufs der Darstellung mehrerer Präparate sich entwickelnde Hydrothionsäure gleichzeitig unter den angemessenen Vorrichtungen benützt werden kann, versteht sich von selbst.

Theils als Arzneimittel, theils als Reagens wird die Auflösung des Schwefelwasserstoffes in Wasser unter der Bezeichnung:

### Aqua hydrothionica,

Aqua hydrosulfurata s. hepatica, Acidum hydrothionicum liquidum, Liquor hydrosulfuratus s. hydrogenii sulfurati; Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit, wässerige Hydrothionsäure benützt, welche Solution entweder nach der Pharm. boruss. u. m. a. derart erhalten wird, daß man, wie bei der wässerigen Kohlensäure angegeben, das Gas in eine, luftleer gemachtes kaltes Wasser enthaltende, auf die Brücke einer pneumatischen Wanne gestellte Flasche eintreten läßt, und wenn solche etwa  $\frac{3}{4}$  mit dem Gase angefüllt ist, selbe von der Brücke wegschiebt, die Oeffnung mit dem Finger oder der flachen Hand schließt, dann vorsichtig den Inhalt eine Zeit lang schüttelt, die Mündung darauf wieder in das Wasser senkt und durch Entfernung des Verschlusses Wasser eintreten läßt, das die Stelle des absorbirten Gases einnimmt, darauf wieder eine Quantität des letzteren einströmen läßt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis zuletzt kein Aufsteigen des Wassers in die Flasche bemerkbar, wo natürlich auch kein Gas auf diese Weise mehr absorbirt wird; — oder man schlägt nach der Pharm. gallic. etc. das luftleer gemachte kalte Wasser in die zweite und dritte Woulfe'sche Flasche der früher beschriebenen Vorrichtung vor, und läßt das ganz langsam aus dem Schwefeleisen entwickelte Gas unmittelbar, oder zuvor durch die besagte Mittelflasche (solche nach der Pharm. gallic. etwas reines Kali enthaltend) geleitet, sohin

gereinigt, vom Wasser absorbiren, das jedoch nur unvollkommen aufgenommen wird, wenn die Gasentwicklung zu tumultarisch erfolgt, da es sich im Wasser nicht gehörig vertheilen kann; daher mehr hohe als weite Flaschen vorzuziehen, und die Operation so lange fortzusetzen ist, bis kein Gas mehr aufgenommen wird, das zu dreifachem Volumen, gehörig verfahren, vom Wasser aufgenommen werden kann.

Wenn die so gebildete wässerige Hydrothionsäure nicht alsobald verwendet wird, so muß sie in kleine Flaschen vertheilt, diese möglichst luftdicht verschlossen und verkittet, an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Die wässerige Hydrothionsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, die den eigenthümlich unangenehmen Geruch und Geschmack des Gases besitzt, das blaue Lakmuspapier schwach röthet, durch Einfluß der Luft derart zerlegt wird, daß letztere Sauerstoff an den Wasserstoff abgibt, während der Schwefel in Form eines gelblichen Pulvers anfangs an der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidet, später aber zu Boden fällt, so daß zuletzt nur Wasser und abgelagerter Schwefel sich vorfindet; durch Erhitzen wird alles Gas aus dem Wasser abgeschieden, eben so durch Chlor, Jod (S 22) und Brom, die sich des Wasserstoffes bemächtigen; mit Metallsalzen zusammengebracht werden vermöge gegenseitiger Reaction Sulfuride gebildet, die nach Beschaffenheit des Metalls von verschiedenem Ansehen gefällt werden, worauf sich die Anwendung derselben zur Ermittlung eines Metallgehaltes in Flüssigkeiten gründet; insbesondere wird zur Entdeckung des Bleies nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe Hahnemann's Probestlüssigkeit:

### Liquor hydrosulfureticus acidulus,

Liquor probatorius Hahnemanni, säuerliche Schwefelwasserstoffflüssigkeit nachstehender Weise bereitet:

Schwefelkalk,

Weinsäure, von jedem 2 Drachmen,

destillirtes Wasser 16 Unzen, werden in einer starken, gut verschlossenen Flasche eine Viertelstunde hindurch geschüttelt, darauf ruhig stehen gelassen, damit sich der gebildete weinsaure Kalk absetzen könne, von welchem die klare Flüssigkeit

Präparatentunde.

ab- und in eine Flasche gegossen, worin sich 2 Drachmen Weinsäure befinden, endlich selbe gut verschlossen aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist: Es ist gut, den Schwefelkalk zuerst allein mit dem Wasser einige Zeit hindurch zu schütteln, um die Auflösung des Calciumsulfurides zu begünstigen, dann erst die feingepulverte Weinsäure zuzusetzen, die Flasche zu verstopfen, vorsichtig zu schütteln und von Zeit zu Zeit den Stöpsel etwas zu lüften, damit nicht wegen großer Anhäufung des Gases das Glasgefäß in Gefahr komme, zersprengt zu werden. Will man besagte Probestlüssigkeit auf längere Zeit vorrätzig halten, so geschieht dieses am besten, wie vorhin besagt, in kleine Flaschen, ohne Zusatz der Weinsäure, welche man erst dann in gehöriger Menge in der Flüssigkeit auflöst.

Die Bildung des Schwefelwasserstoffes aus dem Schwefelkalk findet folgendermaßen Statt: Letzterer enthält als vorzüglichsten Bestandtheil Calciumsulfurid, welches mit Wasser zusammengebracht wegen partieller Zersetzung desselben, indem der Sauerstoff an das Calcium, das Hydrogen aber an den Schwefel tritt, in hydrothionsauren Kalk übergeht, die hinzugebrachte Weinsäure bildet dann mit dem Kalk unlöslich weinsauren Kalk, während der Schwefelwasserstoff vom Wasser aufgenommen wird. Das zweite Verhältniß Weinsäure hat den Zweck, daß wenn in Flüssigkeiten, z. B. Wein, Essig, die auf einen Bleigehalt geprüft werden sollen, zugleich Eisen vorhanden ist, dieses nicht gefällt werde, sondern aufgelöst bleibe; in jenen Fällen, wo die Gegenwart der Weinsäure zwecklos ist, oder sogar eine Zersetzung in der zu untersuchenden Flüssigkeit bewirken kann, ist die wässerige Schwefelwasserstoffflüssigkeit der *S a h n e m a n*'schen Weinprobe vorzuziehen; da letztere in Verbindung mit der Weinsäure um so leichter eine Zersetzung erleidet, so geschieht deren Aufbewahrung, wie gesagt, am besten ohne den zweiten Zusatz. — Die Pharm. boruss. läßt zu 4 Unzen der auf oben angegebene Weise bereiteten Schwefelwasserstoffflüssigkeit 1 Drachme Weinsäure zusetzen.

Die Probestlüssigkeit kommt mit der wässerigen Hydrothionsäure überein, nur hat sie einen stark sauern Geschmack, welchen sie selbst nach Abscheidung des Schwefelwasserstoffes behält.

Fehlerhaft ist die Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit überhaupt, wenn sie nicht klar, sondern trübe, gleichsam milchicht ist, einen geringen hepatischen Geruch besitzt, demnach der größte Theil Schwefelwasserstoff zersetzt oder entwichen ist, in welchem Falle sie in der verdünnten Bleizuckerlösung eine geringe oder gar keine Färbung bewirken wird.

Wie gesagt, wird die reine (nicht aus Schwefelkalk bereitete) Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit in angemessenen Gaben innerlich, so wie äußerlich in mehreren Krankheiten, wie Sicht, Flechten, Mercurialcacherie &c., dann selbst das Gas zu Inhalationen gebraucht, das man aus Schwefeleisen mit sehr schwacher Salzsäure entwickeln und mit atmosphärischer Luft gemengt, in der eiternden Lungensucht &c. einathmen läßt.

Von der künstlichen Schwefelbadesflüssigkeit war schon S. 444 die Rede.

## 10. Acidum lacticum.

Milchsäure.

Bereits S. 204 wurde die Darstellung der Milchsäure aus Kuhmilch und Milchzucker angegeben, wie auch im 7. Hefte des Neuesten, S. 111, die Vereitung aus dem Saft der Runkelrüben und der Kleie erörtert; außer diesen läßt sich noch mit Vortheil aus dem ordinären gelben Zucker Milchsäure darstellen, indem man solchen in 20 — 25 Theilen warmen Wasser auflöst demselben 5 — 8 pCt. gewöhnlichen, mit etwas Wasser gut angerührten, aus Kuhmilch abgetriebenen Käse oder auch Kälberlaab zusetzt, und in einem Glas- oder Steingutgefäße an einem möglichst gleichwarmen Orte einer Temperatur von + 25° R. oder etwas darüber mehrere Wochen hindurch aussetzt, wo je nach Umständen binnen 8 oder 14 Tagen eine merkliche Gasentwicklung wahrnehmbar, und in dessen Folge die Flüssigkeit auch sauer wird, daher man von Zeit zu Zeit reine geschlemmte Kreide einrührt, um die gebildete Säure fast zu neutralisiren, wenn kein vermehrtes Sauerwerden mehr wahrzunehmen, was meist nach Verlauf von 2 Monaten und darüber der Fall, während welchem auch das verdampfte Wasser und um so mehr zu ersetzen ist, wenn das Fluidum eine dickliche Consistenz wegen vermehrter Menge des neugebildeten Salzes annimmt,

so wird sie vollends mit Kreide gesättiget, durchgeseiht, bis zur schwachen Syrupsdicke abgedampft und dem Krystallisiren an einem kühlen Orte überlassen; den erhaltenen krystallinischen Brei bringt man auf ein Seibetuch von feiner Leinwand, läßt die Flüssigkeit gut abtropfen, was meist geraume Zeit erfordert, daher man solche zuletzt durch gelindes Pressen abkürzen kann; um den so erhaltenen milchsauren Kalk zu reinigen, wäscht man ihn zuerst mit etwas kaltem Wasser ab, löset solchen dann in kochendem Wasser auf, seiht die Solution neuerdings durch, und überläßt sie dem Krystallisiren, was man selbst nochmals — nöthigenfalls die Lauge mit etwas reiner gröblicher Kohle digerirt — vornehmen und so auch die Mutterlauge concentriren kann, um schöne, an der Luft weiß bleibende Krystalle zu erhalten, die man dann bei mäßiger Wärme vollkommen und gut austrocknet.

Auf 10 Theile des so erhaltenen gut getrockneten milchsauren Kalkes werden 3 Theile gereinigtes Vitriolöl abgewogen, solches mit 6 Theilen einer Mischung von gleichen Theilen destillirtem Wasser und rectificirtem Weingeist verdünnt, dann mit jenem in einem Glasgefäße angerührt und einer dreitägigen Digestion unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe überlassen, das Fluidum dann abfiltrirt, der kalkige Rückstand ausgepreßt, jenes bei gelinder Wärme in einer Porzellanschale concentrirt, falls nöthig nochmals filtrirt, und wenn solches die Consistenz eines dünnen Syrops angenommen hat, in wohlvermachten Flaschen aufbewahrt. Sollte das Produkt jedoch nicht entsprechend rein seyn, so muß es durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und freiwilliges Abdampfen gereinigt werden.

Die Bildung der Milchsäure aus dem Zucker gründet sich auf die besondere Wirkung der zugesetzten thierischen Substanz bei einem angemessenen Wärmegrade eine sogenannte schleimige Gährung (man sehe *Ehrmann's populäre Chemie*, 2. Bd., S. 641) hervorzurufen, in dessen Folge durch eine Umsezung der den Zucker constituirenden Atome sich Gummi, Mannit, weiters Krümelzucker bildet, so wie Kohlenäure und selbst etwas Wasserstoffgas entweicht; weiterhin bildet sich aus dem Gummi und Mannit Milchsäure, welche als endliches Produkt der Entmischung auftritt, so daß, wenn solche vollkommen zu Ende ge-

kommen, hauptsächlich nur diese in der Flüssigkeit, meist jedoch noch ein Theil unveränderter Krümelzucker und Mannit, nebst der theilweise veränderten thierischen Substanz enthalten ist, was nothwendig macht, besagte Säure an Kalk zu binden, den gebildeten milchsauren Kalk auf die angegebene Weise zu reinigen, und dann wieder durch Schwefelsäure zu zersetzen, welche an den Kalk tritt, während die frei gewordene Milchsäure an das Fluidum übergeht; durch den Weingeistzusatz wird beabsichtigt, daß in dem sauren Fluidum der gebildete Gips minder aufgelöst werde; da die Milchsäure nicht im festen krystallisirten Zustande dargestellt werden kann, so wird sie blos bis zu dem angegebenen Punkte concentrirt.

Die so erhaltene Milchsäure bildet ein farbenloses Fluidum von 1.200 spec. Gewicht, ist geruchlos, aber von stark saurem Geschmack, mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar, in der Hitze wird sie zum Theil entmischt, zum Theil sublimirt, welche sublimirte Milchsäure eine besondere Modification der nur als Hydrat darstellbaren Säure bildet, sonst geht sie mit Basen in Verbindung und bildet eigenthümliche Salze, un'er welchen vorzugsweise das S. 204 beschriebene Eisenlaktat medicinische Anwendung fand; sonst wird die Säure in Form einer Limonade, als Syrup und Pastillen, wie im 7. Hefte des Neuesten S. 114 angegeben, verwendet, nachdem sie bei gestörter Verdauung vorzugsweise auch bei jenen Blasensteinen, die aus phosphorsaurem Kalk bestehen, wesentliche Dienste leisten soll. Man sehe Riecke, S. 15 u. s. w.

## 11. Acidum muriaticum.

Acidum hydrochloricum, Acidum salis, Spiritus salis acidus, Salzsäure, Hydrochloresäure, Chlorwasserstoffsäure, saurer Salzgeist.

Diese aus gleichen Atomen Chlor und Wasserstoff, oder nach der ältern Vorstellung aus Murium (einem einfachen aber noch nicht isolirt dargestellten Stoff) und Oxygen bestehende Säure wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe nachstehender Weise bereitet:

Verknüpfertes Kochsalz 4 Pfund, werde in eine tubulirte Retorte gebracht, an diese nach den Regeln der

Kunst die Woulfe'schen 2 $\frac{1}{2}$  Pfund destillirtes Wasser enthaltenden Flaschen angelegt, dann durch den Tubulus der Retorte in abgetheilten Portionen

concentrirte Schwefelsäure 5 Pfund ein- getragen und aus dem Sandbade bei allmählig verstärktem Feuer so lange destillirt, als noch ein Gas übergeht. Nach geendigter Operation werde die in den Vorlagen befindliche Säure über 2 Unzen gereinigtem Kochsalz einer neuen Destillation unterworfen, und solche dann in wohlvermachten Glasflaschen aufbewahrt. Die Dichtigkeit sey 1,200.

Zu bemerken ist: Um ein entsprechend reines Produkt zu erhalten, ist es nöthig, auch gehörig beschaffene Materialien anzuwenden; insbesondere soll das Kochsalz auf die S. 573 beschriebene Weise von Eisen und anderen, besonders organischen Beimengungen gereinigt, und das Vitriolöl frei von Salpeter- und schwefeliger Säure seyn; ersteres bringt man wohl getrocknet in eine tubulirte Retorte, setzt diese in ein Sandbad und verbindet sie mittelst eines Vorstoßes wie beim Chlor (S. 14) angegeben, mit einer dreihalsigen und 2 zweihalsigen Woulfe'schen Flaschen, die in eine Kühlvorrichtung befestigt werden; in die erste Flasche kommt das Sicherheitsrohr und so viel Wasser, daß dessen unteres Ende etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll darinnen eingetaucht sich befindet; in die nächstfolgende Flasche kommt 2 Pfund, in die letzte zweihalsige Flasche aber  $\frac{1}{2}$  Pfund destillirtes Wasser; sämtliche Jugen werden mit Ausnahme der zweiten Mündung der letzten Flasche (die nur mit einem Korkstöpsel leicht zu verschließen ist), mit einem aus Leinölfirniß und weißem Thon zu einer plastischen Masse angestossenen Kitt sorgfältig vermacht, und nun durch den Tubulus auf das Kochsalz in abgetheilten Portionen und jedesmaliger Verschließung der Tubulatur (mit einem genau passenden Glasstöpsel), besser aber durch einen in letztere eingefitteten Welter'schen Trichter das Vitriolöl eingetragen; bei Anwendung besagten Trichters muß man aber etwa 2 Loth Vitriolöl mehr nehmen, weil ungefähr so viel in dessen Biegung bleibt. — Man läßt nun alles etwa 12 Stunden oder über Nacht stehen, damit die Säure das Salz gehörig durchdringen könne, und gibt dann gelindes Feuer, das in dem Grade erhalten und wenn nöthig verstärkt

wird, daß das Glucken in den Flaschen weder zu schwach, noch zu heftig sey, in welchem letzterem Falle in der Retorte eine heftige Reaction Statt findet, und die Gasentwicklung so rasch erfolgt, daß die Masse stark aufschäumt, und selbst ein Uebergehen des Retorteninhaltes zu befürchten ist; wenn man nicht alsobald das Feuer entfernt; auch wird durch die rasche Absorbition des Gases vom Wasser so viel Wärme frei, daß die Flüssigkeit in den Flaschen zu stark erhitzt wird, und wenn nicht fortwährend die Abkühlung Statt findet, sich Gas aus der Mündung der letzten Flasche entwickelt, wo es dann nöthig wird, noch eine zweihalsige, etwas Wasser enthaltende Flasche anzulegen, um solches zu condensiren; sonst ist noch darauf zu sehen, daß durch keine Fugen wegen unvollkommener oder wieder schadhast gewordener Verkittung Gas entweiche, was man durch einen in Ammoniakflüssigkeit getauchten Glasstab erfährt, wo an der Stelle, wo salzsaures Gas entströmt, ein weißer Nebel entsteht, daher dort die weitere sorgfältige Verkittung vorzunehmen; die Operation ist zu Ende, wenn bei verstärktem Feuer das Glucken in den Flaschen aufhört und sohin das Wasser in der Sicherheitsröhre nicht merklich höher steigt, in welchem Zeitpunkte man, um die Retorte zu erhalten, selbe außer Verbindung mit der ersten Flasche bringen, sie vorsichtig aus dem Sand herausheben, und den Inhalt auf eine Steinplatte oder in ein nebenstehendes heißes Wasser enthaltendes Gefäß ausgießen, dann aber wieder bis zur Abkühlung auf den heißen Sand legen muß; sonst kann man auch heißes Wasser in die Retorte selbst gießen, wo um so leichter die salzige Masse heraus zu bringen ist.

Die in der ersten oder dreihalsigen Flasche befindliche Flüssigkeit ist in der Regel unrein, daher nur zu manchen Zwecken, wie zur Darstellung des salzsauren Kalkes *rc.* verwendbar; der Inhalt der beiden zweihalsigen Flaschen wird in dem Verhältnisse, daß die Flüssigkeit das angegebene specifische Gewicht besitzt, zusammen gegossen, und über die vorgeschriebene Menge Kochsalz einer Rectification unterworfen, wozu man sie in eine bereits im Sandbade befindliche tubulirte, das reine Kochsalz enthaltende, mit einem Ballon und einer zweihalsigen, durch eine ungleichschenkelige Röhre verbundene *W o l f e'sche* Flasche, worin sich etwas Wasser zur Eintauchung des längeren Schen-

kels jener befindet, in Communication stehenden Retorte mit der Vorsicht bringt, daß kein Versprizen Statt finde, wo nach gescheneher Verkittung der Fugen bei gelindem Feuer und stets kühl erhaltener Vorlage bis nahe zur Trockenheit destillirt wird und die im Ballon befindliche Flüssigkeit in Flaschen mit genau passenden Glasstöpseln versehen, die überdieß noch mit Wachs vermacht werden, die in der Woulf'schen Flasche befindliche Säure aber für sich aufbewahrt.

**Ätiologie.** Die Ausscheidung der Salzsäure aus dem Kochsalze erfolgt der neuern Erklärungsart gemäß derart, daß das Kochsalz aus Chlor und Natrium bestehend, durch das Vitriolöl — dieses aus Schwefelsäure und Wasser zusammengesetzt — vermöge Zerlegung eines Aequivalentes des letzteren, dessen Sauerstoff an das Natrium, das Hydrogen aber an das Chlor übergeht, in Salzsäure und Natron umgewandelt wird, die vorhandene Schwefelsäure bemächtigt sich des Natrons und die Salzsäure wird frei, welche gasförmig entweicht, und vom vorgeschlagenen Wasser absorbirt wird.

4 Pfund = 96 Loth Kochsalz liefern 59,5 Salzsäure, und würden, wenn die Zerlegung durch das Vitriolöl gleichmäßig erfolgte, 40 Loth desselben erfordern, und dann 59,67 schwefelsaures Natron bilden; nun aber findet die Einwirkung des Vitriolöls in der ersten Periode nur bis zu dem Punkte leicht Statt, bei welchem sich doppelt schwefelsaures Natron bildet; um daher durch dieses die weitere Zerlegung des noch vorhandenen Kochsalzes zu bewerkstelligen, was gleichsam den zweiten Akt des chemischen Processes bildet, so muß die Temperatur sehr gesteigert werden; wendet man dagegen gleich eine größere Menge Vitriolöl an, so wird einestheils durch die vermehrte Menge der Säure, andererseits durch den über ein Aequivalent betragenden Wassergehalt die Zerlegung des Kochsalzes erleichtert, was demnach auch erfolgt, wenn man das einfache Verhältniß (auf 48 Theile Salz, 40 Theile) Vitriolöl, wie nach Angabe der Pharm. hamb. mit dem halben Gewichte destillirten Wassers vor dem Eintragen verdünnt, wo keineswegs Salzsäure sammt dem Wasser gleichzeitig verdampft wird, sondern jene geht größtentheils zuerst bei mäßiger Erhitzung gasförmig über, wird wie gewöhnlich absorbirt, und das Wasser verdampft nur nach und

nach, daher je nachdem die Abkühlung der W o u l f e'schen Flaschen geschah, sich mehr oder weniger stark salzsäurehaltige Flüssigkeit in der dreihalsigen Flasche condensirt haben wird, woraus auch zu entnehmen, daß es nicht vortheilhaft ist, das zur Bildung von wässerig-liquider Salzsäure bestimmte Wasser dem Vitriolöl zuzusetzen und in den an die Retorte angelegten Ballon die Condensation des übergehenden salzsauren Gases und der Wasserdämpfe zu bewirken, schon deswegen, weil in der dreihalsigen Flasche die mit übergeführten fremden Stoffe fast gänzlich verdichtet werden, weshalb auch sonst angegebene Vorrichtungen zur Darstellung der wasserhaltigen Salzsäure die Benützung des W o u l f e'schen Apparates nur unvollkommen ersetzen können. Will man übrigens das Vitriolöl mit einer größern Menge Wasser in der Absicht verdünnen, die beim unmittelbaren Eintragen desselben erfolgende tumultuarische Einwirkung zu mindern, die Zersetzung des Kochsalzes gleichmäßig ohne Anwendung bedeutenden Hitzegrades zu Ende zu führen und das salzsaure Gas mit dem Wasser zu verdichten, so muß gleichwohl nebst dem Ballon eine Flasche etwa  $\frac{1}{5}$  des vorgeschriebenen Wassers enthaltend mit der Retorte in Verbindung gesetzt werden, damit das frei entweichende Gas von jenem um so gewisser aufgenommen werde; sonst kommt noch zu bemerken, daß ein gereinigtes, vorzugsweise eisenfreies Kochsalz eine Hauptbedingung zur Erzielung eines entsprechend beschaffenen Präparates ist, nachdem sich solches gegentheils nur auf umständlichem Wege rein darstellen läßt, wie auch jedenfalls die im Ballon condensirte Säure der Rectification zu unterwerfen ist.

Da zu 59,5 Loth sich entwickelnder Salzsäure 60 Loth Wasser zur Absorption angegeben sind, so würde das Produkt nahe 50 pCt. wirkliche Säure enthalten, wenn das Kochsalz ganz wasserfrei angewendet, in der ersten Flasche sich kein Gas nebst Wasser condensiren, endlich kein anderweitiger Verlust ergeben würde, welchem zu Folge das Präparat von 1,200 Gewicht, 40,7 pCt. wirkliche Salzsäure enthält.

Das Verhältniß der Zuthaten, namentlich die Menge des Wassers zur abgeschiedenen Salzsäure, wird nach Angabe der übrigen Pharmacopöen sehr verschieden bestimmt, wie denn auch

außer der Pharm. gallic. \*) nach selben ein mehr wasserhältiges Präparat, und zwar nach der Pharm. bavar. et hamb. von 1,130, nach der Pharm. boruss. et saxon. u. m. a. von 1,110 — 1,120 spec. Gewicht vorrätzig zu halten, was in mehrfacher Hinsicht zu berücksichtigen ist; die Pharm. saxon. läßt insbesondere die käufliche Salzsäure über  $\frac{1}{12}$  Kochsalz destilliren, nachdem solche durch zugetropften salzsauren Barit von der Schwefelsäure befreit worden; enthielt sie jedoch Eisen, wie nicht selten der Fall, so kann dieses nicht auf diese Weise vollkommen abgetrennt werden, denn wird concentrirte Salzsäure destillirt, so geht anfangs nur Gas über, zu dessen Condensirung man nebst einem Ballon eine Flasche, verhältnißmäßig Wasser enthaltend, anlegen muß, und wenn kein Gas mehr entweicht, so geht dann auch salzsaures Eisen mit über.

Andere Umstände die auf die Reinheit des Produktes Einfluß haben, sind als bemerkenswerth anzuführen, und zwar der Brom- und Jodgehalt mancher Kochsalzsorten, wo besonders ersteres gleichzeitig abgetrennt und mit verflüchtigt wird; weiters die Gegenwart organischer Substanzen, gleichfalls im Kochsalze vorkommend, wodurch schwefelige Säure gebildet, und das Destillat verunreinigt wird, die jedoch auch schon im angewendeten Vitriolöl selbst, außerdem solches salpetersäure- endlich arsenikhältig seyn kann, welche letztere Beimengung auch in die Salzsäure übergeht, während durch die vorhandene Salpetersäure Chlor (S. 85) gebildet wird; um das Destillat von diesen fremden Stoffen zu befreien, erweist sich Schwefelkalk am angemessensten, den man in entsprechender Menge solchem zusetzt, und in einer wohlverstopften Flasche längere Zeit in Berührung läßt, dann wie angegeben der Rectifikation unterwirft.

Die concentrirte Salzsäure bildet im reinen Zustande eine ungefärbte klare Flüssigkeit, die an der Luft häufige weiße Dämpfe ausstößt, und dadurch auf die Geruchsorgane heftig einwirkt, das Athmen sehr erschwert und zum Husten reizt, einen stark sauern

\*) Dieselbe läßt das Gas vor der Absorption durch Wasser durchstreichen, und so gereinigt erst in die andere Flasche übertreten, wornach mit der dreihälftigen 3 zweihälftige Flaschen in Verbindung gesetzt werden, deren erste etwa einen Quersfinger hoch destillirtes Wasser enthält.

Geschmack und ein spec. Gewicht von 1,200 besitzt, sich mit Wasser unter Erhöhung der Temperatur und gleichzeitigem Ausstoßen von salzsaurem Gas mischen, und erhitzt vollständig, d. h. ohne Rückstand verflüchtigen läßt.

Unrein ist dieselbe, wenn sie gefärbt, einen dem Safran ähnlichen oder sonst fremdartigen Geruch besitzt, im verdünnten Zustande salzsaurer Barit wegen vorhandener Schwefelsäure einen weißen Niederschlag hervorbringt, weiters mit Ammoniak neutralisirt keine klare Flüssigkeit gibt, sondern ein gelbes Pulver vom ausgeschiedenen Eisenoxyd absetzt, oder mit blausaurem Eisenkali einen blauen Präcipitat liefert; ferner wegen vorhandenen nicht flüchtigen Beimengungen sich nicht ohne Rückstand verflüchtigen läßt; endlich wenn in die verdünnte Säure hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas einen Arsenikgehalt durch Bildung eines gelben Niederschlages gibt.

Außer obbeschriebener Säure ist noch officinell:

### Acidum muriaticum dilutum,

verdünnte Salzsäure, welche vorschriftsmäßig erhalten wird, wenn man zu 2 Theilen

destillirtem Wasser nach und nach 1 Theil der concentrirten Salzsäure zusetzt und die erkaltete Flüssigkeit dann aufbewahrt.

Sie bildet eine wasserhelle nicht rauchende Flüssigkeit, die feinen ausnehmenden Geruch, aber sehr sauren Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,070 besitzt, bei 14 pCt. wirkliche Säure enthält, sich gleichfalls ohne Rückstand verflüchtigen läßt, und dieselben Proben der Reinheit wie bei der concentrirten Säure angeben aushalten muß.

Die verdünnte Salzsäure allein wird schleimigen, zuckerhaltigen und anderen Flüssigkeiten zugesetzt, in Faul- und andern Fiebern als ein auf die Blutmischung und die Secretionen wohlthätigen Einfluß habendes Mittel, nicht minder in mehreren chronischen Leiden, wie Flechten, Ausschlägen zc. innerlich, so wie äußerlich angewendet; außerdem ist dieselbe, so wie in einigen Fällen die concentrirte Salzsäure ein Auflösungsmittel vieler Metalle und anderer Stoffe — allein oder mit gleichzeitiger Anwendung von Salpetersäure — demnach solche vielfach zur

unmittelbaren oder mittelbaren Darstellung pharmaceutischer Präparate in Anwendung kommt, wie solche schon früherhin mehrseitig besprochen worden.

Selten mehr wird das beim Zusammenbringen von Kochsalz und Vitriolöl entwickelte salzsaure Gas zur Zerstörung der Miasmen gebraucht, nachdem Chlorgas (S. 9) entsprechendere Dienste leistet.

## 12. Acidum nitricum.

Acidum azoticum, Salpetersäure, Stickstoffsäure.

Diese aus 1 Atom Stickstoff und 5 Atomen Sauerstoff bestehende Säure kommt in der Natur nur an Basen gebunden vor, kann im isolirten Zustande weder aus den Bestandtheilen gebildet werden, noch bestehen, demnach solche nur als Hydrat bekannt ist. — Nach der österreichischen Pharmacopöe ist dieselbe von viererlei Beschaffenheit vorrätzig zu halten, nämlich:

### a) Acidum nitrico - nitrosum.

Acidum nitroso - nitricum, Acidum s. Spiritus nitri fumans, salpetrige Salpetersäure, salpetersaure salpetrige Säure, rauchende Salpeter- oder Stickstoffsäure, zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift gegeben wird:

Zerstoßener und getrockneter Salpeter 4 Pfund, werde in eine Glasretorte gebracht und mit Vorsicht concentrirte Schwefelsäure 3 Pfund und 10 Unzen hinzugebracht, dann wenn nach den Regeln der Kunst die Woulf'schen, mit der Sicherheitsröhre versehenen Vorlagen, deren erste leer bleibt, in den übrigen aber

destillirtes Wasser 1 Pfund vertheilt, angelegt worden, aus dem Sandbade destillirt. Die in der ersten Vorlage befindliche Säure wird für sich, eben so die in den übrigen Flaschen enthaltende verdünnte Salpetersäure aufbewahrt.

Zu bemerken kommt: Um ein reines Präparat zu erhalten, ist es vor Allem nothwendig, nur gereinigten Salpeter zu nehmen, weil es weniger umständlich ist, diesen, als das hieraus dargestellte Edukt von einem Chlorgehalt zu befreien; selben

zerstoßen in eine untubulirte Retorte bringt und mittelst eines sogenannten horizontalen Glastrichters (in dessen Ermanglung durch eine weite zweckmäßig gebogene Glasröhre), der bis in den Bauch der Retorte reicht — nachdem man zuvor in den Hals der Retorte einen Zylinder von Papier geschoben — vorsichtig die vorgeschriebene Menge englisches Vitriolöl hinzusetzt, damit kein Versprigen desselben Statt finde, wie man auch, wenn Alles durchgegangen, den Trichter und dann den Papierzylinder herauszieht, um jede Verunreinigung des Retortenhalses zu vermeiden.

Die Retorte stellt man nun in ein Sandbad, legt an solche einen Ballon an, setzt mit diesem eine dreihalsige, dann eine zweihalsige Flasche in Communication, und zwar den Ballon mit der ersten Flasche durch ein gleichschenkeliges, diese mit der zweiten Flasche aber durch ein ungleichschenkeliges Rohr, dessen längerer Schenkel in letztere ziemlich tief hinabreicht; es ist gut, die Stöpseln, worin die Verbindungsrohre u. befestiget werden, mit weißem (geschmolzenen) Wachs zu imprägniren, um sie vor dem alsobaldigen Zerfressen durch die sauren Dämpfe zu schützen; der Ballon bleibt ganz leer; in die dreihalsige Flasche kommt soviel destillirtes Wasser, daß das im dritten Halse befestigte Sicherheitsrohr einen starken Quersfinger hoch sich darin eingetaucht befindet, in die zweite Flasche kommen 8 Unzen Wasser; sämtliche Jugen werden mit einem fetten Kitt (S. 646) und darüber mit einem Gipsbrei, mit Ausnahme der zweiten Mündung der letzten Flasche, die nur leicht mit einem Stöpsel verschlossen wird, vermacht. Nachdem man alles über Nacht stehen gelassen hat (wo in der Regel wegen Statt findender Reaction und Erwärmung der Ingredienzien schon etwas Flüssigkeit verdampft und in der Vorlage sich condensirt), wird dann anfangs gelindes, nur mäßig verstärktes Feuer gegeben, damit der Retortinhalt nach und nach ins Schmelzen komme, dann gelinde siedet — ansonst leicht ein Uebersteigen desselben erfolgt — und die gebildeten Dämpfe in ziemlich schnell auf einander folgenden Tropfen sich condensiren, zu welchem Zwecke man auch den Ballon mit öfters gewechselten nassen Tüchern abkühlen muß; wenn bei verstärktem Feuer nichts mehr Tropfbares übergeht und keine rothen Dämpfe in der Retorte mehr zu bemerken, wird die Opera-

tion unterbrochen, der Apparat auseinander genommen, dann die in der Retorte befindliche noch flüssige Salzmasse in ein erwärmtes Steingutgefäß ausgegossen, die im Ballon befindliche, meist 80 Unzen betragende Flüssigkeit aber besonders unter obangegebener Bezeichnung, eben so in den Flaschen, worin nur schwache Säure befindlich, zum anderweitigen Gebrauche aufbewahrt.

**Ätiologie.** Wie aus dem Früheren (S. 492) bekannt, besteht der Salpeter aus der eigenthümlichen Säure und Kali, welcher durch das Vitriolöl, d. i. Schwefelsäurehydrat mit Hilfe der Wärme so zersetzt wird, daß die Schwefelsäure sich des Kalis bemächtigt, dadurch die Salpetersäure frei macht, welche dagegen das vorhandene Wasser aufnimmt, und als Salpetersäurehydrat entweicht. — Stöchiometrisch brauchen 100 Theile Salpeter nur 48 Theile Vitriolöl zur Zerlegung; wendet man dieses Verhältniß, wie es früherhin (nahe, nämlich 2 Theile des letzteren gegen 4 Theile des Salzes) vorgeschrieben war, so finden gleichfalls, wie unter denselben Umständen bei der Salzsäure (S. 648) angegeben, zwei Stadien der Operation Statt, nämlich die Hälfte des Salpeters wird bei mäßiger Hitze zersetzt, wo nach Ueberdestillirung des, von diesem Antheile auf obbesagte Weise gebildeten Salpetersäurehydrates zweifach schwefelsaures Kali und die andere Hälfte unzersetzter Salpeter im Rückstande sich befindet, der erst bei weiter gesteigerter Hitze durch jenes zersetzt wird, wobei aber, theils wegen der hohen Temperatur, theils weil das Wasser schon früher größtentheils übergegangen, die Salpetersäure im Verhältniß der weiter fortgesetzten Operation entmischt, nämlich in salpetrige Säure (oder nach der neuern Ansicht in Untersalpetersäure, auch salpetersaure salpetrige Säure nach Fritsche, salpetrige Salpetersäure nach Berzelius, und Stickstoffsuperoxyd nach Graham genannt) und Sauerstoff umgewandelt wird, welcher letzterer gasförmig entweicht, jene aber sammt dem noch gebildeten Salpetersäurehydrat in Form eines immer mehr dunkelroth werdenden Dampfes übergeht, womit sowohl die Retorte, der Ballon und zuletzt auch die erste Flasche angefüllt ist; wendet man dagegen, wie jetzt vorgeschrieben, das doppelte stöchiometrische Verhältniß Vitriolöl, demnach auf 100 Theile Salpeter

96, oder was dasselbe ist, auf 4 Pfund desselben 46 Unzen von jenem an, so erfolgt die Reaction gleichmäßig im Verlaufe der ganzen Operation, ohne die Temperatur zuletzt bis zum Glühen der Kapelle verstärken zu müssen; es bildet sich diesem zu Folge — hauptsächlich wegen der anfangs der Operation nicht ganz gleichen Wirkung des Vitriolöles auf das Salz, dann wegen zuletzt an den Wänden der Retorte sich höher stellenden Temperatur, endlich wenn die Zuthaten organische Beimengungen enthalten — auch nur wenig salpetrige Säure (oder Untersalpetersäure, S. 654), und die Retorte bleibt ganz, besonders wenn man, wie gesagt, den Rückstand, in zweifach schwefelsaurem Kali (S. 499) bestehend in noch flüssigem Zustande ausgießt, und solche auf den noch heißen Sand zum Abkühlen legt, wogegen früherhin jedenfalls die Retorte (wegen dem meist plötzlichen Festwerden des Salzes im zweiten Stadio der Operation) zersprungen sich vorfand.

Sonst kommt noch zu bemerken, daß kein rauchendes, sondern, wie gesagt, englisches Vitriolöl zur Zersetzung des Salpeters zu nehmen ist, damit das Destillat nicht mit Schwefelsäure verunreiniget werde; eben so sind die sonst angegebenen Cautelen genau zu beobachten, um ein entsprechend beschaffenes Präparat zu erhalten; die dreihalsige Flasche dient vorzugsweise, um aus dem Stande des Wassers in der Sicherheitsröhre den Gang der Operation beurtheilen zu können, die zweite Flasche, um die entweichenden Dämpfe allhier zu condensiren.

Nachdem, wie S. 574 angegeben, in neuern Zeiten Natronsalpeter in bedeutender Menge im Handel vorkommt, so kann man diesen zwar auch im gehörig vom vorhandenen Kochsalze gereinigten und getrockneten Zustande auf Salpetersäure benützen (wo man auf 100 Theile desselben 114 Theile Vitriolöl, früher mit 28 Theilen Wasser verdünnt, nehmen muß); jedoch hat man öfter das Edukt jodhaltig befunden, weil der natürliche Chilisalpeter Natriumjodid und jodsaures Natron enthält, die gleichzeitig durch die Schwefelsäure zersetzt werden, so daß dann sowohl Jod, wie auch Jodsäure mit übergeht.

Die gegenwärtige officinelle salpetrige Salpetersäure enthält dem Obbesagten gemäß verhältnismäßig eine — durch das bei deren Darstellung beobachtete Verfahren bedingte — geringe

Menge der salpetrigen Säure, und bildet eine mehr oder weniger hellgelbe, klare, durchsichtige Flüssigkeit, die in Berührung der Luft weisse \*) Dämpfe ausstößt, auf organische Substanzen ägend einwirkt, daher auf die Haut gebracht, selbe anfangs gelb färbt, dann Entzündung und ein Geschwür erzeugt, deren spec. Gewicht ist = 1,520; mit Wasser läßt sie sich mischen, und bildet dann eine klare Flüssigkeit; einer gelinden Hitze ausgesetzt entweichen Dämpfe, die zuletzt gelblich gefärbt, während, wenn solche völlig abgeschieden sind:

b) Acidum nitricum concentratum,

die concentrirte Salpetersäure oder das eigentliche Salpetersäurehydrat im Rückstande bleibt.

Um solche darzustellen, wird die vorbeschriebene gelbe Säure in eine tubulirte Retorte mit der Vorsicht eingetragen, daß kein Verspigen derselben erfolge, an welche man, in ein Sandbad gebracht, dann eine zum Theil mit Wasser versehene Vorlage unverkittet anlegt, und sehr gelinde Hitze bei gleichzeitiger Abkühlung der Vorlage so lange unterhält, bis kein gefärbter Dampf mehr entweicht; nun die Vorlage sogleich abnimmt, die Retorte aus dem Sandbade hebt, auf demselben ruhend überkühlen läßt, endlich den Inhalt in Glasflaschen mit gut eingeriebenem Stöpsel versehen, aufbewahrt.

Der Zweck der Operation ergibt sich aus dem Vorbesagten, nämlich durch angebrachte höhere Temperatur die salpetrige Säure (Untersalpetersäure) zu verflüchtigen, womit auch etwas Salpetersäurehydrat verdampft, daher das vorgeschlagene Wasser dazu bestimmt ist, solche aufzunehmen, insbesondere jene zu veranlassen, so weit möglich in Salpetersäure überzugehen, demnach ein verhältnißmäßiger Antheil verdünnte Salpetersäure in der angebrachten Vorlage sich vorfindet.

Das so erhaltene Salpetersäurehydrat bildet eine

\*) Das viel salpetrige Säure enthaltende Präparat stößt an der Luft rothgelbe Dämpfe aus, und mit Wasser vermischt, wird die Flüssigkeit zuerst grün, dann blau, endlich bei größerem Wasserzusatz ungefärbt, was die jetzt officinelle Säure nicht zeigt, da sie, wie gesagt, nur wenig der sogenannten Untersalpetersäure oder salpetrigen Säure enthält.

ungefärbte wasserhelle Flüssigkeit, welche die Eigenschaften einer Säure im hohen Grade besitzt, demnach äußerst sauer schmeckt, aber nur dann eigenthümlich riecht, wenn sie noch einen Antheil der salpetrigen Säure enthält; auf organische Körper zerstörend wirkt, nachdem sie viele derselben zuvor gelb färbte; deren spec. Gewicht ist 1,480; zieht an der Luft Feuchtigkeit an, wird dem Lichte ausgesetzt gelb, läßt sich mit Wasser unter Temperaturerhöhung mischen, siedet bei etwa  $+ 70^{\circ}$  R., läßt sich aber nicht unverändert überdestilliren, indem nämlich anfangs stärkere, dann mehr wasserhaltige Säure übergeht, wie auch wegen gleichzeitiger Bildung von salpetriger Säure ein rothgefärbtes Destillat liefert; auf Metalle und andere chemische Stoffe wirkt sie oxydirend, daher sie durch selbe auch zersetzt wird.

Nicht sämmtliche Pharmacopöen lassen Salpetersäurehydrat, sondern die in Rede stehende Säure mit einem größern Wassergehalt darstellen, diesem gemäß soll selbe nach der Pharm. horuss. und saxon. ein spec. Gewicht von 1,195 — 1,205, nach der Pharm. bavar. von 1,230, Pharm. hamb. 1,210 u. s. w. besitzen, was bezüglich der weitem Benützung zu beachten kommt.

Nach der österreichischen Pharmacopöe ist dagegen eine mehr wasserhaltige Säure unter der Bezeichnung:

### c) Acidum nitricum dilutum,

Aqua fortis, verdünnte Salpetersäure, auch Scheidewasser genannt, officinell, die vorschriftsmäßig erhalten wird, wenn man rauchende Salpetersäure 1 Pfund nach und nach in destillirtes Wasser 2 Pfund einträgt, und die so erhaltene Flüssigkeit in Glasflaschen aufbewahrt.

Da die Vermischung der concentrirten Säure mit Wasser, wie früher angegeben, unter bedeutender Temperaturerhöhung erfolgt, so ist es nothwendig, solche zu dem in einem Zylinder- glase befindlichen destillirten Wasser nur nach und nach unter häufigem Umrühren zuzusetzen, und jede bedeutende Erhitzung der Flüssigkeit zu vermeiden; ist alles gehörig vereinigt, so wird die verdünnte Säure in die Standgefäße überleert.

In dem Falle als man vorzugsweise verdünnte Salpetersäure in bedeutender Menge braucht, so läßt sich solche zweckgemäß nachstehender Weise darstellen:

Präparatentunde.

In eine tubulirte Retorte bringe man 4 Pfund Salpeter, verbinde solche mit einem Ballon und einer Flasche; in diese kommt  $\frac{1}{2}$  Pfund, in jenen aber 1 Pfund destillirtes Wasser, während durch den Tubulus zum Salpeter eine wieder erkaltete Mischung von  $2\frac{1}{2}$  Pfund Vitriolöl und eben so viel Wasser eingetragen, dann nach Verkittung der Fugen, mit Ausnahme der Mündung der letzten Flasche, wie gewöhnlich zur Trockenheit des Retorteninhaltes destillirt wird.

Sämmtliches Destillat wird zusammengemischt, die noch nöthige Menge destillirtes Wasser zur Erzielung des bestimmten spec. Gewicht zugesetzt und dann aufbewahrt.

Da dem Vitriolöl Wasser zugesetzt worden, so ist von selbst eine geringere Menge zur vollständigen Zersetzung des Salpeters erforderlich, als wenn solches allein angewendet, daher auch minder, nämlich nur zu Ende der Operation salpetrige Säure gebildet wird, wo eine verhältnißmäßig geringe Menge rother Dämpfe austritt, da schon früher der größte Theil des Wassers überdestillirt worden; jedoch sämmtliches Wasser dem Vitriolöl zuzusetzen und solches mit überzudestilliren erweist sich nicht vortheilhaft, eben da anfangs fast nur letzteres allein übergeht, daher man zwecklos die Operation verlängert.

War der angewendete Salpeter nicht frei von Digestivsalz (S. 494), so enthält das Destillat Chlor\*), so wie es auch schwefelsäurehaltig seyn kann, wenn das Eintragen des Zersetzungsmitteis nicht vorsichtig geschah, ein Ueberschäumen des Retorteninhaltes u. c. statt fand, daher es in diesem Falle — das concentrirte Präparat zuvor mit reinem destillirten Wasser verdünnt — mit Silbernitratlösung versetzt einen Niederschlag gibt; da die so beschaffene Säure nicht zu allen Zwecken anwendbar ist, so schreibt die österreichische Pharmacopöe vor,

\*) Die concentrirte Salpetersäure ist in der Regel minder chlorhaltig, als das mit verdünnter Schwefelsäure bereitete Präparat, da das Chlor flüchtiger, meist verdampft und daher vom Wasser der Woulfe'schen Flasche absorbiert wird, demnach auch wenn die rothe Säure erhitzt wird, mit der entweichenden salpetrigen Säure solches fast ganz davon geht, besonders wenn die Erhitzung noch einige Zeit lang weiter Statt findet, bis ein Tropfen des Destillates in Silbernitratlösung gebracht, keinen Niederschlag mehr bewirkt.

d) *Acidum nitricum dilutum purum,*

Aqua fortis praecipitata, reine verdünnte Salpetersäure, gefälltes Scheidewasser nachstehender Weise darzustellen.

In die — in einem Zylinderglase befindliche — verdünnte Salpetersäure wird unter häufigem Umrühren so lange salpetersaure Silberauflösung getropft, als noch eine Trübung wahrnehmbar, wornach man alles einige Tage hindurch ruhig stehen läßt, damit der gebildete Niederschlag sich vollständig ablagere, von dem man das klare Fluidum behutsam abgießt, und aus einer Retorte mit angelegtem Ballon einer Destillation unterwirft.

Hierbei ist ein bedeutender Ueberschuß der Silberlösung zu vermeiden, da solcher zu Ende der Destillation ein Aufstoßen und Ueberspritzen des Retorteninhaltes verursacht, welcher Umstand es rathsam macht, in diesem Falle den Ballon zu wechseln, um nicht das ganze Destillat auf andere Weise verunreiniget zu erhalten.

Die reine verdünnte Salpetersäure bildet eine ungefärbte klare Flüssigkeit von 1,170 spec. Gewicht, die im Allgemeinen die Eigenschaften der concentrirten Säure, aber im mindern Grade besitzt, daher auch auf organische Stoffe weniger zerstörend einwirkt u. s. w.

Selbe darf weder durch Barit- noch durch Silbernitratlösung, wie auch durch Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit nicht getrübt werden, sich aber ohne Rückstand verdampfen lassen.

Die Salpetersäure im verdünnten Zustande wird gegenwärtig selten innerlich schleimigen und andern Mitteln zugesetzt, mehr noch äußerlich zu Waschungen und Fomentationen bei chronischen Exanthemen, atonischen Geschwüren *re.* angewendet, dagegen häufig zur unmittel- oder mittelbaren Darstellung chemischer und anderer Präparate gebraucht, wie schon mehrmals vorgekommen und noch angegeben werden wird. Die concentrirte Säure insbesondere wird zuweilen als Aezmittel, endlich die aus Salpeter mit gleichem Gewichte Vitriolöl — allein oder letzteres zuvor mit  $\frac{1}{2}$  Theil Wasser verdünnt — entwickelte dampfförmige Säure zur sogenannten salpetersauren Räucherung: *Fumigatio Smithiana* benützt.

### Acidum nitrico - muriaticum.

Acidum muriatico-nitricum, Aqua regia s. regis; Salpeter = Salzsäure, Königswasser.

Diese bereits mehrseitig (S. 84 und 160) zur Sprache gekommene, zur Auflösung des Goldes und anderer Metalle gebrauchte Flüssigkeit, zu deren Darstellung mehrere Pharmacopöden besondere Vorschriften geben, wird am gewöhnlichsten dargestellt, wenn man Salpetersäure von 1,240 spec. Gew 1 Theil,

Salzsäure » 1,170 » » 2 Theile

zusammenmischt, und zwar zu chemischen Zwecken kurz vor dem Gebrauche, weil bei längerer Vorräthighaltung des immer dunkler werdenden Fluidums, solches bei unvorsichtiger Handhabung gefährlich, nämlich beim Anfassen des Gefäßes mit warmen Händen und spätern Öffnen desselben ein starkes Herumspringen u. erfolgen kann, denn obwohl die beiden Säuren zusammengebracht, zuerst derart auf einander wirken, daß die Salpetersäure einen Antheil Sauerstoff an den Wasserstoff der Salzsäure abgibt, woraus Wasser entsteht, dann Chlor frei wird, das nebst der durch partielle Desoxydation hervorgegangenen salpeterigen Säure (Untersalpetersäure nach Ansicht einiger Chemiker) im Verdünnungsmittel der beiden Säuren aufgelöst bleibt, so bildet sich doch im weitern Verlaufe der gegenseitigen Reaction eine schon von Davy 1831 angegebene neuester Zeit von Baudrimont, (Annalen der Chemie, 48. Bd., S. 202) isolirt dargestellte Verbindung von Chlor, Stickstoff und Sauerstoff: Chlorsalpetersäure genannt, weil 2 Atome Sauerstoff durch 2 Atome Chlor substituirt sind, die unbezweifelt weiterhin noch eine andere Constitution annimmt, wodurch sie leicht decomponirbar wird.

Außer den chemischen Zwecken wird das Königswasser zuweilen im verdünnten Zustande mit Zucker versetzt gegen Leberleiden, chronische Hautausschläge u. innerlich, vorzugsweise aber zu Fuß-, Halb- oder Ganzbädern, Umschlägen u. dgl. in obangegebenen Uebeln, veralteter Sicht u. angewendet.

### 13. Acidum oxalicum.

Acidum sacchari, Acidum carbonosum, Klee säure, Sauerklee säure, Oxalsäure, Zuckersäure.

Dieselbe macht einen Bestandtheil mehrerer Pflanzensub-

stanzen, insbesondere des sogenannten Kleesalzes aus, das aus dem Sauerklee gewonnen und einen Handelsartikel ausmacht. Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe wird sie nachstehender Weise dargestellt:

Weißer Zucker 4 Unzen werde mit verdünnter Salpetersäure 2 Pfund aus einer Retorte bei gelindem Feuer, bis kein Salpetergas mehr entweicht, destillirt. Die zurückbleibende ungefärbte Flüssigkeit werde zum KrySTALLISIREN hingestellt; die von den gebildeten KrySTALLEN abgetrennte Lauge mit 4 Unzen verdünnter Salpetersäure versetzt und, wie früher angegeben, destillirt, welche Operation noch zwei- bis dreimal wiederholt werden kann; sämtliche KrySTALLEN werden nun in der hinreichenden Menge kochendem destillirten Wasser aufgelöst, durch UmkrySTALLISIREN gereinigt, dann getrocknet und in Glasgefäßen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Die Operation unternimmt man zweckgemäß aus einer tubulirten Retorte, in die man zuerst den gepulverten Zucker, dann die verdünnte Salpetersäure bringt, darauf solche in ein Sandbad stellt, einen Ballon, der zum Theil mit Wasser versehen, so anlegt, daß die Mündung des Retortenhalses in das Wasser halb eingesenkt sich befindet, wornach man, ohne zu verkitten, die Destillation bei einem bis zu jenem Punkte verstärkten Feuer vornimmt, wobei die Reaction der Salpetersäure auf den Zucker unter Gasentwicklung beginnt, welche Temperatur gleichmäßig unterhalten wird, bis man keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr wahrnimmt, nun die Vorlage alsogleich abnimmt, die Retorte im Sandbade noch einige Zeit läßt, dann aber den Inhalt in eine Porzellanschale überleert, und an einem kühlen Orte ruhig stehen läßt; nach einigen Tagen wird die Flüssigkeit von den gebildeten KrySTALLEN abgegossen, solche mit etwas kaltem Wasser abgospült, das Auslaug- mit jenem Fluidum vereinigt, concentrirt und abermal dem KrySTALLISIREN überlassen; wenn sich auf diese Weise nichts mehr ablagert, wird die dicklich gewordene, nicht selten bräunlich gefärbte Lauge entweder in der Schale selbst, oder in eine kleinere Retorte gebracht, die saure Flüssigkeit des Ballons, dann noch eine angemessene Menge Salpetersäure hinzugesetzt, erhitzt und so weiter wie angegeben verfahren. — Die zwischen

Fließpapier von der anhängenden Mutterlauge vollkommen befreite Säure wird weiters mit etwas reinem Weingeist angefeuchtet, in eine Porzellanschale mit dem 12fachen Gewichte desstillirten Wassers übergossen, bis zum Sieden erhitzt, nach etwa Minuten lange gedauertem Aufwallen die Solution filtrirt, in eine andere Schale oder Glasgefäß gesammelt, dem Erkalten überlassen, die von den gebildeten Krystallen abgefonderte Lauge concentrirt und so weiters auf dieselbe Säure benützt, welche auf weißes Fließpapier ausgebreitet, getrocknet, endlich aufbewahrt wird.

**Erklärung.** Die Salpetersäure gibt unter Mitwirkung einer höheren Temperatur Sauerstoff an die Bestandtheile des Zuckers: in Carbon, Sauer- und Stickstoff bestehend, ab, in dessen Folge mehrere Produkte, nämlich Wasser, Kohlen, Essig, Dralsäure, dann noch eine besondere unkrystallisirbare, gegenwärtig als eigentliche Zuckersäure bezeichnete Säure gebildet werden, welche letztere, die weiters mit Salpetersäure erhitzt in Dralsäure übergeht, da diese allein darzustellen beabsichtigt wird; die sonstigen Produkte entweichen in zugleich nebst dem durch partielle Desoxydation der Salpetersäure hervorgegangenen Stickstoffoxyd, das aber in Berührung der Luft kommend, durch Aufnahme von Sauerstoff in salpetrige Säure, in Berührung mit Wasser kommend aber wieder zum Theil in Salpetersäure übergeht, wie auch ein Antheil der letzteren selbst überdestillirt, weshalb man die in der Vorlage befindliche saure Flüssigkeit auf die angegebene Weise benützen kann. — Die nachfolgende Behandlung hat den Zweck, die Dralsäure von der etwa anhängenden Salpetersäure zu befreien.

Die Dralsäure krystallisirt in ungefärbten, durchsichtigen, glasglänzenden, vierseitigen, zum Theil zugespitzten oder schiefe abgestumpften Prismen oder dergleichen Nadeln, die geruchlos, einen stark sauren Geschmack besitzen und auch corrosiv giftig wirken; in warmer Luft verlieren sie das Krystallwasser und zerfallen in ein weißes Pulver, brauchen 9 Theile kaltes und gleiche Theile heißes Wasser zur Auflösung, wie sie auch von Weingeist unter Knistern aufgenommen werden; erhitzt läßt sich die Säure zum Theil unverändert sublimiren, theilweise erleidet sie aber eine Entmischung. Bezüglich ihrer chemischen Constitution ist zu

bemerken, daß sie so zusammengesetzt ist, daß man solche in ganz wasserfreiem Zustande als eine Verbindung von 2 Atomen Carbon und 3 Atomen Sauerstoff, also als carbonige Säure ansehen kann; zu ihrem Bestehen außer ihrer salzigen Verbindung braucht sie 1 Atom basisches Wasser und nimmt noch 2 Atome Krystallwasser auf.

Wegen ihrer heftigen, auf die Magenhäute *rc.* corrodirenden Wirkung wird sie kaum als Arzneimittel, sondern nur als Reagens zur Entdeckung von Kalk, zu welchem sie eine große Affinität besitzt und einen schwer löslichen weißen Niederschlag bewirkt, angewendet, statt welcher jedoch in mehreren Fällen das oxalsaure Ammoniak (S. 545) benützt wird, zu welchem Zwecke man in aufgelöstem kohlenfauren Ammoniak so lange zerriebene Klee säure, oder auch umgekehrt einträgt, bis ein neutrales Fluidum erhalten wird, das aber nicht auf lange, der statfindenden Entmischung wegen, vorrätzig gehalten werden darf.

#### 14. Acidum phosphoricum.

##### Phosphorsäure.

Dieselbe als die höchste Drydationsstufe des Phosphors und zwar aus 1 Atom Phosphor und  $2\frac{1}{2}$  Atomen Sauerstoff, oder 2 Atomen des ersteren und 5 Atomen des letzteren bestehend, wird auf zweierlei Weise dargestellt, daher zu unterscheiden kommt:

a) Acidum phosphoricum purum liquidum, reine flüssige Phosphorsäure (Acidum phosphoricum e phosphoro). Die österreichische Pharmacopöe gibt zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift:

Concentrirte Salpetersäure 10 Unzen, werden mit destillirtem Wasser 5 Unzen verdünnt in einem Kolben mit langem Halse bis zum gelinden Sieden erhitzt, dann vorsichtig Phosphorstücke ungefähr im Gewichte eines Scrupels 1 Unze, oder soviel die Säure zu oxydiren vermag, eingetragen, darauf die Flüssigkeit bis zur Honigsdicke und kein salpetriges Gas mehr zum Vorschein kommt, abgedampft, dann mit destillirtem Wasser 10 Unzen, oder so viel

erforderlich ist, verdünnt, daß solche ein specifisches Gewicht von 1,050 zeige.

Zu bemerken ist: Man kann die Oxydation des Phosphors sowohl in einem Kolben oder Retorte von festem Glase (da weiches von dem Produkte angegriffen wird), oder auch in einer Porzellanschale vornehmen; im erstern Falle bewirkt man die Erwärmung desselben sammt dem Inhalte, der aber nur  $\frac{1}{5}$ , höchstens  $\frac{1}{4}$  dem inneren Raume nach betragen darf, im Sandbade oder auch über mäßigem Kohlenfeuer, indem man den Kolben in einen Drahtkorb stellt, der von einem Ringe des Guyton'schen Trägers festgehalten wird, unter welchen ein kleiner Ofen oder auch eine Gluthpfanne, glühende Kohlen enthaltend, gestellt wird, wie selbst die Erhizung auf diese Art oder in der Porzellanschale zc. mittelst einer (Berzelius'schen) Weingeistlampe geschehen kann; damit die entweichenden Dämpfe nicht lästig fallen, ist es nothwendig, die Operation unter einem Schornsteine oder sonst dem Luftzuge ausgesetzten Orte vorzunehmen, damit jene leicht weggeführt werden. Ist nun die Säure bis zum schwachen Aufwallen gebracht, so nimmt man das Eintragen des Phosphors derart vor, daß man solchen im granulirten Zustande (S. 31) schnell zwischen Fließpapier trocknet, um ein Spritzen beim Zusammenkommen desselben im feuchten Zustande mit der heißen Säure zu vermeiden; beim Eintragen selbst, mittelst eines kleinen Löffels, muß darauf gesehen werden, daß der Phosphor alsobald unter die Flüssigkeit komme, was man entweder durch Untertauchen mit einem Glasstabe oder durch Umschütteln des Kolbens zu bewirken trachtet. Wird kein Phosphor mehr aufgenommen, sondert er sich daher als ölige Tropfen ab, so läßt man die Flüssigkeit überkühlen, gießt sie dann in eine Schale von gutem Porzellan, worin die Erhizung derselben im Sandbade zc. weiter vorgenommen wird und zwar ist dann auf den Punkt Acht zu geben, bei welchem ein Funkenprühen und Bildung von weißen Dämpfen erfolgt, wo solche mit einem Glasstabe fleißig umgerührt werden muß; hat dieses vollkommen aufgehört, so dampft man weiter ab, bis die Flüssigkeit die angegebene Consistenz besitzt und keine Dämpfe ausstößt, wobei jedes Einfallen von Asche zc. hintanzuhalten ist, läßt sie darauf erkalten, verdünnt sie wie vorgeschrieben, bis sie das bestimmte spec.

Gewicht zeigt und bewahrt sie, zuvor durch weißes Papier filtrirt, in Glasflaschen mit eingeriebenen Stöpfeln auf.

In einer Porzellanschale läßt sich die Drydation unter denselben Bedingungen, und zwar um so leichter vornehmen, als man es besser in seiner Gewalt hat, den eingetragenen Phosphor unter die Flüssigkeit zu bringen, auch kann ohne Gefahr, wenn die Reaction zu stürmisch wird, sohin häufige rothe Dämpfe sich entwickeln, solche durch nachgegossenes destillirtes Wasser gemäßiget, endlich kann die Procedur darin ohne Unterbrechung bis zu Ende fortgeführt werden.

Auch die Anwendung einer tubulirten Retorte — durch welchen Tubulus das theilweise Eintragen des Phosphors vorgenommen, darnach jedesmal wieder verschlossen wird — hat beachtenswerthe Vortheile, denn wird an selbe ein Ballon, zum Theil Wasser enthaltend, angelegt, so kann der sonst entweichende Antheil der verdampften Säure gewonnen, und zu gleichem Zwecke benützt werden; sonst läßt sich auch derart verfahren, daß man 16 Unzen verdünnte Salpetersäure in die im Sandbade befindliche Retorte, und zu selber 1 Unze Phosphor in Stängelchen bringt, den Ballon untubulirt anlegt und nun gelindes Feuer gibt, so daß die Einwirkung der Säure auf den Phosphor weder zu schwach, aber auch nicht zu heftig, daher die Gasentwicklung nicht tumultarisch erfolge, wo, wenn solches wirklich eintritt, das Feuer aus dem Ofen zu nehmen und selbst in die Retorte durch den Tubulus warmes Wasser zu gießen ist, damit nicht mit den rothen auch phosphorige Säure, so wie Phosphordämpfe übergehen, die sich dann im Ballon entzünden und nebst Verlust auch Gefahr bringen. Wenn die Gasentwicklung zu Ende ist, läßt man den Apparat erkalten, gießt die Flüssigkeit von dem ungelöst gebliebenen Phosphor ab, und in eine Porzellanschale, worin man sie weiter, wie angegeben behandelt; außerdem, daß man des Eintragens von Phosphor in die Säure überhoben ist, gewährt diese unter den angegebenen Vorsichten gefahrlose Methode noch den Vortheil, daß sich hier keine phosphorige Säure, die in offenen Gefäßen verdampft, also Verlust zur Folge hat, bilden kann, endlich auch die verdampfte Salpetersäure, wie angegeben, gewonnen, die auf den ungelöst

gebliebenen Phosphor gegossen und dessen Oxydation weiter bewirkt werden kann.

Erklärung. Phosphor mit wasserhaltiger Salpetersäure zusammengebracht, entzieht derselben Sauerstoff, wodurch solcher oxydirt und in ein von Umständen abhängiges, sohin nicht immer gleiches Verhältniß von Phosphor- und phosphorige Säure umgewandelt wird, die sich im vorhandenen Wasser auflösen, während, je nach der Concentration der Säure und der einwirkenden Temperatur, Stickstoffoxyd (oder auch nur Azotgas) entweicht, das aber (S. 662) in Berührung der Luft in salpetrige Säure übergeht; wenn die wasserhaltige phosphorige Phosphorsäure einen bestimmten Concentrationsgrad erlangt hat, so erfolgt eine nach Umständen abweichende Reaction; enthielt nämlich solche nebstbei einen Antheil unzersezt gebliebene Salpetersäure (oder eine Verbindung von Phosphorsäure mit Untersalpetersäure, von welcher die Flüssigkeit eine dunkle Färbung annimmt), so bilden sich neuerlich unter starkem Aufschäumen rothe Dämpfe, indem wegen Zersetzung derselben die vorhandene phosphorige Säure vollends in Phosphorsäure übergeht, gegentheils wird die vorhandene phosphorige in Phosphorsäure und frei werdenden Phosphor umgewandelt, welcher letzterer an die Oberfläche der Flüssigkeit kommend verbrennt und die Feuererscheinung oder das Funksprühen verursacht; da hierbei wieder phosphorige Säure sich bildet, so wird es nothwendig in diesem Zeitpunkte so lange in abgetheilten Portionen verdünnte Salpetersäure von 1,200 spec. Gewicht zuzusetzen, bis kein Stickstoffoxydgas mehr entweicht, sohin keine rothen Dämpfe sich bilden; der überschüssig zugesetzte Antheil jener wird durch nachfolgende weitere Erhitzung ausgetrieben.

Nimmt man bedeutend verdünnte Salpetersäure, so erfolgt noch eine andere Reaction, nämlich die Gasentwicklung findet im verhältnißmäßig geringerm Grade Statt, es wird gleichzeitig ein Antheil Wasser zersetzt und Ammoniak gebildet, während sich hauptsächlich phosphorige Säure (so wie bei weiter vor sich gehender Zersetzung derselben auch Phosphorwasserstoffgas) bildet, die, wenn die Flüssigkeit im starken Kochen erhalten wird, zum Theil mit den Dämpfen entweichen; wird Alles nur mäßig erhitzt und die Operation in einer Porzellanschale vorge-

nommen, so scheint auch die atmosphärische Luft einzuwirken, da die Entwicklung von Stickstoffoxydgas nur im geringen Grade Statt findet, woraus zu entnehmen, daß bei Bildung der Phosphorsäure mehrere Punkte in Berücksichtigung kommen, nämlich die Stärke und Quantität der Salpetersäure, die angewendete Temperatur, das Verfahren hierbei selbst, endlich der gehinderte oder gestattete Luftzutritt.

Enthielt der in Arbeit genommene Phosphor, wie S. 31 angegeben, Arsenik, so tritt während dem Abdampfen der, keine freie Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit eine besondere interessante Erscheinung ein, nämlich die früher gebildete Arsensäure wird durch die vorhandene phosphorige Säure reducirt und es scheidet sich metallisches Arsen in Form eines schwarzen Pulvers ab, worauf auch Liebig (Annalen der Pharm., 9. Bd., S. 255 und 11. Bd., S. 260) ein Verfahren gründete, die Säure von dieser schädlichen Beimengung zu befreien, zu welchem Zwecke man, wenn durch hinlängliches Erhitzen alle freie Salpetersäure abgeschieden worden, dem Fluidum, nachdem es mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnt worden, so lange in kleinen Portionen die durch langsame Oxydation des Phosphors — in Glasröhren der Luft überlassen (man sehe Hermann's pharmaceutische Chemie, S. 442) — gebildete phosphatische Säure zusetzt, und weiter erhitzt, bis keine Abscheidung von schwarzen Flecken Statt findet, solches dann filtrirt und weiter das Abdampfen u. s. w. vornimmt. Enthielt der Phosphor Kohle und wie obangezeigten Ortes angegeben, auch andere Metalle, so kann auch ein mehr oder weniger dunkler Absatz erfolgen, der in besonderen Phosphorverbindungen besteht, und auf Zusatz von Salpetersäure, so wie gleichzeitiger Erhitzung ebenfalls wieder verschwindet.

Um das Arsen aus der concentrirten Phosphorsäure-Flüssigkeit abzuschneiden, gibt die Pharm. hamb. u. m. a. Vorschriften nachstehendes Verfahren an:

Wenn dieselbe — so wie die bei Reinigung des Phosphors erhaltene saure Flüssigkeit, S. 32 — so weit abgedampft worden, daß sie keine freie Salpeter- oder salpetrige Säure enthält, sohin ein über die Schale gehaltener, in flüssiges Ammoniak getauchter Glasstab sich nicht mehr mit einem weißen Nebel um-

gibt, so wie auch blaues Lakmuspapier durch den Dampf nicht mehr geröthet, wird sie mit dem 10—12fachen Gewichte destillirtem Wasser verdünnt im Woulfe'schen Apparate, wie S. 618 beschrieben, mit Schwefelwasserstoffgas stark imprägnirt, darauf die Flaschen verstopft (damit der Schwefel nicht durch Einfluß der Luft gesäuert werde) unter öfterem Umschütteln einige Tage hindurch an einem warmen Orte stehen gelassen, um alles Arsen in Sulfurid zu verwandeln, das sich durch Filtriren absondert; die Flüssigkeit darauf eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten, um das überschüssige Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, wornach, wenn ein mit Bleizucker befeuchtetes Papier durch den Dampf nicht mehr gebräunt wird, noch eine gelbe Trübung erfolgt, man solche nochmals filtrirt, dann das Abdampfen derselben in einer Porzellanschale weiters bis zu dem vorgeschriebenen Punkte vornimmt, wobei darauf zu sehen, daß zuletzt außer Wasser keine sauren Dämpfe entweichen, endlich dieselbe mit keinem Metalle in Berührung komme.

Die übrigen dieses Präparat als officinellen Artikel vorschreibenden Pharmacopöen weichen weniger in der Bereitungsart, als vielmehr in Angabe der Dichtigkeit, welche solches besitzen soll, ab; so soll die medicinische Phosphorsäure nach der Pharm. boruss. ein spec. Gewicht von 1,125 — 1,135, nach der Pharm. bavar. von 1,154, hass. 1 180, gallic. 1,454 haben; die Pharm. hamb. aber führt an:

a) Acidum phosphoricum concentratum,  
von specifischem Gewicht 1,160,

b) Acidum phosphoricum dilutum,  
durch Zusammenmischen gleicher Theile der ersten dann destillirtes Wasser bereitet und ein spec. Gewicht von 1,080 zeigend, endlich

c) Acidum phosphoricum siccum,  
d. i. Phosphorsäurehydrat, welches erhalten wird, wenn man die bis zur Syrupdicke abgedampfte liquide Säure in einem Porzellan- oder Platintiegel weiter erhitzt, bis eine Probe der schmelzenden Masse herausgenommen, glasartig erstarrt, solche dann auf eine mit etwas Del bestrichene Platte ausgießt, noch

vor dem völligen Erkalten in kleine Stücke zerbricht, und in wohl zu verschließende Glasgefäße aufbewahrt.

Hierbei kommt zu bemerken, daß nur in einem Platintiegel eine ganz reine Säure erhalten, da von der schmelzenden Phosphorsäure selbst besonders nicht sehr festes Porzellan angegriffen wird; weiters, daß man den Porzellan am besten in einen anderen irdenen Ziegel stellt, wenn das Erhitzen mittelst glühender Kohlen vorgenommen wird, wie man auch sehr Acht darauf geben muß, daß kein Ueberschäumen der zuletzt das Wasser stärker zurückhaltenden Säure erfolge, weiters kein Kohlenstaub, Asche &c. in den glühenden Ziegel komme, da solcher sonst wegen Reduktion der Säure und Bildung von Platinphosphorid durchlöchert würde, weshalb eine gute Berzelius'sche Weingeistlampe zum Erhitzen sehr gut zu verwenden ist; endlich muß man die nöthige Aufmerksamkeit anwenden, damit der Ziegel nicht umstürze und so Verlust wie anderweitigen Schaden verursache.

Anderere Methoden der Phosphorsäurebereitung durch Verbrennen des Phosphors unter einer Luft enthaltenden Glasglocke oder mittelst eines Luftstromes, so wie durch langsame Drydation desselben unter Einfluß der Luft sind theils zu umständlich, theils erfordern sie besondere Vorrichtungen so wie große Aufmerksamkeit, weshalb auf das Lehrbuch der Pharmacie des Verfassers, S. 438, so wie dessen populäre Chemie, S. 382, endlich auf den 18. Band der Annalen der Pharmacie, S. 234, wo ein zu diesem Zwecke bestimmter Apparat beschrieben und abgebildet ist, eben so 21. Bd., S. 302 verwiesen wird.

Die reine officinelle Phosphorsäure bildet eine ungefärbte wasserhelle Flüssigkeit, die geruchlos ist, einen sauren Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,050 besitzt, sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischen läßt; in einem Porzellangefäße erhitzt, entweicht der größte Antheil des vorhandenen Wassers als Dampf, und es bleiben nur 9,44 pC. mit der Säure gebunden, womit solche das Phosphorsäurehydrat bildet, das nun ruhig bis zum Glühen des Gefäßes erhitzt, schmilzt und nach dem Erkalten die verglaste oder glasartige Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum siccum s. glaciale*) darstellt, die eine farbenlose, durchsichtige, harte, glasartige Masse bildet, je-

doch an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zuletzt ganz zerfließt, in Wasser wie auch in Weingeist unter Knistern löslich ist, durch weiteres anhaltendes Glühen nur theilweise verflüchtigt und in wasserfreie Säure übergeht; geschieht solches in Glas- oder nicht sehr festen Porzellangefäßen, so nimmt sie Kieselsäure und Metalloryde auf, so wie sie andererseits in der Glühhitze durch Kohle und andere reducirend wirkende Stoffe zersetzt wird.

Die einer anhaltenden Glühhitze ausgesetzt gewesene (Pyro-) Phosphorsäure zeigt in ihrem weitern Verhalten einige Abweichungen von der ungeglühten Modifikation, wie schon bei Erörterung des phosphorsauren Natrons angedeutet, des Näheren aber auf das vom Verfasser bearbeitete Handbuch der populären Chemie, S. 383, verwiesen werden muß.

Die Reinheit der flüssigen Phosphorsäure ergibt sich aus der ungefärbten klaren Beschaffenheit, der völligen Geruchlosigkeit, Klarbleiben beim Vermischen mit höchstrectificirtem Weingeist; erhitzt darf sie nur Wasser- aber keine sauer reagirenden (S. 668) Dämpfe ausstoßen, eben so eine Probe davon mit etwas Quecksilber erhitzt, auf dieses keine Reaction unter Gasentwicklung wegen vorhandener Salpetersäure ausüben; weiters mit Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit in ein Fläschchen gebracht, zusammengeschüttelt und dann verstopft stehen gelassen, kein Metallgehalt angezeigt werden, wo insbesondere ein Arsenikgehalt sich durch die Löslichkeit des gelben Niederschlages in Ammoniak (S. 36) zu erkennen gibt; endlich darf die flüssige Säure mit Ammoniak neutralisirt sich nicht trüben, und späterhin einen Präcipitat, meist in erdigen Substanzen bestehend, liefern.

#### b) Acidum phosphoricum commune.

Acidum phosphoricum ex ossibus s. depuratum, gemeine oder aus den Knochen abgeschiedene Phosphorsäure.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift:

Weißkalkinirte und gepulverte Knochen 2 Pfund, werden in einem feinguternen oder hölzernen Gefäße mit der hinreichenden Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, dem man unter fortwährendem Umrühren vorsichtig

concentrirte Schwefelsäure 16 Unzen mit destillirtem Wasser 3 Pfund verdünnt zusetzt. Nachdem das Aufbrausen nachgelassen hat, wird die Flüssigkeit mit Auspressen der Masse abfiltrirt, auf den Rückstand eine hinlängliche Quantität Wasser aufgegossen und das Fluidum wie früher abgefondert; die erhaltenen sauren Flüssigkeiten werden vermischt, in einem zinnernen oder silbernen Gefäße bis zur Honigdicke abgedampft, dann mit der doppelten Quantität Weingeist von 0,850 spec. Gewicht vermischt; die vom gebildeten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit werde aus einer Glasretorte bis zur Trockenheit abgedampft und die rückbleibende Säure in der hinlänglichen Quantität destillirtem Wasser aufgelöst, daß deren spec. Gewicht 1,050 sey.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken: Was bei Zersehung der Knochen \*) mittelst Vitriolöl behufs der Darstellung des Phosphors, S. 27 zu berücksichtigen kommt, ist auch hier zu beobachten, daher, um die Einwirkung der Säure auf den Brei zu begünstigen, solcher unter öfterem anhaltenden Umrühren und wenn nöthig unter Zusatz von reinem oder in dessen Ermanglung destillirtem Wasser, damit er gehörig liquid bleibe, 24 Stunden oder auch längere Zeit hindurch der Digestionswärme auszusetzen ist, wie man auch solchen, noch mehr verdünnt, das Steingutgefäß in eine geeignete Vorrichtung Wasser enthaltend gestellt und solches bis zum Sieden erhitzt, eine Zeit lang in dieser Temperatur erhalten kann, sodann in einen naßgemachten Spizbeutel bringt, und wenn nichts freiwillig abtropft, die noch in den Zwischenräumen zurückgehaltene Flüssigkeit durch Nütteln *rc.* abzusondern sucht, die Masse dann in das Gefäß zurückbringt, mit heißem Wasser anrührt, einige Stunden hindurch digerirt, oder besser, wie früher der Temperatur des siedenden Wassers aussetzt, sodann wieder in den Spizbeutel bringt, wenn nichts mehr abtropft, heißes Wasser in abgetheilten Portionen zum Auslaugen aufgießt, und wenn solches nicht mehr bedeutend sauer abfließt, den Spizbeutel sammt dem Inhalt zwischen hölzernen Pressplatten auspresst.

\*) Es ist gut, um eine reine Phosphorsäure zu erhalten, die gepulverten Knochen zuvor eine Zeit lang mit Wasser auszukochen, um die vorhandenen löslichen Salze *rc.* zu entfernen.

Die so erhaltenen sauern, wenn nöthig filtrirten Fluida werden nun in einem zinnernen oder porzellanenen Gefäße bis zur schwachen Syrupconsistenz concentrirt, nach dem Erkalten in ein Zylinderglas gebracht, und eine kurz zuvor bereitete Mischung aus 24 Unzen Weingeist von 0,830 spec. Gewicht und 4 Unzen Vitriolöl unter fleißigem Umrühren, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, zugesetzt; man läßt solchen gehörig sedimentiren, decantirt nach einigen Tagen den klaren Antheil des Fluidums, während man den trüben auf ein Filtrum bringt, und wenn nichts mehr abtropft, mit etwas Weingeist auslaugt, dann selbes in Leinwand eingeschlagen auspreßt; die jetzt erhaltene saure alkoholische Flüssigkeit wird in einer Retorte mit angelegter Vorlage destillirt, um den Weingeist zu gewinnen, der noch liquide Rückstand in eine gute Porzellanschale überleert, darin nach Zusatz von etwas Salpetersäure bis zur völligen Trockenheit (über einer Weingeistlampe *rc.*) und selbst noch einige Zeit länger erhitzt bis nämlich nichts gas- und dampfförmiges mehr entweicht, endlich die so erhaltene Phosphorsäure durch Auflösen in destillirtem Wasser auf das vorgeschriebene spec. Gewicht bringt, welche nach dem Filtriren aufbewahrt wird.

Erklärung. Der Vorgang bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die Knochen wurde gleichfalls S. 29 angegeben, welchem zufolge die Flüssigkeit Phosphorsäure nebst einem Antheil phosphorsauren (sauren phosphorsauren) Kalk aufgelöst enthält; setzt man zu selber im concentrirten Zustande Weingeist allein hinzu, so wird ein großer Theil besagter Säure mit dem Kalk abgeschieden; um sonach solche zu gewinnen, ist es nothwendig nebst dem Weingeiste auch Schwefelsäure hinzubringen, welche letztere sich dann mit dem vorhandenen Kalk verbindet, welcher so gebildete Gips in der alkoholischen Flüssigkeit nicht, wohl aber die Phosphorsäure sich auflöst; gewöhnlich reicht die obige Menge Vitriolöl hin, den Kalk vollends heraus zu fällen, sollte solches aber nicht der Fall seyn, so wird noch eine Quantität derselben Mischung angefertigt und zugesetzt, um besagte Absicht zu erreichen, wegen welcher auch stärkerer Weingeist als vorgeschrieben zu nehmen ist, da der gebildete Gips um so weniger löslich und voluminös, je alkoholreicher die Flüssigkeit ist, demnach solche vorzugsweise nur noch etwas saure phosphorsaure

Bittererde enthält, die sich aber beim längern Stehen des Fluidums gleichfalls absondert; wird solches, vom gebildeten Niederschlage gehörig abgefondert, destillirt, so geht Weingeist über; der Rückstand enthält aber außer Phosphorsäure noch etwas Aetherphosphorsäure und Aetherschwefelsäure, die durch Einwirkung der entsprechenden Säuren auf den Alkohol entstanden sind, die auf diese Weise nicht, sondern durch stärkere Erhizung abgeschieden oder eigentlich zersezt werden; da jedoch, wenn man solche in der Retorte vornimmt, diese besonders am Boden stark angegriffen wird, so ist es vorzuziehen, den Retorteninhalt, wenn der größte Theil des Weingeistes bereits übergegangen ist, wie angegeben, in eine feste Porzellanschale überzuleeren und darin die weitere gesteigerte Erhizung vorzunehmen, wo die Aethersäuren zersezt, ein brennbares Kohlenwasserstoffgas, zulezt auch die Schwefelsäure verflüchtiget, jedoch auch etwas Kohle abgeschieden, die durch die zugesetzte Salpetersäure oxydirt und das Präparat, welches sonst gefärbt seyn würde, rein erhalten wird. Noch ist anzuführen, daß wenn ein arsenithältiges Vitriolöl zur Zersezung der Knochen genommen, diese Beimengung selbst in die mit Weingeist gereinigte Phosphorsäure übergeht, welcher Umstand es nothwendig macht, solche vor dem weitem Abdampfen im verdünnten Zustande auf die früher angegebene Weise durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, dann das filtrirte Fluidum zu concentriren &c.

Die gemeine Phosphorsäure kommt in ihren physischen Eigenschaften mit der reinen Säure überein, und unterscheidet sich von letzterer nur durch einen geringen Gehalt an nicht gänzlich abgeschiedenem phosphorsauren Kalk, daher sie abgedampft eine an der Luft nicht so schnell feucht werdende, in Wasser etwas schwerer lösliche und mit Weingeist nach einigen Tagen sich trübende Solution liefert.

Selbe darf keinen bedeutenden Gehalt an Schwefelsäure oder Weinschwefelsäure, dann keinen Metallgehalt besitzen; erstere gibt sich durch eine zugetropfte verdünnte Solution des salzsaurer Barits zu erkennen, wo ein weißer Niederschlag entsteht; ist Weinschwefelsäure vorhanden, so erfolgt mittelst besagten Reagens anfangs keine, wohl aber eine Trübung, wenn alles einige Wochen lang stehen bleibt; wird eine weinschwefelsäure-Präparatenkunde.

hältige Phosphorsäure abgedampft, dann in einem Ziegel stärker erhitzt, so entwickelt sich, wie früher gesagt, entzündliches Kohlenwasserstoffgas; ein Metallgehalt wird durch Schwefelwasserstoffflüssigkeit angezeigt; die nicht geglühte liquide Phosphorsäure mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt bleibt ganz klar, war sie aber nicht rein, so entsteht eine Trübung; nicht so wenn solche geglüht worden, wo die Reaction erst nach längerer Zeit eintritt, da die kalkhältige Pyrophosphorsäure mit Ammoniak eine lösliche Verbindung liefert.

Die Phosphorsäure wird mit verschiedenen Zusätzen innerlich, sonst auch äußerlich bei Caries, Blutflüssen *cc.* angewendet.

### 15. Acidum succinicum.

Sal succini volatile, Bernsteinsäure, flüchtiges Bernsteinsalz.

Diese in geringer Menge in Braunkohlen und anderen vegetabilischen Produkten vorkommende Säure wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe nachstehender Weise dargestellt:

Gröblich gepulverter *Bernstein*, eine beliebige Menge, werde aus einer Glasretorte im Sandbade bei allmählig bis zum Glühen verstärktem Feuer destillirt, es geht eine saure Flüssigkeit, ein Salz und Del über, welchem so viel warmes Wasser zuzusehen ist, daß sich das Salz auflöse; das Del werde durch Filtriren der Flüssigkeit abgefondert, letztere bei gelinder Wärme abgedampft, damit die Säure in Krystalle anschieße, welche getrocknet und aufbewahrt werden.

Zu bemerken ist: Nachdem eine untubulirte Retorte mit dem zerkleinerten reinen, d. h. nicht mit fremden Substanzen \*) gemengten *Bernstein* gefüllt, und diese in ein Sandbad gestellt worden, kommt solche mit einem leer bleibenden Ballon, und dieser mittelst einer ungleichschenkeligen Röhre mit einer zweihalsigen, etwa  $\frac{1}{3}$  ihres innern Raumes destillirtes Wasser enthaltenden Flasche, in welche der längere Schenkel jener bis nahe am Boden reicht, in Verbindung; falls man kein besonderes Locale hat, wo mit Entwicklung eines unangenehm riechenden

\*) Vorzüglich muß hierauf Rücksicht genommen werden, wenn man *Bernsteinabfälle*, siehe 1. Abtheilung des Commentars, S. 127, hierzu verwendet.

Gas (S. 604) verbundene Arbeiten vorgenommen werden können, ist es gut, diese Flasche mit einer Gasleitungsröhre zu versehen, und das sich während der Operation entwickelte Gas in eine Flasche mit Hilfe einer pneumatischen Vorrichtung (S. 614) aufzufangen, dann die mit dem Gase gefüllte Flasche an einen freien Ort zu bringen und solches entweichen zu lassen; sonst bleibt aber die zweite Mündung der Woulfe'schen Flasche offen. Nach Verkittung der Fugen zwischen Retorte, dem Ballon und besagter Flasche wird die Destillation anfangs, der gleichförmigen Erwärmung wegen, bei gelindem, dann allmählig verstärktem Feuer vorgenommen, und so lange steigend unterhalten, bis der Retorteninhalt sich nicht mehr aufbläht, sondern ruhig schmilzt, wo man nun die Hitze gleichmäßig unterhält, darauf aber, wenn jener wieder zu schäumen beginnt und kein Gas mehr entweicht, die Operation unterbricht, denn wird solche weiter fortgesetzt, so geht wohl noch Del, aber keine Säure mehr über; nach dem Herausziehen des Rohres aus der Flüssigkeit in der Woulfe'schen Flasche läßt man alles überkühlen, nimmt den Apparat dann auseinander und gießt das im Ballon vorhandene Del von der sich am Boden abgelagerten, krystallinisch zusammengeballten Säure in ein Glasgefäß, erwärmt das in der Woulfe'schen Flasche befindliche Wasser, gießt es dann in den Ballon, um die darin befindliche und an den Wänden anhängende Säure aufzulösen, wie man auch auf gleiche Weise den etwa im Retortenhalse befindlichen krystallinischen Anflug in die Flüssigkeit zu bringen bemüht seyn muß, die man in einen Scheidetrichter überleert, das Del sich gehörig absondern, dann das klare Fluidum in eine Flasche ablaufen, jenes aber zu dem im Glasgefäße befindlichen Antheile bringt, selben eine Quantität warmes Wasser zusetzt, alles längere Zeit fleißig umrührt, das Del wieder sich absondern läßt, das man darauf von der untern wässrigen Schichte durch denselben Scheidetrichter trennt, solches nöthigenfalls noch auf gleiche Weise behandelt, um alle anhängende Säure zu gewinnen, welche sämmtliche wässrige Auflösungen derselben man dann durch ein gut durchgenäßtes Filtrum von den noch obenauf schwimmenden Deltheilchen trennt, das Filtrat in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme bis zum Krystallisationspunkte abdampft, das Gefäß an einen kühlen Ort

gebracht, dem Anschießen der Säure überläßt, die von den abgesehten Krystallen abgessene Lauge aber, nachdem man die einzelnen Tropfen noch aufschwimmenden Oeles durch Stückchen Fließpapier auffaugte, weiter concentrirt; die sämmtlich erhaltenen, in einer kleinern Schale dem Trocknen überlassenen Krystalle dann in gut zu verschließenden Glasgefäßen aufbewahrt.

**Erklärung.** Wie in der 1. Abtheilung des Commentars, S. 128, angegeben, besteht der Bernstein nach Berzelius aus einer eigenthümlichen Säure, ätherischem Oel, zwei Harzen und einem besondern Stoff: Succin genannt; wird solcher einer höhern Temperatur ausgesetzt, so geht zuerst etwas essigsäurehaltiges Wasser, dann ein dünnes gelbliches Oel, weiters wenn das Harz ruhig fließt, die Säure in Form eines gräulichen Nebels, der sich theils im Halse der Retorte, den obern Wänden des Ballons krystallinisch ablagert, wie auch weiterhin von dem nun dunkler, ziemlich empyreumatisch werdenden Oele abgeschwemmt wird, und am Boden der Vorlage sich absondert, über, während im ganzen Verlaufe dieses Vorganges Kohlenwasserstoffgas entweicht, das mit einem Antheile des brenzlichen Oeles imprägnirt, einen unangenehmen Geruch besitz; unterbricht man in dem angegebenen Zeitpunkte, wenn nämlich die rückständige schwarzbraune harzige Masse sich wieder aufzu- blähen beginnt, die Operation, so liefert der Retorteninhalte — *Bernsteinocolophonium* genannt — wie gesagt, keine Säure mehr, sondern bei weiterer stärkerer Erhitzung nur ein gelbes, mehr dickliches und minder flüchtiges Oel, ein gelbes wachsartiges Sublimat — *Bernsteinampf* — und im Rückstande bleibt Kohle, welche sohin Produkte der durch die Hitze erfolgten Entmischung der obgedachten eigenthümlichen Substanz sind, wie auch das Gas, das saure Wasser und das Brenzöl durch Zersetzung der im Bernsteine vorhandenen Harze, wie selbst der Bernsteinsäure hervorgehen, da man nicht die ganze Quantität derselben erhält, welche in jenem vorhanden ist.

Von 1 Pfund p. m. Bernstein bekommt man bei 1 Loth Säure, 8 Loth und darüber Oel und etwa 5 Loth Bernsteinocolophonium, das aber fest an dem Boden der Retorte sitzt, und ohne solche zu zerbrechen nur dann herausgebracht werden kann, wenn man eine Quantität Terpentinöl eingießt, bis zur erfolg-

ten Auflösung unter fleißigem Umschütteln erwärmt, und den so gebildeten Firniß ausgießt.

Im 21. Bande der Annalen der Pharmacie, S. 111, ist ein besonderer Apparat zur Darstellung der Bernsteinensäure beschrieben und abgebildet; eben so in *Stieckel's* pharmaceutisch-chemischen Untersuchungen und Darstellungsmethoden, Artikel: *Acidum succinicum*, die, falls man solche in größeren Quantitäten darstellt, von Vortheil sind, weil man mit geringern Kosten die bezüglichen Pro- und Edukte erhält; sonst kommt noch zu bemerken, daß nach mehreren Angaben eine größere Ausbeute der in Rede stehenden Säure erhalten wird, wenn man, wie auch die Pharm. bavar. und hass. vorschreibt, den gepulverten Bernstein mit  $\frac{1}{10}$ , mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure benetzt, und damit unter fleißigem Umrühren bis zur Trockenheit erhitzt, und so gleichsam röstet; dann wie gewöhnlich (nach der Pharm. bavar. aus einer irdenen Retorte diese mit einer Vorlage und ein Kalkmilch enthaltendes Glasgefäß in Verbindung gesetzt) der Destillation unterwirft; die sich dabei entwickelnde schwefelige Säure wirkt einigermaßen störend auf die Operation.

Die meisten übrigen Pharmacopöen schreiben vor, die Bernsteinensäure, welche in Preußen und anderer Orts fabrikmäßig dargestellt, sohin in Handel gebracht wird, zu kaufen, selbe durch Auflösen in heißem destillirten Wasser, Filtriren der Solution allein, oder über  $\frac{1}{3}$  vom Gewichte jener, frisch durchgeglüheter und gepulverter, dann in das Filtrum gebrachter Kohle, Abdampfen des Fluidums und Ueberlassen der Krystallisation zu reinigen, und zum medicinischen Gebrauche vorrätzig zu halten.

Die künstliche Bernsteinensäure hat man jedoch mit den verschiedenartigsten Substanzen, wie Weinsäure, Weinstein, Klee-*s*alz, schwefelsaurem Kali, Salmiak, Alaun u. dgl. verfälscht gefunden, daher vor allem darauf zu sehen ist, ob sie dergleichen Stoffe beigemischt enthält, welche man theils daran erkennt, daß solche in höchstrectificirtem Weingeist nicht auflöslich, theils nicht flüchtig, sohin eine Quantität derselben in einer Porzellan-*s*chale oder auch einer Medicinflasche über einer Weingeistlampe rasch erhitzt, einen fixen Rückstand hinterläßt, der das nicht flüchtige beigemengte Salz ist. — Sonst ist noch zu bemerken, daß

die Bernstein säure, besonders mit Kohlenpulver behandelt, größtentheils vom anhängenden Oele befreit wird, das aber einen wesentlichen Antheil an der medicinischen Wirkung hat, daher die chemisch reine Säure eben so wie die gleiche Benzoesäure (S. 610) der medicinischen Anwendung in viel minderem Grade zusagt.

Die reine Bernstein säure besteht übrigens aus

4 Atomen Carbon,  
2 » Wasserstoff,  
3 » Sauerstoff,  
1 » Wasser, und ist demnach ein Hydrat, welche aber in nachstehend beschriebnem Zustande anhängendes Bernsteinöl enthält; bezüglich der reinen Bernstein säure sehe man Ehrman's pharmaceutische Chemie, 2. Bd., S. 1023, und populäre Chemie, 2. Bd., S. 295.

Das officinelle Präparat bildet bräunlichgelbe undeutlich ausgebildete, zusammengehäufte Prismen oder dergleichen Blättchen, die einen dem brenzlichen Bernsteinöle zukommenden Geruch und schwach sauren, etwas erwärmenden Geschmack besitzen, luftbeständig, in ungefähr 25 Theilen kaltem und 3 Theilen heißem Wasser, wie auch in Weingeist löslich sind; erhitzt schmelzen, dann einen weißen stechend riechenden Dampf entwickeln, der sich an kältere Körper krystallinisch ablagert, und daher unter Rücklassung von wenig kohligter Substanz flüchtig ist.

Die Proben der Reinheit ergeben sich aus dem Gesagten, insbesondere durch die gänzliche Auflösung in höchstrectificirtem Weingeiste, dann daß diese Auflösung abgedampft und der Rückstand in einem Kölbchen oder Medicinfläschchen erhitzt, sich bis auf einen geringen kohligen Rückstand sublimiren muß.

Daselbe wird theils für sich in der Auflösung, in Pulver, Pillenform &c. in mehreren Fällen mit Erfolg, insbesondere das flüssige bernsteinsäure Ammoniak, von welchem unter den Ammoniakverbindungen das Nähere vorkommt, verwendet.

## 16. Acidum sulfuricum depuratum.

Acidum sulfuricum rectificatum s. destillatum, Oleum vitrioli depuratum, Hydras acidi sulfurici purus, gereinigte Schwefelsäure, destillirtes Vitriolöl, reines Schwefelsäurehydrat.

Wie in der 1. Abtheilung des Commentars, S. 7, u. f. w. angegeben, wird das Schwefelsäurehydrat fabriksmäßig dargestellt, und dann als Nordhäuser, so wie als englisches Vitriolöl in Handel gebracht, welches letzteres nach der österreichischen Pharmacopöe allein zu pharmaceutischen Zwecken zu verwenden, jedoch behufs der Darstellung vieler chemischer Präparate vorgeschriebener Weise zu reinigen ist:

Concentrirte käufliche Schwefelsäure 2 Pfund, werde vorsichtig durch einen Trichter mit langer Röhre in eine Retorte mit der Vorsicht gebracht, daß deren Hals nicht beschmutzt werde, und destillire dann ohne die Fugen zu verkitten, nach angelegter geräumiger Vorlage bis zur Trockenheit. Die in der Vorlage befindliche Säure werde in eine Glasflasche, diese wohl vermachet, aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Das käufliche englische Vitriolöl enthält, wie obangegebenen Ortes S. 9 auseinandergesetzt, meist etwas schwefelsaures Blei, außerdem eine veränderliche Menge Salpeter- oder salpetrige Säure, zuweilen auch schwefelige Säure und andere oft zufällig hinzugekommene Beimengungen, endlich auch mehr Wasser als zur Bildung des Hydrates nothwendig; die aus der Aerarialfabrik zu Nußdorf nächst Wien erzeugte Waare ist frei von Arsenik, wohl aber können diese Beimengung andere Sorten derselben, das aus Böhmen in Handel gebrachte Vitriolöl insbesondere Selen enthalten, woraus es sich ergibt, daß solches nicht in diesem Zustande zu allen pharmaceutisch chemischen Zwecken anwendbar ist, von welchen Beimengungen es aber nur unter besondern, bei der Destillation zu beobachtenden Vorsichten frei erhalten werden kann, wie überhaupt solche mit mehreren Schwierigkeiten verknüpft ist, und zwar muß man vor Allem für eine gut gebaute un tubulirte Retorte von festem Natronglase sorgen, die keine birnförmige Form haben, sondern deren Wölbung schon aus der Mitte des Bauches ausgehen und deren Hals oben weit, wie auch lang seyn muß, damit der Ballon nicht so nahe an den Ofen zu stehen kommt; gut ist es, in die Retorte zuvor mehrere eckige Glassplitter, oder nach der Pharm. gallic. und hamb. einen mehrfach gebogenen Platindraht zu bringen, um das heftige Stoßen während dem Kochen der Säure zu mindern; weiters muß das Eintragen der letzteren —

von welcher aber nie mehr als 2, höchstens 3 Pfund in Arbeit zu nehmen ist — durch einen Horizontaltrichter, wie bei Darstellung der Salpetersäure (S. 653) angegeben, geschehen; die nur bis zu  $\frac{2}{3}$  ihres inneren Raumes angefüllte Retorte setze man dann in die Kapelle eines gutziehenden Ofens (welche mehr tief als weit seyn soll, damit nicht ein großer, daher nur etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll betragender Abstand zwischen der Seitenwand dieser und der Retorte bleibe, ansonst eine gleichförmige Erhitzung der Säure nicht leicht möglich), umgibt sie bis auf die Wölbung mit Sand, oder noch besser mit gemeiner Eisenfeile, wie man auch noch eine thönerne Kapelle umgekehrt darüber stürzt, so daß deren Ausschnitt in gerader Richtung mit dem Retortenhalse zu stehen kommt, was einestheils deswegen nothwendig, damit kein kalter Luftstrom die heiße Retorte treffe, andererseits damit die verdampfte Säure sich nicht im obern Theile der Retorte condensire und so wieder zurückfließe, sondern in den Hals übergehe und erst sich allda verdichte; weiters muß der Retortenhals möglichst abwärts geneigt, und der Ballon so angelegt werden, daß jener in die Mitte des letzteren reiche; zwischen den Retortenhals und der Mündung des Ballons wird ein Kautschukstreifen angebracht, um beide besser anliegend zu machen, wie man auch über die Fugen noch einen Streifen Papier mittelst Bindfaden befestigen kann, um das Einfallen von Staub u. zu verhindern. Von besonderem Vortheile erweist sich die Anlegung eines Spitzballons auf die eben angegebene Weise, an dessen abwärts reichende Abflußröhre man eine Flasche, wenn nöthig gleichfalls zuvor einen Streifen Kautschuk an jene umgeschlagen, anschiebt. — Sonst ist besonders im Sommer nöthig, den Ballon mit einer Vorrichtung zu umgeben, damit durch kaltes Wasser, oder besser mittelst Eis, die alsobaldige Condensation der Schwefelsäuredämpfe bewirkt werden könne.

So hergerichtet wird, und zwar anfangs gelindes Kohlenfeuer \*) angemacht, damit sich der Retorteninhalt gleichförmig erwärme, dann aber allmählig so weit gesteigert, daß solcher in gleichmäßigem schwachen Sieden sich befindet, welche Tem-

\*) Gut ist es das Feuer so zu regieren, daß nicht bloß der Boden der Kapelle, sondern auch die Seitenwände derselben gleichmäßig erhitzt werden.

peratur in dem Grade unterhalten wird, daß die verdampfte Säure nicht in langen Zwischenräumen abtropft. Sollte durch Versehen die Säure wegen schwächer gewordener Feuerung nicht mehr sieden, so muß diese mit Vorsicht verstärkt werden, damit jene nicht plötzlich in stürmisches Kochen geräth, so ein Spritzen verursacht, wodurch der Retortenhals verunreiniget und der Zweck der Operation vereitelt wird. — Wenn ungefähr 3 — 4 Loth Fluidum übergegangen sind, wird die Vorlage oder die an den Spitzballon angeschobene Flasche abgenommen und ein anderes gleiches, vollkommen trockenes, wie auch erwärmtes Glasgefäß angebracht; denn das erste Destillat ist nicht allein viel schwächer, sondern enthält auch Salpeter-, schwefelige, ja zuweilen selbst Salzsäure, daher solches zu beseitigen. Wenn nur ganz wenig Säure in der Retorte, läßt man das Feuer ausgehen und überleert den Inhalt der Vorlage in ganz trockene Flaschen, die mit genau passenden Glasstöpseln versehen und an einen dunklen Ort gebracht werden.

Hat man keinen zur Destillation des Vitriolsöles geeigneten Ofen, in welchem nämlich unverhältnißmäßige Quantitäten Brennmaterial erforderlich und die Operation selbst oft einige Tage hindurch dauert, ehe man damit zu Ende kommt, so läßt sich solche vortheilhaft nachstehender Weise vornehmen: Man nimmt zwei gleich große Oyster Schmelztiegel, deren Ränder man abschleift, so daß sie genau auf einander passen; an einer Seite höhlt man sie, und zwar den untern mehr als den obern, so weit aus, daß der Retortenhals eingelegt werden kann; die Retorte selbst wird in den untern Tiegel so eingesetzt, daß ein Zwischenraum von etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll, nach rückwärts selbst weniger Raum bleibt, den man mit Sand ausfüllt, welcher gleichfalls bis an die obere Wölbung derselben reichen muß; derselbe wird darauf in einen Windofen derart schief gestellt, daß er mit der ausgehöhlten Seite an die Wand des Ofens anliegt, während die Höhlung selbst über dessen Rand zu stehen kommt und der Retortenhals ziemlich abwärts geneigt werden kann; damit die Flamme letzteren nicht unmittelbar treffe, ist es nöthig, ein starkes Blech mit Lehm an dieser Seite zu befestigen, daß die Mündung des Ofens allda geschlossen ist; eben so wird der aufzusehende obere Tiegel mit Lehm am Rande bestrichen und die Fugen damit verkittet; so hergerichtet wird nun nach angelegter Vorlage die Feuerung, wie angegeben, begonnen und die Destillation bis zu Ende fortgeführt, welche auch viel leichter erfolgt, da hier die Seitenwände der Retorte mehr und gleichförmiger erwärmt werden, als in der Sandkapelle möglich, daher ein ununterbrochenes Sieden Statt finden, dann weil die sich abscheidenden

festen Theile nicht zu Boden sinken und durch das stoßweise Kochen in die Höhe geworfen werden, endlich weil an der obern Retortenwölbung keine Verdichtung des Dampfes erfolgen und Tropfen in die Retorte zurückfallen können.

Hat man keine andere als arsenikhältige Schwefelsäure zu Gebote, so läßt sich zweckgemäß das, von der Pharm. saxon. angegebene Verfahren in Anwendung bringen, nach welchem man auf 1 Pfund Vitriolöl 2 Drachmen Eisenorydhydrat (S. 142) nimmt, solches zuvor mit einer Quantität des eisern in einem Glasmörser zusammenreibt, dann der übrigen Säure zusetzt und durch Schütteln in allseitige Berührung bringt — darauf wie vorbeschrieben destillirt, wodurch die besagte Beimischung zurückgehalten, sohin ein von solcher freies Destillat erhalten wird.

Ist dagegen das Vitriolöl selenhaltig, so bleibt nichts anders übrig, um diese Beimischung abzuscheiden, als solches mit gleichen Theilen destillirtem Wasser zu verdünnen, die Flüssigkeit längere Zeit ruhig stehen zu lassen, bis sie vollkommen wasserhell geworden, diese von dem gebildeten rothen Bodensage behutsam abzugießen, in einer Porzellanschale bis auf das halbe Volumen wieder abzdampfen und dann erst die Destillation wie beschrieben vorzunehmen.

Hat man rauchendes Vitriolöl, so läßt man es in offenen Glasgefäßen so lange stehen, bis keine entweichenden Dämpfe mehr wahrzunehmen, und verfährt weiter, wie angegeben.

Enthält dagegen die käufliche englische Schwefelsäure Salpetersäure, welche wie am obangegebenen Orte S. 9 zu ermitteln ist, so wird nach Angabe der Pharm. gallic. solche mit etwas reinen Schwefelblumen zuvor genau angerührt, einige Zeit hindurch in einem Kolben gekocht, darauf dem Erkalten überlassen, und wenn sich der schwefelige Geruch verloren, die Rectification vorgenommen. Auch dadurch läßt sich dieselbe von Salpeter- und den übrigen vorbenannten Säuren, und selbst von dem größten Theile des schwefelsauren Bleioryds, welches vorzugsweise das Stoßen während der Destillation verursacht, befreien, wenn man solche mit 2 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, die verdünnte Säure längere Zeit ruhig stehen läßt, von dem gebildeten Niederschlage rein abgießt, und, wie früher an-

gegeben, durch Abdampfen das Wasser wieder entfernt, endlich das concentrirte Fluidum der Destillation unterwirft. — Nach Pelouze werden die im Vitriolöl vorhandenen Azotsauerstoffverbindungen vollständig zersetzt und abgeschieden, wenn man selbem vor der Destillation etwa  $\frac{1}{2}$  pCt. schwefelsaures Ammoniak zusetzt, wo bei Einwirkung der höhern Temperatur durch gegenseitige Reaction jener auf das Ammoniak Wasser gebildet und Stickstoff allein oder mit Stickstofforydul gemengt, entweicht.

Das gereinigte Schwefelsäurehydrat ist eine farblose, klare, ölarartige Flüssigkeit, die keinen Geruch, aber einen höchst sauern ägenden Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,840 besitzt; zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an, läßt sich mit Wasser unter großer Temperaturerhöhung mischen, siedet bei  $260,8^{\circ}$  R. und verflüchtigt sich dabei unter Verbreitung eines stark sauern, ägend wirkenden Dampfes ohne allen Rückstand. Durch Metalle und andere Stoffe erleidet sie, besonders unter Mitwirkung der höhern Temperatur, eine Zersetzung, wobei meist schwefelige Säure (S. 579) entwickelt wird.

Fehlerhaft erscheint dasselbe, wenn es gefärbt und nicht ganz klar ist, schwefelig riecht, nicht das gehörige spec. Gewicht zeigt, mit Wasser vermischt trübe wird und sich später ein Bodensatz ablagert, der, falls er roth, von Selen herrührt; weiters im verdünnten Zustande mit Ammoniak neutralisirt, sich ein Niederschlag absondert, der entweder von vorhandener Thonerde, Eisen- oder Bleioryd herrührt, und die Säure ist dann entweder gar nicht rectificirt, oder diese Operation unzuweckmäßig vorgenommen worden, in welchem Falle die Säure in einer Porzellanschale über der Weingeistlampe erhitzt, ein nicht flüchtiger salziger Rückstand hinterbleiben wird; die Gegenwart von Arsenik und anderer Metalle gibt sich zu erkennen, wenn man die nicht vollständig mit Ammoniak neutralisirte, mäßig verdünnte Säure mit Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit, dann eine andere Probe mit blausaurem Eisenkali und eine dritte mit Galläpfeltinctur versetzt, wo eine Trübung wie auch Niederschlag entstehen wird; die Gegenwart von Salpetersäure erkennt man, wenn man das Vitriolöl in eine concentrirte Auflösung des reinen schwefelsauren Eisenoryduls tropft und erwärmt, wo solche violett, oder roth

gefärbt wird; eben so darf, etwas Indigoauflösung zugesetzt und erwärmt, die Flüssigkeit keine gelbliche oder grünliche Farbe annehmen.

Die concentrirte Schwefelsäure wird medicinisch nur als Nchmittel zur Zerstörung schwammiger Exerescenzen oder mit Fett abgerieben als Salbe, außerdem nur im verdünnten Zustande, und zur Darstellung anderer Arzneimittel, wie der Hallers sauren Flüssigkeit, des L h e d e n'schen Wundwassers &c. gebraucht.

Vesagte verdünnte Schwefelsäure:

### Acidum sulfuricum dilutum,

Spiritus vitrioli, Vitriolgeist genannt, wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe durch langsames Eintragen von concentrirter Schwefelsäure 1 Unze, in destillirtem Wasser 6 Unzen, erhalten, welche Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,090 haben soll.

Um die Vermischung entsprechend vorzunehmen, bringt man die verhältnismäßige Menge destillirtes Wasser in ein Porzellan- oder Glasgefäß, und tropft das gereinigte Schwefelsäurehydrat unter gleichzeitigem Umrühren mit einem Glasstabe ein; wird die Mischung bedeutend heiß, so läßt man sie einige Zeit, bis sie abgekühlt ist, stehen, und fährt dann mit dem Eintragen der Säure weiter fort; setzt man das Gefäß in eine Schüssel kaltes Wasser enthaltend, so können größere Mengen, vorsichtig verfahren, vermischt werden, ehe es nöthig wird die Operation zu unterbrechen; hat die Darstellung der verdünnten Säure keine Eile, so kann man auch derart verfahren, daß man das gereinigte Vitriolöl zuerst in das Gefäß bringt, dann das destillirte Wasser behutsam an den Rand desselben abfließen läßt, so daß es über jenem eine besondere Schichte bildet, und nun alles längere Zeit ruhig stehen läßt, wo die Säure allmählig das Wasser ohne Temperaturerhöhung, Spritzen &c. aufnimmt und sich damit vermischt.

Die verdünnte Schwefelsäure bildet eine wasserhelle, klare, geruchlose Flüssigkeit, von obangegebenem spec. Gewichte, die stark sauer schmeckt, aber auf organische Stoffe keine solche zerstörende Wirkung als das Vitriolöl besitzt; mäßig erhitzt ent-

weicht nur Wasser, daher sie sich concentriren läßt, nur mit Steigerung der Temperatur verdampft auch Säure.

In Bezug der Reinheit muß dieselbe gleichfalls die obangezeigten Proben aushalten, insbesondere ist dieses nothwendig, wenn sie zum innerlichen Gebrauche oder zur Darstellung solcher Präparate verwendet wird, wo die fremden Stoffe in solche übergehen, wie dieses beim Schwefelniederschlag (S. 44), beim Goldschwefel (S. 349) u. d. Fall ist.

Die verdünnte Schwefelsäure wird mit schleimigen und andern Mitteln innerlich, wie auch zu Waschungen u. dgl. äußerlich angewendet.

Zu bemerken ist, daß die Pharm. boruss., bavar., saxon., hamb. u. m. a. 1 Theil der concentrirten Säure mit 5 Theilen Wasser mischen lassen, welche verdünnte Säure dann ein spec. Gewicht von 1,120 zeigt, folglich stärker ist, wogegen die Pharm. gallic. 1 Theil der erstern mit 9 Theilen, andere Vorschriften aber mit 8 Theilen Wasser mischen lassen.

Nach einigen Pharmacopöen, namentlich der Pharm. gallic. ist auch die flüssige (wasserhältige) schwefelige Säure,

#### Acidum sulfurosum liquidum,

officiell, welche ganz so, wie S. 579 beschrieben, dargestellt wird, nur daß man in die Woulfe'schen Flaschen statt kohlenfaurem Natron und Schwefel, destillirtes Wasser vorschlägt, und das entwickelte Gas von diesem unter sorgfältiger Abkühlung der Vorlagen bei nicht übereilter Destillation absorbiren läßt, dann die mit der Säure gesättigte Flüssigkeit in wohl zu verschließenden Flaschen aufbewahrt.

Die wässerige schwefelige Säure bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich stechendem Geruch und gleichem unangenehmen Geschmack, zeigt ein spec. Gewicht von 1,040, wirkt auf viele organische Stoffe bleichend, zieht an der Luft Sauerstoff an und geht allmählig in Schwefelsäure über, erhitzt entweicht das Gas vollständig.

Selbe wird hauptsächlich zu Bädern in mehreren Hautkrankheiten benützt, wozu jedoch auch das unterschwefeligsaurer Natron (S. 580) verwendbar.

### 17. Acidum tannicum.

Tanninum, Gerbstoff, Gerbsäure.

Diese in einer großen Anzahl vegetabilischer Produkte einen Bestandtheil ausmachende, und in neuer Zeit als Arzneimittel empfohlene Substanz wird nach Angabe der Pharm. hamb. n. n. a. nachstehender Weise dargestellt:

Gröblich gepulverte Galläpfel eine beliebige Menge, werden mit gewöhnlichem (wasserhältigen) Aether angefeuchtet in einen langen Glasrichter (statt welchem man auch einen Retortenhals, den man erübriget, wenn Retorten zu Grunde gehen, und solchen dann mit einer Sprengfohle möglichst gleich abschneidet, oder in den, im 7. Hefte des Neuesten aus der Pharmacie, S. 130, beschriebenen und allda Fig. VIII abgebildeten Deplacir-Apparat) gebracht — deren Abflußröhre locker mit Baumwolle verstopft und in den Hals einer gewöhnlichen, besser aber einer zweihalsigen Flasche reicht, deren zweite Mündung leicht mit einem Korkflössel und so auch die besagte Röhre verschlossen, der Richter aber mit einer Glasplatte bedeckt wird — und lose eingedrückt, so aber, daß noch ein Raum von 1 — 2 Zoll vom obern Rande abwärts leer bleibt, welchen man dann mit demselben Aether anfüllt, und wie oben angegeben, die obere Mündung zur Verhinderung des sonst leicht erfolgenden Verdampfens des Aethers verwahrt, solchen der Einwirkung auf das Galläpfelpulver überläßt, aber von Zeit zu Zeit den durchgegangenen Antheil in so lange ersetzt, bis man bemerkt, daß von den zwei in der Flasche sich sondernden Flüssigkeitsschichten die untere nicht merklich mehr zunimmt, wornach man das Fluidum vollends abtropfen läßt, den Apparat auseinander nimmt, das Galläpfelpulver in ein reines leinenes Seihetuch ausbeutelt und zwischen zinnernen Pressplatten gut auspreßt; das so erhaltene Fluidum dem Inhalte der Flasche zusetzt, alles einige Male unter einander schüttelt, wieder ruhig absetzen läßt, darauf beide Flüssigkeitsschichten mittelst eines Scheidetrichters von einander trennt und die untere schwerere, fast syrupartige in eine Flasche ablaufen läßt, worin man sie mit einer angemessenen Menge aufgegossenem und dann wieder abgefonderten Aether schüttelt, darauf in eine Porzellan-

schale gebracht, an einem mäßig warmen Orte dem freiwilligen Verdunsten des beigemengten Aethers und Wassers überläßt, und die zurückbleibende trockne Substanz in Glasgefäßen aufbewahrt.

Wie S. 628 angeführt, macht die Gerbsäure einen Hauptbestandtheil der Galläpfel aus, nebst welcher aber noch Gallussäure, Extraktivstoff, Zucker und Salze vorhanden sind, die bei Behandlung derselben mit Wasser und Weingeist sich zugleich mit jener auflösen und eine nachfolgende Abscheidung sehr umständlich machen, weshalb das von Pelouze angegebene Verfahren sich sehr entsprechend erweist, das sich darauf gründet, daß wenn Galläpfelpulver mit wasserhaltigem Aether auf die beschriebene Weise behandelt wird, der Gerbestoff sich vorzugsweise des Wassers bemächtigt, und eine concentrirte Solution desselben liefert, während die übrigen Stoffe theils im Aether löslich, die obere Schichte des in der Flasche angesammelten Fluidums bilden, theils vom selben nicht aufgelöst im Trichter bleiben; wenn daher die untere schwerere Schichte noch einige Male mit demselben Aether geschüttelt wird, so entzieht solcher jener vollends alle noch anhängende Gallussäure, so daß nur eine wässrige Solution des Gerbstoffes mit beigemengtem Aether erhalten wird, die, wie angegeben, an einen warmen Ort gebracht, durch Verdampfen das Wasser so wie den Aether verliert und reinen Gerbestoff hinterläßt, der gehörig verfahren 35 — 40 pEt. von den angewendeten, entsprechend beschaffenen Galläpfeln beträgt.

Das obere ätherische Fluidum, so wie der zum Waschen jener verwendete Aether kann einer Destillation unterworfen werden, um den Aether wieder zu gewinnen, während unreine Gallussäure im Rückstande bleibt, die wie S. 629 angegeben behandelt und weiter anwendbar gemacht werden kann.

Die Gerbsäure besteht aus 18 Atomen Carbon,  
5 » Wasserstoff,  
9 » Sauerstoff,  
1 » Wasser, und ist demnach ein Hydrat; sonst hängt dem Präparate noch eine geringe Menge Aether an, von dem es nur durch Auflösen in wenig Wasser und Abdampfen mit Hilfe der Luftpumpe befreit werden kann.

Dieselbe bildet eine gelbliche trockene, mehr oder weniger poröse, geruchlose Masse, die aber einen stark zusammenziehenden, aber keineswegs bitteren Geschmack besitzt, an trockener Luft unverändert bleibt, an feuchter sich aber hygroskopisch erweiset, ist in Wasser leicht löslich, die Solution wird der Luft ausgesetzt trübe, weil sie, wie S. 629 angegeben, unter Sauerstoffabsorption und Entwicklung von Kohlensäure in Gallussäure übergeht, die sich als eine graugelbliche krystallinische Kruste an den Boden und Seitenwänden des Gefäßes ablagert; in Weingeist ist sie gleichfalls löslich, wie auch in wasserfreiem Aether; ist aber solcher wasserhältig, so entzieht die Säure das Wasser und scheidet sich mit selbem ab; erhitzt wird sie zerlegt und liefert, je nach der Temperatur, welcher sie ausgesetzt worden, Brenzgallus- oder Melangallussäure, Kohlensäure, Wasser &c.

Das Tannin hat man als ein vorzügliches Adstringens mehrfach, nämlich in Form einer Mirtur, Gurgelwasser, Einsprizung, Salbe, Pillen &c. in Anwendung gebracht, eben so zur Ermittlung und Abscheidung vieler alkaloidischer Stoffe in gerichtlichen Fällen empfohlen; man sehe das 6. Heft des Neuesten, S. 114 u. f. w.

### 18. Acidum tartaricum.

Acidum tartaricum, Sal essentielle tartari, Weinsäure, Weinstein säure, essentielles Weinsäure salz.

Diese einen Bestandtheil des Weinstein, so wie vieler saurer Früchte und anderer Pflanzentheile ausmachende Säure ist nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe nachstehender Weise zu bereiten:

Reine gepulverte Kreide 2 Pfund, werde mit Brunnenwasser 16 Pfund in einem zinnernen oder silbernen Kessel zum Kochen gebracht, und hierzu:

Gereinigter Weinstein 7 Pfund, oder so viel zur Neutralisation erforderlich zugesetzt, das Gefäß sodann vom Feuer entfernt, eine Stunde lang ruhig stehen gelassen, darauf die über dem gebildeten weinsäuren Kalke befindliche Flüssigkeit behutsam abgesehen, jener einige Male mit kaltem Wasser abgewaschen, nun mit einer Mischung aus:

concentrirter Schwefelsäure 2 Pfund, Wasser 16 Pfund übergossen und unter öfterem Umrühren mit einer hölzernen Spatel 24 Stunden hindurch digerirt. Die saure Flüssigkeit werde ab-, auf den Rückstand die nöthige Menge Wasser aufgegossen, umgerührt, dann durch Auspressen zwischen hölzernen Pressplatten abgefondert, was so oft wiederholt wird, bis das zuletzt aufgegossene Wasser nicht mehr sauer wird; sämtliche erhaltenen, zusammengemischten und filtrirten sauren Fluida werden in einem zinnernen oder silbernen Gefäße bis auf ungefähr 6 Pfund Flüssigkeit abgedampft, nach dem Erkalten neuerdings filtrirt und weiters concentrirt, damit die Säure in Krystalle anschieße, welche und so auch die durch weiters Verdunsten der Lauge erhaltenen Krystalle man durch neues Auflösen, Abdampfen und Krystallisiren reiniget, endlich aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Die Kreide, welche man zu dieser Operation verwendet, muß rein, insbesondere frei von Thonerde und Eisen seyn, da diese Beimengungen an die Weinsäure übergehen, eben so ist reines und daher nöthigenfalls selbst destillirtes Wasser anzuwenden, sonst ist nachstehender Weise zu verfahren:

In einem zinnernen oder gut verzinnnten kupfernen, geräumigen Kessel wird das Wasser, dem die wohl gereinigte Kreide zugesetzt worden, bis zum Sieden erhitzt, nun unter häufigem Umrühren mit einer hölzernen Spatel der gleichfalls reine gepulverte Weinstein, bis kein Aufbrausen mehr wahrzunehmen, eingetragen, wenn solches der Fall, überleert man alles in ein Steingutgefäß und läßt es darin erkalten, wornach man das Fluidum klar abgießt, auf den Rückstand eine verhältnismäßige Quantität warmes Wasser aufgießt, solches mit jenem durch Umrühren in allseitige Berührung bringt, wieder sedimentiren läßt, und so das Ausfließen des Niederschlages noch einige Male mit immer verminderter Wassermenge vornimmt, darauf solchen auf ein dichtes, leinenes, auf ein Tenakel ausgespanntes Tuch bringt, die Flüssigkeit vollkommen abtropfen läßt, und falls sie noch merklich salzig schmeckt, noch vollständig mit in kleinen Quantitäten aufgegossenem Wasser vollends auslaugt; wenn solches der Fall und nichts mehr abtropft, wird die auf dem Seihetuch befindliche noch feuchte Masse mittelst eines Silberlöffels in ein

Präparatenfunde.

zylindrisches Glas- oder auch festes Steingutgefäß gegeben, mit 6 Pfund reinem Wasser angerührt, und hierzu die Mischung von 2 Pfund gereinigter (arsenikfreier) concentrirter Schwefelsäure, dann 10 Pfund destillirtem Wasser, durch anhaltendes Umrühren mit einer reinen hölzernen Spatel oder einem Glasstabe in allseitige Verührung gebracht und, das Gefäß geeigneter Weise einer Temperatur von 40 — 50° R. ausgesetzt, die Einwirkung der Säure auf den Niederschlag unterstützt, welche unter diesen Umständen binnen 36 oder 48 Stunden beendet ist, wornach man den gebildeten Gips sich ablagern läßt, die über demselben befindliche saure Flüssigkeit behutsam möglichst klar abgießt, jenen aber auf die obangegebene Weise einige Male auslaugt und zuletzt auch auf ein ausgespanntes, mit weißem Druckpapier belegtes Seihtuch bringt, und wenn nichts mehr abtropft, solches zusammengeschlagen, den Inhalt zwischen hölzernen Preßplatten oder in einer zinnernen Presse auspreßt, und so alle in den Zwischenräumen der kalkigen Masse befindliche saure Flüssigkeit absondert.

Das Abdampfen der weinsäurehaltigen Fluida nimmt man am besten in Porzellanschalen im Wasserbade vor und zwar werden die schwächern Auslaugflüssigkeiten zuerst concentrirt, dann die mehr sauern Antheile nach und nach zugesetzt; sind solche bis zu dem vorgeschriebenen Punkte abgedampft worden, so läßt man die Schale mit einer Glasplatte bedeckt, 24 Stunden ruhig an einem kühlen Orte stehen, wo sich der aufgelöst gewesene Gips größtentheils ablagert, von dem die Flüssigkeit abfiltrirt und in einer gleichen Schale, aber nun bei mäßiger Wärme bis zur Bildung eines Krystallhäutchens concentrirt, und darauf das Gefäß an einen ruhigen Ort gebracht, der Krystallisation überläßt; wenn nichts mehr anschießt, wird die Lauge abgegossen, wie früher concentrirt, und so weiter auf gleiche Weise behandelt; der letzte nicht mehr krystallisirbare Antheil aber beseitiget.

Das Umkrystallisiren der Säure nimmt man derart vor, daß man solche in einen Kolben bringt, mit dem vierfachen Gewichte destillirten Wassers übergießt, den Kolben in Wasser stellt, erhitzt, die durch Umschütteln u. bewirkte Solution also gleich filtrirt, in ein Glas- oder Porzellangefäß sammelt und darin dem langsamen Verdunsten, solches an einen warmen Ort gestellt, jedoch vor Staub geschützt, überläßt u. s. w.; die

auf weißes Papier ausgebreiteten und getrockneten Krystalle werden in Glasflaschen aufbewahrt.

Sollten die zuletzt erhaltenen Krystalle nicht ganz farbenlos seyn, so müssen sie in 10 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst, mit reinem gut ausgelaugten gröblichem Kohlenpulver eine Zeit lang gekocht, die Flüssigkeit filtrirt, concentrirt und wieder zum Krystallisiren gebracht werden.

Erklärung. Der Weinstein ist, wie S. 502 angeführt, ein Salz, das aus 1 Atom Kali und 2 Verhältnissen der in Niede stehenden Säure besteht; wird solcher mit kohlensaurem Kalk zusammengebracht, so entzieht letzterer unter Ausscheidung von Kohlenensäure ein Aequivalent Säure, wodurch einerseits wein- saurer Kalk, der sich als unlöslich abscheidet, andererseits da das Kali an das andere Atom Weinsäure gebunden bleibt, wein- saures Kali gebildet wird, das im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, und durch Abgießen der Flüssigkeit, so wie Auswaschen der unlöslichen Verbindung vollends abgeschieden wird. Dige- rirt man weiters den erhaltenen weinsauren Kalk mit durch Was- ser verdünnter Schwefelsäure, so bemächtigt sich diese wegen näherer Affinität des Kalkes und macht die Weinsäure frei, die an das Wasser übergeht; da jedoch der entstandene Gips in der sauren Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist, so wird solcher im Verhältnisse, als das Wasser verdampft, wieder abgeschieden, der sich an die Wände des Gefäßes ablagert, und die Filtration vor dem Krystallisiren der Lauge, so wie die neuerliche Auflösung der Krystalle in wenig Wasser und das weitere angegebene Ver- fahren nothwendig macht.

2 Pfund = 48 Loth ganz reiner kohlen-saurer Kalk vermag 153 Loth eben so beschaffenen Weinstein derart zu zerlegen, daß hieraus nahe 94 Loth weinsaures Kali entstehen, während der gebildete weinsaure Kalk 47 Loth reines Schwefelsäurehydrat brauchen würde, um bei 61 Loth krystallisirte Weinsäure zu lie- fern; in der Wirklichkeit erhält man jedoch meist 52 — 55 Loth, weil theils die Ingredienzien nicht chemisch rein, die Zersetzung des weinsauren Kalkes nicht immer ganz vollständig erfolgt, die Schwefelsäure meist etwas mehr Wasser enthält, als zur Bil- dung des Hydrats nothwendig, endlich weil einiger Verlust nicht zu vermeiden, besonders da die letzte Mutterlauge, wenn an-

ders solche nicht sämmtlich krystallinisch gesetzt, zu beseitigen ist; demnach der angegebenen Ausbeute möglichst gleich zu kommen, ist es nöthig, nebst entsprechend beschaffenen Materialien die Zersetzung des gebildeten weinsauren Kalkes mittelst Schwefelsäure durch fleißiges Umrühren und längere Digestion bei der angegebenen Temperatur zu unterstützen, ansonst ein verhältnißmäßiger Antheil des Kalktartrats unzersezt bleibt, die Flüssigkeit dann überschüssige Schwefelsäure enthält, und, wenn solche concentrirt wird, sich gelblich färbt, indem letztere unter diesen Umständen auf die Weinsäure entmischend einwirkt, wodurch auch schwefelige Säure gebildet wird; ein kleiner Ueberschuß von Schwefelsäure ist jedoch wieder in der Art von Nutzen, weil sonst ein Antheil des Kalktartrats (als saures Salz) in dem Fluidum aufgelöst enthalten ist, das zuletzt viel unkrystallisirbare Lauge liefert; sonst kommt noch zu bemerken, daß die verdünnte Lauge besonders in der Wärme leicht entmischt, und Essigsäure gebildet wird, weshalb solche zuerst abzudampfen die Nothwendigkeit sich ergibt, eben so daß solche nicht bei einer den Siedepunkt des Wassers übersteigenden Temperatur, um eine Zersetzung der Säure hintanzuhalten, abgedampft werden darf.

Unbelangend die weinsaures Kali enthaltende Flüssigkeit, so kann selbe abgedampft, und durch Glühen auf kohlensaures Kali (S. 470) oder nach Angabe der Pharm. boruss., hamb., gall., hann. u. m. a. derart auf Weinsäure benützt werden, daß man solcher so lange aufgelösten salzsauren Kalk zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, wo durch Austausch der Bestandtheile weinsaurer Kalk, dann salzsaures Kali das aufgelöst bleibt, gebildet wird, welches ersteres natürlich bei sonst entsprechendem Verfahren genau so viel beträgt, als durch Zusammenbringen von kohlensaurem Kalk und Weinstein hervorgeht, daher falls man das dabei entstehende weinsaure Kali auf diese Weise zu benützen beabsichtigt, man alsogleich, nachdem das Zusetzen des Weinstains beendet ist, alles in ein Steingutgefäß überleert, und wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, selber den aufgelösten salzsauren Kalk unter fleißigem Umrühren zusetzt, als noch eine Trübung erfolgt, den gebildeten Niederschlag ablagern läßt, und solchen weiter, wie früher angegeben, behandelt, nur

daß man zur Zerfetzung doppelt so viel Schwefelsäurehydrat nehmen muß, als zum einfachen Verhältnisse nothwendig ist.

Löset man eben so viel gereinigte Kreide, als man mit dem Weinstein zusammenbringt, in starken Kunsteßig (S. 591) auf und setzt die so gebildete Auflösung des essigsauren Kalkes der auf beschriebnem Wege erhaltenen weinsauren Kaliflüssigkeit zu, so entsteht gleichfalls eine der frühern entstandenen gleiche Menge weinsaurer Kalk, während das darüber befindliche Fluidum nun essigsaures Kali enthält, daher von jenem abgetrennt und abgedampft entweder auf kohlensaures Kali (S. 470) oder auf Essigsäure (S. 595) benützt werden kann.

Die übrigen Pharmacopöen kommen mit der früher erläuterten Vorschrift der Hauptsache nach überein, und weichen nur in einigen Punkten ab, so läßt die Pharm. bavar., hamb. u. m. a. den Weinstein mit 10 Theilen Wasser kochen, und diesem die gepulverte Kreide zusehen; die Pharm. boruss. läßt statt Kreide gut gereinigte Austerschalen nehmen, die, wenn keine reine Kreide zu haben, auch solcher vorzuziehen ist, endlich den gebildeten weinsauren Kalk trocknen und 16 Theile desselben mit 7 Theilen Vitriolöl, solches zuvor gehörig verdünnt, wie angegeben behandeln. — Sonst läßt sich das weinsaure Kali noch dergestalt benützen, daß man den bei Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kalktartrat entstehenden Gips, nachdem er gehörig ausgelaugt worden, mit der Auflösung des ersteren in einen zinnernen Kessel zusammenbringt, und unter häufigem Umrühren mit einer hölzernen Spatel so lange kocht, bis die gegenseitige Zerfetzung, wobei nämlich durch Austausch der Bestandtheile unlöslicher weinsaurer Kalk, dann auflösliches schwefelsaures Kali gebildet wird, erfolgt ist, daher eine Probe der klaren Flüssigkeit mit einer Säure versetzt keinen Weinstein (S. 503) mehr absetzt, die Lauge dann nach dem Sedimentiren abgießt, das Kalktartrat auswäscht und mit verdünnter Schwefelsäure zerfetzt, wozu, wenn sonst kein wesentlicher Fehler vorgegangen, eben so viel als zur Zerlegung des ersten Antheils nöthig wird.

Die Weinsäure wird auch fabrikmäßig dargestellt und in Handel gebracht, die aber nicht selten bedeutend schwefelsäurehaltig ist, daher auf Papier gelegt solches nach einiger Zeit feucht wird, außerdem wegen des zur Zerfetzung angewendeten unreinen Vitriolöses, dann Abdampfen in metallenen Gefäßen andere fremde schädliche Beimengungen enthält.

Die Weinsäure besteht aus 4 Atomen Carbon, 2 Atomen Wasserstoff und 5 Atomen Sauerstoff + 1 Atom Wasser; bezüglich ihrer theoretischen Zusammensetzung sehe man *Annal. de Chim. et de Phys.*, 1842, Juill., S. 392.

Dieselbe bildet ungefärbte, durchsichtige, glasglänzende, zugespitzte, sechsseitige Prismen oder dergleichen Tafeln, deren Flächen ungleich groß und schräg zugeschärft sind; sie ist geruchlos, besitzt aber einen stark sauern Geschmack, ist luftbeständig, in 2 Theilen kaltem und weniger als gleichem Gewichte heißem Wasser, wie auch in Weingeist löslich; erhitzt schmilzt sie, verliert allmählig ihr Hydratwasser und geht zuletzt in wasserfreie Weinsäure über, zwischen welcher letzteren und dem Weinsäurehydrat aber zwei eigene Zwischenstufen unterschieden und mit besonderen Namen belegt werden, worüber das Nähere in *Ch. mann's populären Chemie*, 2. Bd., S. 343 u. s. w., so wie bezüglich der im französischen Weinsteine gleichzeitig vorkommenden Modification: *Parawein* oder *Traubensäure* genannt, zu entnehmen ist. — Stärker erhitzt bläht sie sich auf, stoßt einen säuerlich stechenden Dampf aus, und liefert, einer trockenen Destillation unterworfen, gasförmige so wie flüssige Produkte, während auch Kohle im Rückstande bleibt; nicht minder erleidet sie durch Schwefel- und Salpetersäure eine Zersetzung.

Fehlerhaft ist solche, wenn sie gefärbt erscheint, an der Luft feucht wird, sich in Weingeist nicht vollkommen auflöst, die wässerige Solution mit Ammoniak neutralisirt ein Kalksalz absetzt, oder mit salzsaurem Barit Schwefelsäure, so wie durch flüssige Hydrothionsäure einen Metallgehalt zu erkennen gibt.

Die Weinsäure wird nebst doppelt kohlensaurem Natron oder dem gleichen Kalisalze in Form der Brausepulver, so wie selbst 1 Theil derselben mit 4 — 7 Theilen Zucker und einigen Tropfen Citronenöl als künstliches Limonadepulver, sonst auch als Zusatz zu schleimigen und anderen Mitteln als säuerliches Getränke zc. angewendet.

### 19. Acidum pyrotartaricum.

Liquor pyro-tartaricus, Spiritus tartari, brenzliche Weinsteinflüssigkeit, Brenzweinsäureflüssigkeit, Weinsteinspiritus.

Dieses von ältern Aerzten gebrauchte und nach mehreren Pharmacopöen, darunter auch die Pharm. horuss. officinelle Präparat ist nach Angabe der letzteren nachstehender Weise darzustellen: Roher Weinstein eine beliebige Menge, werde in einer damit zur Hälfte angefüllten Retorte nach angelegter geräumigen Vorlage, die mit einer Röhre, durch welche das sich entwickelnde Gas austreten kann, einer allmählig verstärkten Hitze ausgesetzt, als noch etwas übergeht; die in der Vorlage erhaltene Flüssigkeit werde durch wiederholte Filtration von dem oben aufschwimmenden Oele getrennt, dann in Glasflaschen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Am besten eignet sich zu dieser Operation eine feingutene Retorte, die man mit dem gröblich zerstoßenen Weinstein über die Hälfte (bis  $\frac{2}{3}$ ) anfüllt, selbe in einen Ring im Windofen befestiget, mit selber, nöthigenfalls durch einen abgesprengten Retortenhals verlängert, einen Ballon, dann mit diesem durch eine ungleichschenkelige Röhre eine zweihalsige Flasche in Verbindung setzt, welch letztere etwas Wasser enthält, in das der längere Schenkel der Verbindungsröhre eingesenkt wird; falls man die Operation in einem abgesonderten Lokale vornimmt, so läßt man den zweiten Hals der Flasche offen, sonst aber ist es nothwendig, das in reichlicher Menge sich entwickelnde übelriechende Gas wie S. 675 angegeben aufzufangen, oder durch eine Röhre außerhalb dem Laboratorium zu leiten; nachdem die Fugen zwischen Retorte, dem Vorstoß und Ballon mit dem S. 28, die übrigen aber mit dem gewöhnlichen Kitte (S. 602) vermachet worden, wird anfangs schwaches, dann allmählig verstärktes Feuer gegeben, bis im Ballon, der nun abzukühlen ist, weiße Dämpfe wahrnehmbar sind, wo man nun die Operation in gleichem Grade fortsetzt, als noch Tropfen in der Vorlage sich condensiren; wenn dieses nicht mehr der Fall, läßt man das Feuer ausgehen und trennt die im Ballon befindliche Flüssigkeit von dem auf solchem schwimmenden braunschwarzen Oele mittelst des Scheidetrichters und Filtriren durch nasses Fließpapier, wie S. 675 angegeben, welche dann aufbewahrt wird.

Alle zu diesem Zwecke gebrauchten Apparate müssen, wie S. 603 angegeben, gereiniget werden.

Erklärung. Der rohe Weinstein besteht aus saurem

weinsauren Kali, Kalktartrat, extractiven und anderen, je nach Beschaffenheit der Weine, woraus er sich abgeseht hat, besondern Beimischungen; wird solcher einer höhern Temperatur ausgesetzt, so erleidet sowohl die Weinsäure als auch die andern organischen Produkte eine Zersetzung, indem sich deren Bestandtheile in abweichenden Verhältnissen vereinigen, und Wasser, Essigsäure, Brenzweinsäure, Brenzöl, dann Kohlenensäure und Kohlenwasserstoffgas sich bilden, welche gasförmige Stoffe, jedoch erstere zum Theil mitführend, und deswegen unangenehm riechend entweichen, während die andern in der Vorlage und zum Theil auch in der Flasche, indem die Gase durch das Wasser hindurchstreichen müssen, sich condensiren. Im Rückstande bleibt kohlensaures Kali mit Kohle gemengt, daher solcher, wie S. 468 angegeben, auf Kalicarbonat benützt werden kann.

Die Quantität der sich bildenden obgenannten Produkte hängt von dem einwirkenden Hitzegrade ab; beträgt solcher etwa + 200° R., so bildet sich viel Brenzweinsäure und Kohlenensäure, aber fast kein Kohlenwasserstoffgas, wie auch weniger Kohle im Rückstande vorzufinden; je höher solche gesteigert wird, um so geringer wird die Brenzweinsäure, dagegen die Essigsäure wie auch Kohlenwasserstoffgas mehr austritt und viel Kohle zurückbleibt, da weniger Brenzöl entstehen kann.

Der sogenannte Weinsteingeist besteht diesem zu Folge aus nicht immer gleicher Quantität in Wasser aufgelöster Brenzweinsäure, Essigsäure nebst Brenzöle und bildet eine braungelbe, später gelbbraunwerdende Flüssigkeit, die einen brenzlichen Geruch und gleichen, nebstbei stechend sauren Geschmack besitzt, wie auch sauer reagirt; vorsichtig abgedampft scheidet sich die Brenzweinsäure in kleinen Krystallgruppen ab, während Wasser, Essigsäure und der größte Theil des Brenzöles verflüchtigt worden; jedoch stärker erhitzt entweicht auch erstere, so daß nur ein ganz geringer Rückstand bleibt.

Die Brenzweinsteinflüssigkeit wird hauptsächlich in Form der

### Mixtura pyro-tartarica,

Mixtura simplex s. diatrion, Aqua s. Spiritus de tribus angewendet, welche nach Angabe mehrerer Pharmacopöen erhalten wird, indem man

brenzliche Weinsteinflüssigkeit 8 Unzen,  
zusammengesetzten Angelikageist 12 Unzen,  
gereinigte Schwefelsäure 1 Unze, zusam-  
menmischt, welche bräunliche Flüssigkeit als ein starkes Diapho-  
reticum bei rheumatisch-katarrhalischen Leiden einiger Orts noch  
im Gebrauche steht, und zu 20 — 30 Tropfen in warmen Thee  
gegeben wird.

## 20. Acidum valerianicum.

Valdriansäure, Valeriansäure.

Diese aus dem Baldrianöle unter Einfluß der Luft und  
Alkalien, so auch aus dem Kartoffelsußelöle (man sehe populäre  
Chemie, 2. Bd., S. 460) sich bildende, daher auch im älter  
gewordenen Baldrianwasser, so wie im Extrakte vorhandene  
Säure ist in neuester Zeit medicinisch wichtig geworden, daher  
hier in Betracht kommt.

Selbe wird erhalten, wenn man, zu einem gröblichen Pul-  
ver zerstoßene Baldrianwurzel, am besten die Fasern derselben,  
in einem irdenen Gefäße mit 8 Theilen reinem (kalkfreien) Wasser  
übergießt, dem man zweckgemäß früher auf jedes Pfund jener  
 $\frac{1}{2}$  Loth Schwefelsäurehydrat zugesetzt hat, bedeckt das Gefäß  
leicht und läßt es 24 Stunden hindurch an einem warmen Orte  
unter öfterem Umrühren stehen, seihet darauf die Flüssigkeit ab,  
preßt den Rückstand gut aus, und unterwirft das Fluidum ent-  
weder aus einer zinnernen reinen Besiße oder geräumigen Glas-  
retorte unter gehöriger Abkühlung der übergehenden Dämpfe  
einer Destillation, die so lange fortgesetzt wird, als das über-  
gehende Wasser noch merklich sauer reagirt; das so erhaltene  
Destillat wird sodann in eine Flasche gebracht, reines kohlen-  
saureres Natron in kleinen Quantitäten hinzugethan, durch Schüt-  
teln die Neutralisation bewirkt, und wenn solche erfolgt ist, die  
Solution des so gebildeten baldriansauren Natrons zuletzt bei  
gelinder Wärme zur Trockenheit abgedampft, das erhaltene  
Salz in einem Cylinderglase mit Schwefelsäure, die früher mit  
dem doppelten Gewichte destillirten Wassers verdünnt worden,  
in geringen Ueberschuß versetzt, dann Alles in einer kleinen  
Retorte einer Destillation unterworfen, wo zuerst wässerige dann  
reine Baldriansäure in Form eines Oeles übergeht, welche durch

Rectification noch reiner, der wässrige Antheil aber gelegentlich benützt werden kann. — Man bekommt, je nach Beschaffenheit der Baldrianwurzel, von 1 Pfund derselben 4 — 5 Gran reine Säure.

Die Baldriansäure als Hydrat bildet, wie gesagt, eine farbenlose ölige, agile Flüssigkeit, von eigenthümlich durchdringendem, der Wurzel gleichkommenden Geruch und scharfen, stark sauren Geschmack, besitzt ein spec. Gewicht von 0,940, ist in 30 Theilen kaltem Wasser, leichter in Alkohol löslich; sonst flüchtig und mit Basen Salze liefernd.

Die Baldriansäure wird, außer als destillirtes Baldrianwasser, für sich nicht, wohl aber nachfolgend beschriebene Salze medicinisch angewendet, und zwar:

a) *Zincum valerianicum*,

baldriansaures Zinkoxyd.

Selbes wird erhalten, wenn man das aus dem baldriansauren Natron mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Destillat mit reinem frisch gefällten (gehörig ausgesüßten) kohlensauren Zinkoxyd, S. 392) derart zusammenbringt, daß man letzteres ersterem, in einer geräumigen Glasflasche befindlich, zusetzt, durch Schütteln so wie mäßige Erwärmung dessen Auflösung begünstiget, und wenn sich von demselben nichts mehr aussetzt, die Flüssigkeit alsogleich filtrirt, den auf dem Filtrum befindlichen Rückstand, der, wenn nicht genug Wasser vorhanden war, baldriansaures Zinkoxyd enthält, mit warmen Wasser aussüßt, das Fluidum in einer Porzellanschale bei gelinder, 40° R. nicht erreichender Wärme abdampft, und das Salz wohl verschlossen aufbewahrt.

Das erhaltene Salz bildet weiße, perlmutterglänzende, biegsame, fettig anzufühlende Blättchen (schnell abgedampft erhält man ein weißes, an die Schale fest anhängendes Pulver), von schwach eigenthümlichem Geruch und gleichem metallischen Geschmack, braucht 50 Theile kaltes, 40 Theile heißes Wasser, dann 16 Theile kochenden Alkohol zur Auflösung; erhitzt schmelze dieses Salz, und wird dann, so wie durch mehrere Säuren zersezt.

Nach Devay ist dieses Salz ein vorzügliches Nervinum

und Antispasmodicum in Gaben von  $\frac{1}{2}$  — 1 Gran täglich als Pulver mit Zucker, in Pillenform oder in der Auflösung mit Syrup versetzt angewendet.

### b) Chininum valerianicum,

aldriansaures Chinin.

Dasselbe wird erhalten, wenn man reines Chinin in höchst-rectificirtem Weingeiste bis zur Sättigung auflöst, diese Solution mit wässeriger Baldriansäure in geringem Ueberschusse versetzt, die Flüssigkeit dann dem freiwilligen Verdunsten überläßt und die erhaltenen Krystalle wohl verschlossen, aufbewahrt.

Dieses Salz bildet gruppirte Oktaeder mit ungleichen Flächen, riecht nach Baldriansäure, schmeckt bitter, ist in Wasser wenig, leichter in Weingeist, in Aether fast gar nicht löslich; erhitzt schmilzt es, verliert 1 Atom Krystallwasser und wird dann zersezt.

Es wurde als besonders wirksames Fiebermittel und gegen Neuralgien in Pillenform oder mit Gummiwasser abgerieben in kleineren Gaben als das schwefelsaure Chinin, so wie mit 60 Theilen Olivenöl äußerlich anzuwenden empfohlen. Journ. de Pharm. 1844, Oct. p. 310 und Nov. p. 382.

## II. Basische Stoffe.

### Ammonium.

Das Ammoniak (Ammoniacum) ist die Verbindung von 1 Atom Stickstoff und 3 Atomen Wasserstoff, kann aber durch unmittelbares Zusammenbringen der Bestandtheile nicht gebildet werden, die sich jedoch vereinigen, wenn sie aus anderen Verbindungen frei werdend, zusammenkommen, wie dieses bei Zersezung mehrerer Cyanverbindungen (S. 519), bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, und bei mehreren chemischen Vorgängen (S. 135 und 666) der Fall ist.

Durch die Kunst aus seinen salzigen Verbindungen abgesehen, bildet es ein farbenloses, nicht permanent elastisches Gas, von durchdringendem Geruch, laugenhaftem Geschmack und alkalischer Reaction, in welcher Form solches als Riechmittel unter der Bezeichnung, englisches Riechsalz,

Sal anglicus nasalis,

Sal volatile anglicanum, Alexiterium ammoniacale, wozu gleiche Theile gepulverter Salmiak und Kalk (statt letzterem auch kohlen-saures Kali) in ein Fläschchen gebracht, mit Lavendelgeiſt angefeuchtet, und ſolches gut verſtopft wird; dann als

Collyrium siccum ammoniacale,

angewendet, wozu gleichfalls Salmiak und Kalkhydrat in ein Fläschchen geſchichtet, dann einige Tropfen Gewürznelkenöl hinzugeſetzt und das ſich entwickelnde Gas zu dem bezeichneten Zwecke, wie auch derart benützt wird, daß man das Gemenge in ein Säckchen bringt und dieſes auf den leidenden Theil auflegt.

Sonſt macht das Ammoniak einen Beſtandtheil nachſtehend erörterter Präparate aus, und zwar:

a) Liquor ammonii caustici,

Ammonia pura liquida, Ammonium causticum liquidum, Spiritus salis ammoniaci causticus, Aeg ammoniak-flüſſigkeit, reines flüſſiges Ammoniak, kauſtiſcher äßen-der Salmiakgeiſt.

Die öſterreichiſche Pharmacopöe gibt zur Darſtellung dieſes Präparates nachſtehende Vorſchrift:

Gepulverter getrockneter Salmiak, eben ſo beſchaffener Kalk, von jedem 1 Pfund, werden möglichſt ſchnell vermengt, in eine gläſerne oder ſteingutene Retorte gebracht, auf deren Boden ſich bereits ungefähr  $\frac{1}{2}$  Pfund Kalk befindet, und mit eben ſo viel Kalk das Gemenge bedeckt; nach angebrachtem Woulfeſchen Apparate, in deren Flaſche das Sicherheitsrohr anzubringen, in den übrigen aber

deſtillirtes Waſſer  $\frac{1}{2}$  Pfund zu vertheilen iſt, wird bei allmählig bis zum Glühen der Retorte verſtärktem Feuer deſtillirt, bis kein Ammoniakgas mehr übergeht. Die in den Vorlagen befindliche Flüſſigkeit, welche bei gut gelungener Operation 3 Unzen am Gewichte mehr beträgt, wird in wohl vermachten Flaſchen aufbewahrt, deren ſpec. Gewicht betrage 0,910.

Zu bemerken kommt: Um nach dieſer Vorſchrift zweckgemäß zu verfahren, iſt es nothwendig, eine tubulirte eiſerne Re-

torte anzuwenden, da eine gläserne im Sandbade nicht hinreichend erhitzt werden kann, und eine irdene meist porös ist, wie auch die Glühfize ohne Risse zu bekommen, nicht aushält; in selbe bringt man nun zuerst eine Schichte Kalk, dann das obgedachte Gemenge, darauf wieder eine Lage Kalk, setzt solche auf einen eisernen passenden Ring im Windofen, verbindet diese mittelst eines Vorstoßes oder einer  $\Gamma$  gebogenen Röhre, deren wagrechter Schenkel in einen, in die Mündung der Retorte genau passenden Stöpsel befestiget worden, mit einer dreihalsigen und diese mittelst ungleichschenkeligen Verbindungsrohren mit 2 — 3 zweihalsigen Flaschen derart, daß der längere Schenkel immer in die nächstfolgende Flasche kommt und in das vorgeschlagene Wasser möglichst tief reicht, der senkrechte Theil der die Retorte mit der ersten Flasche verbindenden Röhre darf aber nur etwas über den Stöpsel, durch welchen sie hindurch geht und der die Mündung der Flasche schließt, reichen, in deren dritten Hals das Sicherheitsrohr sich befindet; sämmtliche Korkstöpsel müssen den Hals der Flasche möglichst genau schließen und dürfen durchaus nicht porös seyn; in die dreihalsige Flasche kommt nur so viel Wasser als zur Eintauchung der Sicherheitsröhre, etwa 1 Zoll tief, nothwendig; von der vorgeschriebenen Menge destillirtem Wasser kommen in die erste zweihalsige Vorlage 4 Unzen, in die zweite aber 2 Unzen; hat man noch eine dritte zweihalsige Flasche, die aber nur im Sommer oder wenn nicht sorgfältig abgekühlt \*) wird, nöthig, so kann in diese ungefähr 3 Unzen Wasser gebracht werden; die Fugen zwischen Retorte und Vorstoß werden mit Gipsbrei (S. 602), die andern aber mit dem S. 638 angegebenen Kitt sorgfältig vermacht, und dann dem Trocknen überlassen, wornach anfangs gelindes, dann allmählig verstärktes Feuer gegeben, und solches, wenn das Glucken in den Flaschen schwächer wird, wieder steigert, bis endlich bei der Glühfize kein Gas mehr übergeht; jedoch ist es nöthig,

\*) Die Abkühlung der Vorlagen kann im Winter hinreichend durch in kaltes Wasser eingetauchte und dann umgeschlagene Tücher, im Sommer aber nur vollständig derart geschehen, daß man die Flaschen in eine Kühlwanne stellt, solche darin wohl befestiget, damit sie nicht gehoben werden, und das warm gewordene, durch kaltes Wasser ersetzt.

während der Operation öfters zu untersuchen, ob nicht durch eine Fuge Ammoniak entweiche, was durch einen mit Salzsäure benetzten Glasstab ermittelt wird, wo wenn solches der Fall, sich weiße Nebel bilden, welche Stellen demnach sofort möglich gut zu verkitten sind. Ist die Operation gehörig zu Ende geführt worden, so läßt man alles erkalten, nimmt dann den Apparat auseinander; die in der dreihalsigen Flasche befindliche, meist unreine Flüssigkeit wird, wenn sie gehörig stark, zum Opodeldoc *re.* benützt; das in der ersten und zweiten zweihalsigen Flasche befindliche Fluidum wird in dem Verhältnisse zusammengemischt, daß solches das vorgeschriebene *spec.* Gewicht zeigt, der Inhalt der dritten Flasche aber besonders aufbewahrt und bei einer künftigen Operation vorgeschlagen, oder auch zur Darstellung des *Hahnemann'schen* Quecksilberniederschlags verwendet.

Da zur Abscheidung des Ammoniaks auf trockenem Wege große Hitze erforderlich, und das im Rückstande befindliche geschmolzene basische Calciumchlorid (S. 435) nur schwierig aus der Retorte herauszubringen, so läßt sich solche mit viel geringerem Brennmaterialaufwand sehr leicht, frei von brennlichen Theilen, besonders wenn keine eiserne oder dichte steingutene Retorte zu Gebote steht, nachstehender Weise vornehmen:

Auf 1 Pfund (= 24 Loth) Salmiak nimmt man 15 Loth reinen (sonst etwas mehr) gebrannten Kalk, löschet solchen mit gleichen Theilen Wasser ab, bringt das so erhaltene Hydrat in einen geräumigen Kolben, dazu den gepulverten Salmiak, dann noch 50 Loth Wasser, setzt solchen in ein Sandbad, verschließt die Mündung mit einem genau passenden Korkstöpsel, in dem sich bereits der kürzere Schenkel einer ungleichschenkeligen Verbindungsrohr möglichst luftdicht eingepaßt befindet, während der längere Schenkel in eine geräumige dreihalsige Flasche, nur wenig außerhalb des, eine Mündung desselben schließenden Stöpsels reichen darf; die Verbindung dieser mit den übrigen *Woulfe'schen* Flaschen geschieht auf die vorbeschriebene Weise, und so auch die Verkittung sämtlicher Fugen sorgfältigst; dann wird gelindes, wenig gesteigertes Feuer gegeben, da unter Gegenwart des Wassers das Ammoniak leicht abgeschieden und entweicht, daher wenn man die Temperatur sehr erhöht, nicht

allein die Gasentwicklung zu stürmisch erfolgt, sondern sich auch viel Wasser verdampft, weshalb es auch gut ist, die dreihalsige Flasche gar nicht, sondern nur die übrigen Vorlagen abzukühlen, damit die in ersterer sich condensirte Flüssigkeit wegen stattfindender Erwärmung das von solcher gleichzeitig verdichtete Ammoniak wieder abgebe; wenn daher das Glucken in den Vorlagen bei gleichmäßiger Feuerung, wobei der Kolbeninhalt zuletzt in gelindem Sieden sich befindet, nachläßt, und durch den höhern Stand der Flüssigkeit in der Sicherheitsröhre kein Druck durch das übergehende Gas veranlaßt, mehr wahrzunehmen, läßt man das Feuer ausgehen, setzt den Kolben noch vor dem gänzlichen Erkalten außer Communication mit den Woulfe'schen Flaschen durch Entfernung der Verbindungsröhre, und gießt den Inhalt des ersteren, der bei gehörig geleiteter Operation nicht den mindesten Ammoniakgeruch mehr besitzt, in ein feingutenes Gefäß aus, auf welche Weise man solchen ganz erhält, und daher wieder gebrauchen kann, denn sonst wird er durch Krystallisation des salzsauren Kalkes (S. 435, Note) leicht zersprengt.

Nach dem Verfahren, bezüglich der angewendeten Temperatur, und der sorgfältigen Verschließung der Fugen bekommt man als Produkt in der ersten zweihalsigen Flasche 12 — 13 Loth Flüssigkeit von 0,900 — 0,905, in der zweiten Vorlage 7 — 8 Loth derselben von 0,950 — 0,970 spec. Gewicht; in der dreihalsigen Flasche aber eine ungleiche Menge meist etwas gefärbtes Fluidum.

Sonst kommt noch zu bemerken, daß man zwar auch mit weniger in die Retorte gebrachtem Wasser operiren kann, jedoch hat man in diesem Falle die Unannehmlichkeit, daß der Kolbeninhalt aufschäumt, leicht übersteigt, und wenn man nach geendigter Destillation nicht bald heißes Wasser auf den Rückstand gießt, dieser um so leichter wegen dessen krystallinischer Erstarrung das Gefäß zersprengt. — Die Anwendung des Woulfe'schen Apparates zur Darstellung der Ammoniakflüssigkeit ist mehr als bei anderen Präparaten unentbehrlich, denn das Ammoniakgas sehr flüchtig, entweicht früher als das gleichzeitig den Ingredienzien zugesetzte Wasser, daher, wenn es nicht in selbes, wie angegeben (kalt erhalten) geleitet wird, so dringt es durch die Fugen, oder wenn dieses nicht möglich, bringt es den an-

gelegten Ballon zc. in Gefahr; und geht aus der Retorte unmittelbar eine Röhre in eine Wasser enthaltende Flasche, so steigt, wenn die Operation zu Ende und man solche nicht alsobald abnimmt, die darin befindliche Flüssigkeit in die Höhe und entleert sich in die Retorte; endlich erhält man kein reines Produkt, wie auch die Abkühlung der Vorlage schwieriger, wo dann das Ammoniak auch minder vollständig vom Wasser absorbiert wird.

**Erklärung.** Wird Salmiak, aus Salzsäure und Ammoniak bestehend, mit Kalk einer höhern Temperatur ausgesetzt, so erfolgt nach der neuern Ansicht eine gegenseitige Reaction zwischen Kalk und Salzsäure, indem durch Austausch der Bestandtheile Wasser und Calciumchlorid (S. 436) gebildet und das Ammoniak gasförmig abgeschieden, wie auch das gebildete Wasser verdampft, welsch letzteres in der ersten Flasche condensirt, jenes aber vom vorgeschlagenen Wasser absorbiert wird; da aber bei Verdichtung des Gases Wärme frei wird, sohin die Vorlagen sich erwärmen, so ergibt sich die Nothwendigkeit, solche auf die angegebene Weise abzukühlen, um der sonst wieder erfolgenden Entweichung des Gases vorzubeugen.

24 Loth Salmiak benöthigen stöchiometrisch nur 12,76 Loth reinen Kalk, um 7,68 Loth Ammoniakgas zu entwickeln; um aber die Berührungspunkte zwischen beiden zu vermehren, sohin die Zersetzung des erstern um so gewisser zu bewerkstelligen, nimmt man mehr von letzterem; insbesondere dient die untere Lage desselben, damit das Calciumchlorid nicht auf die Glasmasse oder das Eisen einwirke, die obere Schichte aber, daß kein Salmiak unzersezt entweicht; sezt man gleichzeitig Wasser zu, so braucht man im Allgemeinen weniger Kalk, und wegen der leichtern Einwirkung desselben auf das besagte Salz auch mindere Hitze zur gänzlichen Abscheidung des Ammoniaks.

Die übrigen Pharmacopöden weichen theils in der Quantität der zu nehmenden Ingredienzien, der besondern Behandlungsweise und Zusammenstellung des Destillirapparates, endlich der Concentration des Produktes ab; so läßt die Pharm. bavar. 1 Theil Kalk, eben soviel Salmiak und 3 Theile Wasser aus einem Kolben mit Helm, deren Röhre in eine Vorlage reicht, die  $1\frac{1}{2}$  Theile Wasser enthält, destilliren und die Operation unterbrechen, wenn die Flüssigkeit in der Vorlage den Raum

von 3 Theilen Wasser eingenommen hat. — Die Pharm. saxon. läßt 6 Unzen in ein Hydrat verwandelten Kalk und 4 Unzen Salmiak aus einem Kolben destilliren und in angelegten Woulf'schen Flaschen 4 Unzen Wasser vorschlagen. Die Pharm. boruss. und hamb. aber 1 Pfund Salmiak, eben so viel Kalk, dann 4 Pfund Wasser aus einer gläsernen Retorte (oder auch Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlröhre), diese in Verbindung mit einer Vorlage 1 Pfund destillirtes Wasser enthaltend, destilliren, bis das Produkt 3 Pfund im Gewichte betrage und ein spec. Gewicht von 0,965 — 0,975 habe; außerdem gibt die Pharm. boruss. auch an, das aus gepulvertem Salmiak und Kalk aus einer Retorte entwickelte Gas mittelst einer an solche angefügte Röhre in eine Vorlage destillirtes Wasser enthaltend zu leiten und es von diesem absorbiren zu lassen.

Die officinelle, bei 22 pCt. Ammoniak enthaltende Flüssigkeit ist ungefärbt, klar, besitzt einen eigenthümlichen stechend reizenden Geruch und scharfen alkalisch ägenden Geschmack, wie solche auch alkalische Reaction besitzt, ein spec. Gewicht von 0,910 zeigt, sich mit Wasser und Weingeist mischen läßt; erhitzt entweicht das Ammoniak fast gänzlich, so daß nur Wasser im Rückstande bleibt.

Fehlerhaft ist dieses Präparat, wenn es farbig erscheint, nicht klar, sondern trübe ist, und einen Bodensatz zeigt, eben so mit höchstrectificirtem Weingeist vermischt unklar wird; ferner nicht stark eigenthümlich riecht, sohin auch ein größeres spec. Gewicht als vorgeschrieben hat; mit Kalkwasser vermischt, sich wegen eines Gehaltes an Kohlensäure trübt; nicht minder mit reiner verdünnter Salpetersäure neutralisirt, einen brenzlichen Geruch entwickelt, und in diesem Zustande Silbernitratlösung zugetropft, ein Niederschlag erfolgt, was unzersehten Salmiak anzeigt; endlich wenn eine Portion der Ammoniakflüssigkeit dem freiwilligen Verdampfen überlassen, einen fixen Rückstand hinterläßt, was und so auch obige Beimengung von einer unzweckmäßigen Bereitungsart herrührt.

Daselbe wird theils im verdünnten Zustande mit verschiedenen Zusätzen innerlich, äußerlich als Riechmittel, zum Einreiben und Waschen, bei Stich und Biß giftiger Thiere und um einen Reiz auf der Haut hervorzubringen, dann zur Darstel-

Parparatenkunde.

lung anderer pharmaceutischer und chemischer Präparate angewendet.

Außer der wässerigen werden noch nachstehende ammoniakalische Flüssigkeiten medicinisch benützt, und zwar:

a. Liqueur ammonii caustici spirituosus,

Liqueur ammonii vinosus, Spiritus salis ammoniaci vinosus, alkoholische Ammoniakflüssigkeit, weiniger Salmiakgeist, wozu die Pharm. aust. vom Jahre 1778 nachstehende Vorschrift gibt:

Salmiak 1 Pfund,

Weinsteinsalz 2 Pfund,

Weingeist 6 Pfund,

Wasser 3 Pfund, werden aus dem Sandbade destillirt, bis die Hälfte des Fluidum übergegangen; die Pharm. aust. von 1794 und so auch die Pharm. boruss., bavar., saxon., hass. u. m. a. lassen dieses Arzneimittel aber durch Zusammenmischen von Neg ammoniakflüssigkeit 1 Theil,

höchst rektificirten Weingeist 2 Theilen; die Pharm. hamb. so wie andere Vorschriften aber nachstehender Weise bereiten:

Salmiak 2 Pfund,

Kalk  $1\frac{1}{4}$  Pfund,

Wasser 10 Unzen werden auf die S. 702 beschriebene Weise in eine Retorte gebracht, diese mit dem Woulfenschen Apparate in Verbindung gesetzt, worin sich 2 Pfund Weingeist von 0,830 spec. Gewicht vertheilt befinden, und nach verkitteten Fugen destillirt, bis kein Ammoniakgas mehr übergeht, dann das ein spec. Gewicht von 0,810—0,820 zeigende Destillat aufbewahrt.

Dasselbe bildet eine ungefärbte klare, durch das Alter gelblich werdende Flüssigkeit, die im Geruche, Geschmacke und den übrigen Eigenschaften mit Rücksicht auf den Alkoholgehalt mit dem wässerigen Präparate übereinkommt.

Man hat solches neuerdings bei Contusionen, Quassationen, Extravasaten u. dgl. mit großem Erfolge in Anwendung gebracht.

β. *Liquor ammonii anisatus,*

*Spiritus salis ammoniaci anisatus, anishältiger Salmiakgeist.*

Derselbe früher gleichfalls wie das vorherbeschriebene Präparat mit Zusatz von Anisamen dargestellt, wird gegenwärtig erhalten, wenn man

Anisöl 1 Drachme in

höchstrectificirtem Weingeist 4 Unzen auflöset und dazu

Alexammoniakflüssigkeit 1 Unze setzt, oder 1 Unze der letzteren mit 4 Unzen Anisgeist vermischt. Auf gleiche Weise ist zu bereiten:

*Liquor ammonii foeniculatus.*

γ. *Liquor ammonii lavandulatus,*

*Spiritus salis ammoniaci lavandulatus, Aqua anodyna, Lavendelhältiger Salmiakgeist auch schmerzstillendes Wasser genannt, und früher durch Destillation eines Gemenges von 2 Theilen Salmiak, 4 Theilen einer mit 1 Theil Pottasche bereiteten Kalilauge,  $\frac{1}{2}$  Pfund Lavendelblumen und 4 Pfund Weingeist bereitet, wird gegenwärtig durch Vermischen von 1 Theil Alexammoniakflüssigkeit und 2 Theilen Lavendelgeist dargestellt.*

Beide sind anfangs ungefärbt, werden später gelblich und besitzen den Geruch so wie Geschmack der Ingredienzien.

δ. *Liquor ammonii aromaticus,*

*Liquor ammonii aethereus, Alcohol s. Spiritus ammoniacae aromaticus, Liquor oleosus Sylvii, Sal volatile oleosus, aromatischer oder ätherischer Salmiakgeist, flüchtiges öliges Salz, wird nach der ältern Pharm. aust. erhalten, wenn man*

aromatischen Geist 4 Unzen,

Alexammoniakflüssigkeit 1 Unze,

Gewürznelkenöl  $\frac{1}{2}$  Unze,

Muskatblüthenöl 2 Drachmen,

Zimntöl 1 Drachme zusammenmischt, und die

gelbrothe, einen gewürzhast ammoniakalischen Geruch besitzende Flüssigkeit in wohl zu vermachende Gefäße aufbewahrt.

Die übrigen dieses Präparat aufführenden Pharmacopöen weichen nicht allein in der Menge, sondern auch in der Art der zu nehmenden Oele ab.

Const wird noch hier angeführt:

Liquor ammonii camphoratus,

Spiritus ammoniae camphoratus, kampfserhältiger Ammoniakgeist. Selber wird erhalten, wenn man

Kampfer 2 Unzen in

Lavendelgeist 12 Unzen auflöst, dann dazu

Ammoniakflüssigkeit 6 Unzen mischt, welcher zum Einreiben verwendet wird.

b) Ammonium aceticum.

Das essigsaure Ammoniak ist in flüssiger Form von zweierlei Concentration nach der österreichischen Pharmacopöe officinell, und zwar:

a. Liquor ammonii aceticum,

Acetas ammoniae solutus, Ammonium aceticum liquidum, essigsaure Ammoniakflüssigkeit, flüssiges essigsaures Ammoniak, zu dessen Darstellung solche nachstehende Vorschrift gibt:

Kohlensaures Ammoniak 2 Unzen, werde in der hinlänglichen Menge

concentrirter Essigsäure aufgelöst, damit eine neutrale Flüssigkeit erhalten werde, die man filtrirt und in einer Glasflasche aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Um ein Präparat von der vorgeschriebenen Concentration zu erhalten, ist es nothwendig die Säure von größerem Säuregehalt als officinell (S. 594) anzuwenden, dieselbe in ein geräumiges Zylinderglas zu bringen, so daß dieses nur halb, höchstens bis zu  $\frac{2}{3}$  damit angefüllt seye, welcher man nun — in einem Porzellanmörser zerriebenes — kohlensaures Ammoniak in kleinen Portionen unter häufigem Umrühren mit einem Glasstabe zusetzt, als noch ein Aufbrausen wahrzunehmen,

wornach man das Gefäß an einen warmen Ort stellt, die Flüssigkeit öfters umgerührt einige Stunden stehen läßt; dann den Inhalt untersucht, ob er gehörig neutral, gegentheils je nach der Reaction entweder noch concentrirte Essigsäure oder auch Aegammoniakflüssigkeit zusetzt, darauf prüft, ob die Flüssigkeit das vorgeschriebene spec. Gewicht von 1,050 besitzt, demnach, falls solches unter der obangegebenen Bedingung etwas größer ist, durch vorsichtig zugemischtes destillirtes Wasser auf den gehörigen Punkt herabbringt, und die filtrirte Flüssigkeit aufbewahrt.

**Erklärung.** Wird zur concentrirten Essigsäure kohlen-saures Ammoniak gebracht, so bemächtigt sich diese des Ammoniaks, scheidet die Kohlensäure aus, welche gasförmig entweicht, während das gebildete essigsaure Ammoniak im vor-handenen Wasser aufgelöst bleibt; da sich aber hierbei leicht gleichzeitig doppelt kohlen-saures Ammoniak bildet, das auf Lack-muspapier unmerklich wirkt, so ist es nöthig die Flüssigkeit längere Zeit gelinde zu erwärmen und öfter umzurühren, damit solches zersetzt werde, wornach man erst die vollkommene Neutra-lisation bewirken kann; da weiters das Ammoniakcarbonat, be-sonders das selbst bereitete, einen ungleichen Wasser- und Koh-len-säuregehalt besitzt, so ist es entsprechend, wie angegeben, die Essigsäure von größerer Dichtigkeit anzuwenden, und dann weiter wie erörtert zu verfahren.

In der Voraussetzung, daß 100 Theile concentrirte Essig-säure 22 pCt. wirkliche Säure enthalten, so wäre zu deren Sät-tigung so viel Ammoniakcarbonat nöthig, daß sich 29,33 essig-saures Ammoniak bilden, wornach die Flüssigkeit 27,32 pCt. von solchem enthielte; mit Rücksicht auf dabei obwaltende Neben-umstände kann man solchen genauer zu 26,5 pCt. annehmen.

Ungemein verschieden ist die Concentration dieses Präpa-rates nach den übrigen Pharmacopöen, wie auch zum Theil die Bereitungsart; so läßt die Pharm. boruss. Aegammoniakflüssig-keit mit concentrirter Essigsäure neutralisiren, wobei wegen Ver-dichtung des Ammoniaks die Flüssigkeit sich erwärmt, welche ein spec. Gew. von 1,030—1,040 besitzen soll und 14,7 pCt. essig-saures Ammoniak enthält; die Pharm. bavar. läßt kohlen-saures Ammoniak mit concentrirter Essigsäure von 1,050 spec. Gew. neu-

tralisiren; das so erhaltene Fluidum von 1,070 spec. Gewicht enthält 49,8 pCt. Ammoniacacetat; die Pharm. hamb. schreibt dieselbe Bereitungsart vor, nur soll die neutralisirte Flüssigkeit bis zu 2 Pfund Gewicht mit destillirtem Wasser verdünnt werden und ein spec. Gewicht von 1,030 haben, folglich kommt sie mit jener der Pharm. horuss. überein. Ausführlich hat diesen Gegenstand Mohr in Annalen der Pharmacie, 31. Bd., S. 277 abgehandelt, woraus zu entnehmen, wie sich das Verhältniß des essigsauren Ammoniacs nach den verschiedenen europäischen Dispensatorien herausstellt.

Das officinelle Präparat bildet eine farbenlose klare Flüssigkeit, von schwachem, gleichsam obstartigem Geruch und salzig stechendem Geschmack, besitzt ein spec. Gewicht von 1,050, läßt sich mit Wasser, so auch mit Weingeist mischen und erhitzt, ohne Rückstand verflüchtigen.

Fehlerhaft ist solches, wenn es brenzlich riecht, sauer oder alkalisch reagirt, mit Essigsäure aufbraust, mit Silberacetat-auflösung versetzt, wegen unreiner Beschaffenheit der angewendeten concentrirten Essigsäure oder des kohlenfauren Ammoniacs, eben so eines Metallgehaltes mit Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit versetzt, einen Niederschlag gibt; endlich erhitzt einen Rückstand hinterläßt.

### β. Liquor ammonii acetici dilutus,

Acetas ammoniae solutus dilutus, Liquor s. Spiritus Mindereri, verdünnte essigsaure Ammoniacflüssigkeit, Minderer's Liquor oder Geist.

Dieses früher durch Neutralisation des destillirten Essigs mit kohlenfaurem Ammoniac dargestellte, aber aus der S. 588 angegebenen Ursache ungleich ausgefallene Präparat wird gegenwärtig erhalten, wenn man

flüssiges essigsaures Ammoniac 1 Theil mit destillirtem Wasser 4 Theilen verdünnt, solches aber wegen der leichten Entmischung, besonders im Sommer, nicht vorrätzig hält, sondern kurz vor dem Gebrauche zusammenmischt, welches dem Obbesagten zu Folge 5,3 pCt. Ammoniacacetat besitzt, mit dem concentrirten Präparate mit Rücksicht auf den verdünnten Zustand übereinkommt, daher ein spec. Ge-

wicht von 1,010 besitzt, und dieselben Proben der Reinheit aushalten muß, übrigens nach anderen Pharmacopöen gar nicht, oder gleichfalls von obiger Concentration officinell ist; so wird es nach der Pharm. bavar. und hamb. durch Verdünnen der concentrirten Ammoniacacetat-Flüssigkeit mit gleichen Theilen destillirtem Wasser, nach der Pharm. saxon. aber erhalten, wenn man Negammoniakflüssigkeit mit concentrirter Essigsäure neutralisirt und das Fluidum mit dem halben Gewichte Wasser verdünnt, das ein spec. Gewicht von 1,019 — 1,029 haben soll.

Die Anwendung geschieht innerlich, meist andern Mitteln zugesetzt. In der Armenpraxis wird zuweilen Weinessig mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, und dieses, die übrigen Beimengungen des erstern enthaltende bräunlich gefärbte Fluidum auch nach einigen Dispensatorien vorrätzig gehalten.

Außer diesem wird noch empfohlen:

γ. *Liquor ammonii acetici pyro-oleosi*,  
brenzlich-essigsäure Ammoniakflüssigkeit, welche erhalten wird, wenn man concentrirte Essigsäure mit empyreumatisch kohlensaurem Ammoniak (man sehe S. 718) vollständig neutralisirt, und die filtrirte Flüssigkeit aufbewahrt.

Selbe kommt mit dem flüssigen essigsauren Ammoniak der Hauptsache nach überein, und unterscheidet sich von selbstem durch den Gehalt an Brenzöl, der auch die besondere der bernsteinsauren Ammoniakflüssigkeit zukommende Wirkung bedingt; man sehe *Niecke*, S. 451.

### c) *Ammonium arsenicum*.

*Arsenias ammoniae*, Arsen saures Ammoniak.  
Um dieses von einigen Aertzten in neuer Zeit als Arzneimittel in Anwendung gebrachte Salz darzustellen, ist es nothwendig, sich zuerst Arsensäure darzustellen, was nachstehender Weise geschieht:

Feingepulverte arsenige Säure 4 Theile,  
werde in eine tubulirte, im Sandbade mit einem Ballon in Verbindung stehende Retorte gebracht, dazu

Salpetersäure von 1,200 spec. Gew., 12 Theile,

dann in abgetheilten Portionen concentrirte Salzsäure 1 Theil gebracht, darauf bei mäßiger Hitze bis zur Trockenheit destillirt; der Rückstand in der Retorte in einem Porzellantiegel bis zum schwachen Glühen über der Weingeistlampe mit doppeltem Zuge erhitzt, nun in 6 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst, und der in ein Zylinderglas filtrirten Solution bis zur erfolgten Neutralisation Ammoniakflüssigkeit zugesetzt; der gebildete Niederschlag sammt dem überstehenden Fluidum erwärmt, bis jener in letzterem sich aufgelöst hat, und solches dann der Bildung von Krystallen überlassen; die von solchen abgesonderte Lauge durch Concentriren weiters auf das Salz benützt, endlich solches in wohlvermachten Glasgefäßen aufbewahrt.

Die arsenige mit Salz- und Salpetersäure erhitzt, nimmt von letzterer Sauerstoff auf, und geht unter Entwicklung von Chlor und mindern Stickstoffverbindungen in Arsensäure über, während die Salzsäure dazu dient, die an sich schwer lösliche arsenige Säure leichter löslich zu machen und deren Oxydation um so vollständiger zu bewirken; durch das nachfolgende Erhitzen werden alle der Arsensäure noch anhängenden flüchtigen und gasförmigen Stoffe entfernt, sohin solche reiner erhalten, die dann mit Ammoniak zusammengebracht, das verlangte Salz liefert.

Dasselbe bildet ziemlich große schiefe ungefärbte Prismen, die geruchlos, aber einen salzig stechend unangenehmen Geschmack besitzen und sehr giftig wirken, der Luft ausgesetzt, verlieren sie die Hälfte der Basis, verwittern und gehen in saures Ammoniakarseniat über; erhitzt entweicht noch mehr Ammoniak, wie auch zuletzt die Arsensäure gleichzeitig entmischt wird.

Man hat dieses Salz in der wässerigen Auflösung (1 Gran auf 1 Unze Wasser) gegen hartnäckige Hautausschläge und ähnliche Krankheiten empfohlen; man sehe Riecke die neuern Arzneimittel, S. 28.

#### d) Liquor ammonii benzoici.

Benzoesaure Ammoniakflüssigkeit.

Dieses von Charles empfohlene Arzneimittel wird erhalten, wenn man 132 Gran von emphyreumatischem Oele befreite Benzoesaure in 2 Unzen destillirtem Wasser auflöst, dann mit

1 Drachme oder der genugsamen Menge reinem kohlensauren Ammoniak, wie S. 708 angegeben, neutralisirt, und die filtrirte Flüssigkeit aufbewahrt. Selbe soll in asthmatischen Affektionen specifische Wirkungen äußern; man sehe Dierbach neue Entdeckungen in der Materia medica, 2. Auflage, S. 476.

e) Ammonium carbonicum.

Carbonas ammoniacae, Sub- s. Sesquicarbonas ammoniacus, Sal ammoniacus volatilis, Sal alcali volatile siccum, kohlensaures Ammoniak, anderthalbfach Ammoniakcarbonat, flüchtiges Laugensalz, flüchtiges trockenes Alkali.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieses Präparates nachstehende Vorschrift:

Getrockneter gepulverter Salmiak 1 Pfund, getrocknete gepulverte reine Kreide 2 Pfd., werden genau vermengt, in eine kurz- und weithalsige Glasretorte gebracht und nach angelegter, durch nasse Tücher kalt erhaltener Vorlage und bei wohlverschlossenen Fugen das Salz sublimirt.

Zu bemerken kommt: Nachdem im Sandbade nicht leicht die Hitze oder mit großem Aufwand von Brennmaterial bis zu dem Grade gesteigert werden kann, der zur vollständigen Durchführung der Operation erforderlich, so ist nöthig, die zu diesem Zwecke bestimmte untubulirte feste Glasretorte mit einem aus fettem Lehm, gestiebter Asche, feinem Sand und Wasser bestehenden Beschlag zwei- bis dreimal bis an den Hals zu überziehen, und falls solcher gut getrocknet, in selbe zuerst eine Lage gut getrockneter Kreide, darauf sorgfältig das Gemenge von  $1\frac{1}{2}$  Theil derselben, dann 1 Theil Salmiak und darauf wieder eine Lage Kreide einzutragen; ist solches geschehen, so stellt man in einen geeigneten Windofen einen sogenannten eisernen runden Dreifuß, darauf eine Schale von Eisenblech und in diese die Retorte, welche möglichst in jene passen und ziemlich tief hineingehen muß, der Hals derselben aber zur Seite in einen Einschnitt des Ofens herausragen, an welchen man mit Hilfe eines Leinwandstreifens, der um den Retortenhals gewickelt wird, einen Ballon unverkittet anlegt; statt der gläsernen kann man auch eine stein-

gutene gleichfalls beschlagene Retorte anwenden und damit auf gleiche Weise verfahren, daher auch solche unmittelbar in einen im Ofen angebrachten Eisenring oder den Dreifuß stellen; wornach man, auf die Mündung des Windofens eine Blechcapelle umgekehrt, der Ausschnitt über den Retortenhals kommend, gebracht, anfangs zur gleichförmigen Erwärmung der Retorte gelindes, dann allmählig verstärktes Feuer gibt, und dieses in dem Grade unterhält, als sich noch Tropfen in der Vorlage condensiren; ist solches nicht mehr merklich der Fall, und bilden sich graue Dämpfe, die sich an der obern Wölbung der Vorlage verdichten, so nimmt man solche ab, legt geschwind einen tubulirten Ballon derart an, daß man den Leinwandstreifen mit einem, aus gebranntem Gips und Wasser kurz zuvor bereiteten Brei bestreicht, solchen dann anschiebt und zur genauern Verschließung der Fugen zwischen Ballon und dem Retortenhalse eben solche mit Gipsbrei bestrichene Streifen herumlegt, mit Bindfaden anzieht, und darüber noch denselben Brei streicht; in den Tubulus befestiget man ein weites Verbindungsrohr, dessen anderer Schenkel in eine Flasche, etwas destillirtes Wasser enthaltend, reicht; gut ist es die Vorlage in eine Schüssel u. zu legen, weil während der nun durch verstärktes Feuer vorzunehmenden Sublimation solche durch fleißig zu wechselnde, in kaltes Wasser getauchte Lächer abzukühlen nothwendig wird, da sonst der Dampf des kohlenfauren Ammoniafs nicht in dieser, sondern in der Verbindungsrohre und selbst in der mit solcher in Communication stehenden Flasche sich verdichtet, ja zuletzt sogar noch aus der Mündung dieser auströmt; die Operation ist zu Ende, wenn beim längeren Glühen der Blechschale der Ballon nicht mehr merklich warm wird, sohin abzukühlen beginnt, was ein Zeichen ist, daß kein Dampf sich mehr condensirt, wornach man alles erkalten läßt, dann den Apparat aus einander nimmt, auf die äußern Wände des Ballons einige Zeit hindurch die Dämpfe von heißem Wasser streichen läßt, damit die innerhalb fest anliegende Salzkruete sich ablöse, die man vollends mit Hilfe eines am Ende breit geschlagenen starken Eisendrahtes herauszubringen sucht, und sie in Flaschen mit weiter Mündung und gut passenden Glasstöpseln versehen aufbewahrt. — Mit der, in der zuerst angelegten Vorlage erhaltenen Flüssigkeit kann man dann den

Ballon, die Verbindungsbröhre und die an selbe angebracht gewesene Flasche auswaschen, wo man noch eine ziemlich concentrirte kohlen saure Ammoniakflüssigkeit erhält.

Der Vorgang bei Darstellung dieses Präparates ist folgender:

Wird Salmiak und Kreide, letztere aus Kohlen säure, Kalk, dann je nach dem Grade der stattgefundenen Erhizung einer veränderlichen Menge Wasser bestehend, einer höhern Temperatur ausgesetzt, so wirken beide auf einander, es setzt sich im Ballon ein salziger Anflug ab, der aber von den später sich condensirenden Wasserdämpfen aufgelöst wird, daher im Verhältnisse als die Ingredienzien trockener werden, die gegenseitige Reaction sich vermindert, die dann erst durch gesteigerte Hitze wieder statt findet, und zwar setzen, wie beim Ammoniak angegeben, die Salzsäure und der Kalk wechselseitig Bestandtheile ab, wodurch Wasser und Calciumchlorid gebildet, welches letzteres nebst überschüssiger Kreide, oder basisches Kalkcarbonat im Rückstande bleibt; da aus der Kreide gleichzeitig Kohlen säure frei wird, so gehen nach der bisherigen Ansicht letztere, dann das Ammoniak und das Wasser derart in Verbindung, daß sich 3 Atome Kohlen säure, 2 Atome Ammoniak und 2 Atome Wasser zu anderthalbfach kohlen saurem Ammoniak vereinigen und 1 Atom Ammoniak entweicht. Nach der neuern Erklärungsart bildet sich aber eine Doppelverbindung von kohlen saurem Ammoniak und zweifach kohlen saurem Ammoniumoxyd, welches Ammoniumoxyd (man sehe *Ehrmann's populäre Chemie*, 2. Bd., S. 3) aus 1 Atom Stickstoff, 4 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, d. i.  $AH^4 + O$  besteht und bei erfolglicher Entmischung in Ammoniak und Wasser, d. i.  $AH^3$  und  $HO$  zerfällt; jedoch je nach dem Gange der Operation, d. i. nach dem angewendeten Hitze grade vom Beginne bis zur beendeter Zerlegung beider Zuthaten, kann sich auch eine Quantität doppelt kohlen saures Ammoniak (oder ein größeres Verhältniß des zweifach kohlen sauren Ammoniumoxydes) bilden, so wie auch eine veränderliche Wassermenge mit verdichten, besonders wenn die Zuthaten nicht gut getrocknet waren; und man gleich anfangs starke Hitze angewendete in welchem Falle selbst eine feuchte, nicht feste, im andern aber eine sehr dichte harte Masse erhalten wird; war die

Kreide jedoch wieder bei starker Hitze anhaltend getrocknet worden, so erfolgt die Zersetzung des gleichfalls ganz trockenen Salmiaks viel schwerer, d. h. nur bei sehr gesteigerter Temperatur vollständig. War die Retorte nicht von gutem Natronglase, so schmilzt sie nicht selten am Boden, besonders wenn nicht zuvor auf selben eine Lage Kreide gebracht worden, ehe noch die Operation zu Ende, weshalb das Einsetzen derselben in die Blechschale sich vortheilhaft erweist, eben so die Anwendung einer festen, gleichfalls beschlagenen steingutenen Retorte; sonst ist es erforderlich, daß der Salmiak frei von brenzlichem Oele, eben so die Kreide frei von organischen und andern Beimengungen sey, die auf die Beschaffenheit des Productes einen nachtheiligen Einfluß haben könnten.

Falls dasselbe 1 $\frac{1}{2}$ fach kohlen-saures Ammoniak ist, so besteht es aus

Ammoniak	28,92	} in 100 Theilen.
Kohlensäure oder	55,91	
Wasser	15,17	

Man sehe über die Verbindungen des Ammoniak's mit der Kohlensäure: H. Rose in Annalen der Pharmacie, 30. Band, S. 45, so wie in Ehrmann's populärer Chemie, 2. Bd., S. 48.

Die übrigen Pharmacopöen lassen dasselbe auf die vorbeschriebene Weise, oder in abweichenden Verhältnissen der Zuthaten bereiten, oder wie die Pharm. boruss., saxon. u. m. a. das in Handel vorkommende, in Fabriken dargestellte kohlen-saure Ammoniak ohne allen Zusatz, oder zuvor mit dem achten Theile gereinigter Kreide genau gemengt, aus einer Retorte mit angelegtem Ballon, oder aus einem Kolben mit einem aufgesetzten weitmündigen, auf solchen passenden Glasgefäße einer Sublimation unterwerfen, das verdichtete Salz dann unter der Bezeichnung: Ammonium carbonicum depuratum, aufbewahren.

In der Aerarialfabrik zu Nußdorf nächst Wien wird das in Rede stehende Salz durch Erhitzen von Salmiak und Kreide in eisernen Zylindern, die nach vorne einen engern Hals haben, und mit einer aus 2 Theilen bestehenden thönernen Vorlage in Verbindung stehen, dargestellt, welches rein, nicht so das englische Fabri-

fat, das bleihältig befunden worden, da man wahrscheinlich eine dergleichen Vorlage zu dessen Verdichtung benützt, sohin solches nicht in diesem Zustande anwendbar ist, besonders wenn es durch Destilliren der Knochen gewonnen und durch Sublimation mit Kohle nicht vollkommen frei von Brennöle geworden ist.

Das officinelle Ammoniacarbonat bildet eine weiße, ziemlich dichte und feste, nur wenig durchscheinende Masse, die einen ammoniakalischen Geruch und scharf alkalischen Geschmack besitzt, an der Luft entweicht (unter theilweiser Verdampfung) Ammoniak und zweifach kohlen-saures Ammoniak bleibt als eine undurchsichtige, fast geruchlose, dem äußern Ansehen der Kreide ähnliche Substanz zurück; je nach der Dichtigkeit braucht es 2—3 Theile Wasser zur Auflösung; mit Weingeist übergossen, wird demselben nur vorzugsweise Ammoniak entzogen und zweifaches Carbonat bleibt ungelöst; erhitzt wird es unter partieller Zersetzung (in seine drei Bestandtheile) sublimirt, durch Säuren, Salze und andere Stoffe aber zersetzt.

Fehlerhaft ist dieses Präparat, wenn es nicht trocken, sondern gleichsam schmierig feucht ist, gefärbt erscheint, sich in Wasser nicht vollständig auflöst, die Solution mit reiner verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt, einen brenzlichen Geruch wahrnehmen läßt und mit Silbernitratlösung versetzt einen Niederschlag wegen vorhandenem Salmiak oder andern Salzen hervorbringt, nicht minder Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit einen Blei- oder sonstigen Metallgehalt anzeigt; endlich in einem reinen Köffel über der Weingeistlampe erhitzt, sich nicht ohne Rückstand verflüchtigt.

Das kohlen-saure Ammoniak wird nur selten in Pulver- oder Pillenform zc. wegen dessen Flüchtigkeit, die dann in gut vermachten Glasgefäßen zu dispensiren sind, innerlich, dagegen in Form eines Liniments, Salbe, Riechmittel (S. 700) u. dgl. als Reiz- und belebendes, krampfstillendes Mittel u. dgl. angewendet; zu ersterem Zwecke dagegen häufiger die Auflösung des Salzes in mehreren Krankheiten benützt, welche unter der Bezeichnung:

### Liquor ammonii carbonici,

Liquor carbonatis ammoniaci, Carbonas ammoniae solutus,  
Spiritus salis ammoniaci aquosus, kohlen-saure Ammo-

niakflüssigkeit, wässeriger Salmiakgeist, officinell ist, früher durch Destillation von 1 Theil Salmiak,  $1\frac{1}{2}$  Theil kohlensaures Kali und 4 Theile Wasser bis die zuerst an den Wänden der Vorlage abgelagerte Salzkruste von dem nachfolgend verdampften Wasser aufgelöst, dargestellt worden, jetzt aber vorschriftsmäßig erhalten wird, wenn man trockenes kohlensaures Ammoniak 1 Unze, in destillirtem Wasser 3 Theilen auflöset und die filtrirte Flüssigkeit aufbewahrt.

Auch hier weichen die meisten Pharmacopöen in der Concentration ab, so läßt die Pharm. bavar., lond., belg. auf 1 Theil des trockenen Salzes 4 Theile, die Pharm. horuss., saxon., hann., hass., aber 5 Theile Wasser nehmen, während mehrere, besonders der ältern Pharmacopöen dieses Präparat durch Destillation der obangegebenen Ingredienzien nur in abweichenden quantitativen Verhältnissen bereiten lassen, welches in so ferne von der einfachen Solution verschieden seyn dürfte, da das Destillat ausschließlich  $1\frac{1}{2}$  fach kohlensaures Ammoniak enthält.

Dasselbe bildet eine ungefärbte klare Flüssigkeit, die Geruch, Geschmack und Reaction mit dem trockenen Salze gemein, dann ein spec. Gewicht von 1,100 hat; mit höchstrectificirtem Weingeist versetzt, erfolgt ein Niederschlag von doppelt kohlen-saurem Ammoniak, der bei den ältern Aerzten unter der Bezeichnung: *Osia Helmontii* angewendet, nachdem er von der Flüssigkeit, die reines Ammoniak enthält, durch ein Filtrum getrennt und getrocknet worden.

Außer den vorbeschriebenen wird noch medicinisch angewendet:

f) *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*, *Carbonas ammoniae pyro-oleosus*, *Sal cornu cervi volatile*, brenzlich-öliges kohlen-saures Ammoniak, flüchtiges Hirschhornsalz.

Dasselbe früher durch Destillation des Hirschhorns gewonnen, wird gegenwärtig durch gleiche Behandlung der Säugthierknochen oder durch Zusammenbringen des kohlen-sauren Ammoniafs mit thierischem Brennöle dargestellt.

Da auf ersterem Wege gleichzeitig zwei andere Produkte erhalten werden, so wird das dabei zu befolgende Verfahren unter einem erörtert:

In kleine Stücke zerhauene, von allem Fette befreite Säugethierknochen, oder auch Hufe von Hind ic. werden in eine beschlagene feingutene oder auch eiserne Retorte gebracht, die damit über  $\frac{3}{4}$  angefüllt werden kann, selbe in einem Windofen auf einen Ring oder Dreifuß gestellt und mit einem Ballon, einer drei- und zweihalsigen Flasche, wie bei Darstellung des Holzessigs S. 602 angegeben, in Verbindung gesetzt, dann nach genauer Verkittung der Fugen und Bedeckung des Windofens mit einer umgekehrten Kapelle von Eisenblech, anfangs mäßiges, dann allmählig bis zum Glühen der Retorte verstärktes Feuer gegeben und solches so lange unterhalten, bis die Gasentwicklung aufhört und der Ballon, welcher während der Operation durch nasse Tücher abzukühlen ist, nicht mehr erwärmt wird, dann alles erkalten läßt, den Apparat auseinandernimmt, den zum Theil im Retortenhalse, zum Theil an den obern Wänden des Ballons befindlichen Sublimat sammelt, die im Ballon und der ersten Flasche befindliche Flüssigkeit von dem obenauffchwimmenden dunklen Brenzöl, wie S. 695 angegeben, trennt, letzteres als Hirschhornöl (*Oleum cornu cervi foetidum* s. *Oleum animale foetidum*), erstere aber unter der Bezeichnung: Hirschhorngeist, von welchem nachfolgend das Nähere angegeben werden wird, aufbewahrt.

Erklärung. Die Säugethierknochen enthalten nebst basisch phosphorsaurem Kalk (S. 29) thierische Gallerte, die selbst wieder aus Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Carbon besteht, welche einer höhern Temperatur ausgesetzt, derart entmischt wird, daß die genannten Bestandtheile in mehrfachen abweichenden Verhältnissen sich vereinigen und so vorzugsweise nachstehende Produkte liefern, und zwar besagtes kohlensaures Ammoniak, das sich zum Theil sublimirt, zum Theil in dem gleichzeitig gebildeten Wasser auflöst, weiters Brenzöl, das zum Theil aus den S. 604 angeführten, zum Theil aus eigenthümlichen Stoffen (man sehe *Ehrmann's populäre Chemie*, 2. Bd., S. 784) besteht, sich größtentheils, wie gesagt, als eine besondere Schichte auf der wässerigen Flüssigkeit sammelt,

zum Theile von dieser, wie auch von dem kohlenfauren Ammoniak aufgenommen, ferner bildet sich etwas blausaures Ammoniak, das gleichfalls vom Wasser aufgelöst wird, endlich bilden sich gasförmige Produkte, hauptsächlich in Carbonwasserstoff und Kohlenäure bestehend, die während der ganzen Operation entweichen, aber einen Theil des Brenzöles mit sich führend, einen sehr unangenehmen Geruch besitzen, weshalb die Operation in einem abgeforderten Lokale (S. 604) vorzunehmen ist; im Rückstande bleibt schwarzgebranntes Elfenbein oder Knochenkohle (S. 53). Auch hier ist die Quantität der einzelnen Produkte von dem Gange der Operation abhängig, ob nämlich gleich anfangs die Hitze sehr gesteigert oder allmählig vermehrt wird.

Das erhaltene und sorgfältig gesammelte brenzliche Ammoniakcarbonat wird nach Angabe der älteren österreichischen Pharmacopöe durch Sublimation aus einem Kolben für sich, nach der Pharm. bavar. u. m. a. nach vorherigem Zusatz von  $\frac{1}{8}$  —  $\frac{1}{4}$  Kohlenpulver, oder mit dem gleichen bis doppelten Gewichte Kreide oder auch Volus einer Sublimation unterworfen, um den größten Theil des dunkelfärbigen Brenzöles zurückzubalten, daher ein nur gelblich gefärbter wenig empyreumatischer Sublimat erhalten wird.

Nach der Pharm. sax., hamb. u. m. a. wird das sogenannte Hirschhornsalz erhalten, wenn man

käufliches kohlenfaures Ammoniak 16 Unzen, rohes brenzliches Thieröl \*) (S. 419)  $\frac{1}{2}$  Unze, genau vermengt und einer Sublimation unterwirft. Nach einigen Angaben soll auch Salmiak mit der doppelten Menge Kreide (oder kohlenfaurem Kali) und  $\frac{1}{32}$  —  $\frac{1}{16}$  Hirschhornöl sublimirt werden, was aber minder entsprechend erscheint, da der Zusatz und das Produkt zu ungleich flüchtig sind, daher hauptsächlich anfangs ätherisches Thieröl übergeht, und zuletzt fast nur reines kohlenfaures Ammoniak sublimirt wird.

Das brenzlich-ölig kohlenfaure Ammoniak hat eine gelbliche, mehr oder weniger ins Bräunliche übergehende Farbe, riecht

\*) Das käufliche stinkende Hirschhornöl ist häufig durch Destillation auf ätherisches Dippelsöl benützt worden, daher zu obigem Zwecke nicht geeignet.

ammoniakalisch - empyreumatisch, wird der Luft und dem Lichte ausgesetzt dunkler, während es an ersterer allmählig verdampft und nur eine braune Substanz zurückläßt; sonst kommt es mit dem vorbeschriebenen Präparate überein, nur ist es etwas schwerer als dieses in Wasser löslich, und muß sich, falls es rein ist, ohne Rückstand sublimiren lassen.

Daselbe wirkt im Allgemeinen wegen des Gehaltes an Brenzöl kräftiger und anhaltender auf das Nerven- und Blutsystem, wird daher von mehreren Aerzten dem reinen Präparate vorgezogen, und in Pulver- so wie Pillenform mit verschiedenen Zusätzen medicinisch angewendet. Man sehe *Moist*, *Arzneimittellehre*, S. 115.

Das wässerige, vom obenauffschwimmenden Oele gehörig getrennte Destillationsprodukt bildet den

### Liquor ammonii pyro-oleosi,

Liquor carbonatis ammoniaci pyro-oleosi, Carbonas ammoniacae pyro-oleosus solutus, Liquor s. Spiritus cornu cervi; brenzlich-ölig kohlensaure Ammoniakflüssigkeit, Hirschhorngeist, welcher nach der Pharm. aust. in diesem Zustande officinell, nach der Pharm. boruss. u m a. aber zuvor einer Destillation zu unterwerfen ist, bis die Hälfte übergegangen, oder nach der Pharm. havar. bis das Destillat die Dichtigkeit von 1,070 zeigt, während andere Vorschriften noch Kohlenpulver zusetzen und dann destilliren lassen, wobei natürlich der größte Theil des Brenzöles zurückgehalten wird, so daß das Destillat: gereinigter oder rectificirter Hirschhorngeist, Spiritus cornu cervi rectificatus, Liquor carbonatis ammonii pyro-oleosus depuratus, wesentlich von dem als roher Hirschhorngeist bezeichneten, und nach mehreren Dispensatorien durch den Handel zu beziehen, erlaubten Präparate verschieden ist, denn solches enthält je nachdem eine geringere oder größere Menge überdestillirt worden, gar fein oder nur wenig von blausaurem Ammoniak, dann blos den ätherischen Antheil des Brenzöles, was in medicinischer Hinsicht beachtenswerth ist.

Der unrectificirte Hirschhorngeist bildet eine bräunliche Flüssigkeit, die einen stark brenzlich-ammoniakalischen Geruch

Präparatenfunde.

und unangenehmen stechend = bitterlichen Geschmack besitzt; in nicht ganz vollen Gefäßen vorrätzig gehalten, setzt sich an den Wänden und Boden derselben ein dunkelfärbiges Häutchen ab, und die Flüssigkeit erscheint nun heller von Farbe; sonst zeigt sie ein spec. Gewicht von 1,060, läßt sich bis auf Rücklassung einer schwarzen Substanz verflüchtigen, braust mit Säuren stark auf und braucht etwas mehr als das gleiche Gewicht verdünnte Schwefelsäure zur Neutralisation.

Der rectificirte Hirschhorngest ist nur weingelb, vollkommen klar, bräunt sich nur nach längerer Zeit, riecht minder widrig empyreumatisch und läßt sich ohne allen Rückstand verflüchtigen.

Um auf den Gehalt an Blausäure zu reagiren, muß man die Flüssigkeit mit einer Auflösung von Eisenvitriol vollständig fällen, den entstandenen Niederschlag gehörig ausfüßen, dann mit schwacher Kalilauge kochen, wo sich eisenblausaures Kali (S. 524) bildet, das mit Essigsäure neutralisirt, dann mit salzsaurer Eisenlösung zusammengebracht Pariserblau (S. 191) liefert.

Fehlerhaft ist dieses Präparat, wenn es trübe ist, nicht die gehörige Concentration besitzt, und erhitzt einen feuerfesten Rückstand hinterläßt, welche Beschaffenheit nicht selten der käufliche Hirschhorngest besitzt, da er durch Zusammenschütteln von Kalkmilch, Salmiak und Hirschhornöl fabrizirt wird.

Man gebraucht solches als Riechmittel, sonst auch innerlich und zu Collyrien ic.

Das brenzliche und gereinigte Thieröl wird unter den pharm. Zubereitungen erörtert.

### g) Ammonium jodatum.

Ammonium hydrojodicum, Hydrojodas ammonii, Joduretum ammonii, Jod ammonium, hydrojodsaures Ammoniak, Ammoniumjodür.

Dieses in der Pharm. gallic. angeführte und in neuern Zeiten in arzneiliche Anwendung gekommene Präparat wird nach derselben nachstehender Weise dargestellt.

Man bereitet sich, wie S. 195 und 530 beschrieben, eine Auflösung des Eisenjodürs (hydrojodsaures Eisenoxydul), bringt

sie in ein geräumiges Zylinderglas und setzt solcher so lange kohlen-saure Ammoniak-solution vorsichtig zu, als noch ein Niederschlag erfolgt, erhitzt dann Alles, das Gefäß in warmes Wasser gestellt oder sonst geeigneter Weise einige Zeit hindurch, denn da das Ammoniakcarbonat (S. 715) mehr Kohlen-säure enthält, als zur Bildung des einfachen Eisenoxydulcarbonats (S. 145) nöthig, so wird auch gleichzeitig ein Antheil derselben frei, der unter Aufbrausen entweicht, jedoch auch nebst einem Theil der eben erwähnten neuen Verbindung von der, das — durch Austausch der Bestandtheile gebildete — hydrojodsaure Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit aufgenommen, demnach wenn man solche nach geendeter Fällung alsogleich filtrirt und dann abdampft, sie wegen nachfolgendem Entweichen der Kohlen-säure und Bildung von Eisenoxydhydrat sich trübt, was eine nochmalige, selbst wiederholte Filtration nöthig macht, daher, um diesem Umstand zu begegnen, es vortheilhaft ist, wie angegeben zu verfahren, um durch Abscheidung der Kohlen-säure alles Eisen zu fällen, wornach man das Fluidum erst filtrirt, den auf dem Filtrum bleibenden Rückstand wiederholt mit heißem destillirten Wasser auswäscht, die sämtlichen Laugen in einer Porzellan-schale zuletzt bei mäßiger Wärme bis zur Trockenheit abdampft, die erhaltene Salzmasse im vierfachen Gewichte warmen destillirten Wasser auflöset, die filtrirte Solution durch langsames Verdunsten zur Krystallisation befördert, und das so und durch weitere Concentration der Mutterlauge erhaltene Salz schnell zwischen Fließpapier trocknet und in wohl zu vermachende Gefäße aufbewahrt.

Außer der eben beschriebenen, hat man noch zwei Methoden dieses Salz darzustellen, und zwar:

a. Man bereitet sich, wie S. 22 beschrieben, flüssige Hydrojod-säure, sättiget solche im geringen Ueberschusse mit Aehammoniakflüssigkeit und dampft die, nun hydrojodsaures Ammoniak enthaltende Lauge in einer Porzellan-schale entweder zum Krystallisationspunkte, oder nach mehreren Angaben gleich zur Trockenheit ab und bewahrt das Salzpulver, wie angegeben, auf.

ß. Man leitet, wie S. 638 beschrieben, in Aehammoniakflüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, als solches noch absorbirt wird; in die so gebildete, in ein Zylinderglas gebrachte Solution des (zweifach-) hydrothion-sauren Ammoniaks trägt man in kleinen Portionen unter fleißigem Um-

rühren mit einem Glasstabe so lange Jod- oder noch besser solches zuvor in Weingeist aufgelöst, ein, bis der sich abscheidende Schwefel anfängt ein graues Ansehen zu zeigen, wornach man das Fluidum filtrirt, und falls es nicht klar, sondern etwas milchig durchgeht, so muß solches mit etwas reinem Kohlenpulver geschüttelt, darauf neuerdings filtrirt, endlich wenn solches nicht sauer und gelb, sondern schwach alkalisch reagirt, ansonst etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak zuzusehen kommt, wie angegeben abgedampft werden.

100 Gran Jod geben 114 Gran dieses Präparates, welches der neuern Ansicht über die Ammoniakverbindungen (Ehrmann's populäre Chemie, 2. Bd., S. 3) aus Jod und Ammonium besteht, demzufolge der Wasserstoff, welcher die Hydrothionsäure nach den beiden letzt erörterten oder das Wasser der ersten Bereitungsart abgibt, an das Ammoniak tritt, damit Ammonium bildet, das sich nun mit Jod vereinigt, dann 87,15 Theile des letzteren und 12,85 des ersteren in 100 Theilen enthält.

Daselbe krystallisirt in kleinen Würfeln, die aber sehr hygroskopisch sind, deßwegen es, wie gesagt, meist nur zur Trockenheit abgedampft vorrätzig zu halten ist, wo es dann ein weißes krystallinisches Salzpulver darstellt, das einen stark stechend salzigen Geschmack besitzt, an der Luft Feuchtigkeit anzieht, zerfließt, wie auch partiell entmischt, demnach gelb wird, sich in Wasser leicht, wie auch in Weingeist auflöst, die wässerige Solution wird gleichfalls durch Einfluß der Luft entmischt, indem — nach der neuern Ansicht — das Ammonium einen Theil Wasserstoff an den Sauerstoff der Luft abgibt, wodurch Wasser gebildet, dann Ammoniak frei wird, das entweicht, daher solche nun sauer reagirt und sich gelb färbt; erhitzt wird es theilweise sublimirt, theilweise aber zersezt. Daselbe darf gehörig beschaffen nicht gelb, feucht seyn, einen Geruch haben und eine gefärbte Auflösung geben.

Die Anwendung dieses Mittels geschieht innerlich in der wässerigen Auflösung mit einigen Tropfen anisshältigem Salmiakgeist versezt, so wie in Salbenform, 1 Drachme auf 1 Unze Fett bei Drüsenkrankheiten; um derartige Geschwülste zu zertheilen, wendet man das auf mittelbarem Wege entstehende Jodammonium an, nämlich 1 Theil reines Kaliumjodid und 4 Theile Salmiak werden zu Pulver zerrieben, genau gemengt in Wein-

wand eingeschlagen und auf die Haut jener Stellen gelegt, auf welche gewirkt werden soll.

Werden beide obgedachten Salze vollkommen trocken, insbesondere das Kaliumjodid neutral zusammengemengt, so erhält man ein weißes, trockenes, geruchloses Pulver; ist solches aber alkalisch, so entwickelt sich Ammoniakgas, das Gemenge wird später braun und stößt dann auch Joddämpfe aus; waren dagegen die Ingredienzien feucht oder haben sie Gelegenheit Feuchtigkeit anzuziehen, so findet eine wechselseitige Reaktion und in dessen Folge die Bildung von Digestivsalz (S. 491) dann hydrojodsaurem Ammoniak (Jodammonium) Statt, welches durch die Hautwärme und deren Ausdünstung verdampft, jedoch von den Poren absorbiert, die beabsichtigte medicinische Wirkung hervorbringt.

#### h) Ammonium muriaticum.

Murias ammoniae, Sal ammoniacus, salzsaures Ammoniak, Chlorammonium, Salmiak.

Dieses in der Natur nur in geringer Menge vorkommende, aber seiner mehrfachen Benützung wegen fabrikmäßig dargestellte Salz macht einen Handelsartikel aus, und ist deswegen als solcher in den nöthigen Beziehungen in der 1. Abtheilung des Commentars, S. 104 erörtert worden; da solches in dem Zustande, wie es im Handel vorkommt, zu medicinischen und chemischen Zwecken nicht anwendbar, so ist vorgeschrieben, um

#### Ammonium muriaticum depuratum,

Murias ammoniae purus, Flores salis ammoniacae simplices, gereinigtes salzsaures Ammoniak, gereinigten Salmiak, einfache Salmiakblumen \*) zu erhalten, nachstehender Weise zu verfahren:

Käuflicher Salmiak, eine beliebige Menge, werde in der hinreichenden Quantität destillirtem Wasser aufgelöst, die Solution filtrirt, in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße bis zur Salzhaut abgedampft; die nach dem Erkalten erhaltenen Krystalle getrocknet und aufbewahrt.

\*) Früher hatte man den Salmiak durch Sublimation gereinigt, daher obiger Name.

Zu bemerken ist: den früher gepulverten Salmiak trage man in 3 Theile — in einem Steingutgefäße befindlichen destillirten — bis zum Sieden erhitztem Wasser ein, und falls sich solcher unter Beihilfe fleißigen Umrührens mit einer reinen hölzernen Spatel aufgelöst hat, wird der Solution, falls das Salz nicht weiß, insbesondere etwas brenzlich war, verhältnismäßig reines gröbliches Kohlenpulver zugerührt, darauf filtrirt, in demselben oder in einem Porzellan- auch Glasgefäße bis zur Bildung einer Salzhaut abgedampft, dann solches an einen kühlen Ort gestellt, dem Krystallisiren überlassen, wobei es gut ist, den Rand des Gefäßes mit etwas Fett zu bestreichen, da durch das an der Wand über der Flüssigkeit sich ablagernde Salz solche vermöge capillarischer Wirkung in die Höhe gehoben, ja selbst über den Rand gelangt, so daß sich auch an der Außenwand eine Salzkruste nach stattgefundenem Verdunsten des Wassers ablagert; die von den gebildeten Krystallen getrennte Mutterlauge wird concentrirt und so weiters auf gleiche Weise behandelt, als sie noch reines Salz liefert, das auf Fließpapier getrocknet und dann aufbewahrt wird.

Sollte das käufliche Salz theilweise oder ganz gelb, daher eisenhältig seyn, so muß die Auflösung desselben mit etwas gepulverter Kreide unter öfterem Umrühren in Digestion gestellt, bis eine Probe der klaren Flüssigkeit blausaures Eisenkali zugetropft, kein vorhandenes Eisen mehr anzeigt, darauf mit etwas kohlen-saurer Ammoniaksolution zur Fällung des aufgelösten Kalkes versetzt, endlich filtrirt und weiter, wie angegeben, behandelt werden.

Der Salmiak hat die in der ersten Abtheilung des Commentars S. 107 angegebene Zusammensetzung, oder er besteht aus

1 Atom Chlor 66,11  
1 » Ammonium (S. 724) oder 33,89 } in 100 Theilen,  
und bildet ungefärbte zusammengehäufte biegsame glänzende Nadeln, die geruchlos sind, einen salzig stechenden Geschmack besitzen, luftbeständig, in 3 Theilen kaltem und gleichen Theilen heißem Wasser, wenig nur in Weingeist löslich sind, und er-  
higt ohne Rückstand sich verflüchtigen lassen.

Nicht entsprechend gereinigt erscheint der Salmiak, wenn

er gefärbt ist, keine klare Auflösung gibt, und solche mit blau-saurem Eisenkali versetzt Eisen, so wie auf zugesetzte Schwefelwasserstoffflüssigkeit Blei oder ein anderes Metall anzeigt, was der Fall, wenn die Behandlung der Auflösung in Zinn- oder verzinnten Gefäßen u. dgl. geschah.

Man gebraucht das gereinigte Salz innerlich als Zusatz zu anderen Mitteln, nicht minder zu Umschlägen, Gurgel-, Waschwasser u. dgl.

Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum,  
S. 168.

### i) Ammonium nitricum.

Nitras ammoniae, Nitrum flammans, Sal ammoniacum nitratum, salpetersaures Ammoniak, flammender Salpeter.

Dieses in der Pharm. hamb. u. m. a., so wie in mehreren Pharmacologien aufgeführte Salz wird erhalten, wenn man in reine verdünnte Salpetersäure so lange kohlensaures Ammoniak einträgt, als noch ein Aufbrausen wahrzunehmen und die Flüssigkeit noch sauer reagirt, oder umgekehrt, flüssiges Ammoniak mit benannter Säure — was unter Temperaturerhöhung erfolgt — neutralisirt, das Fluidum filtrirt, in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme concentrirt, dann dem Krystallisiren überläßt, die erhaltenen Krystalle schnell zwischen Fließpapier trocknet und in gut zu verschließende Glasgefäße aufbewahrt.

Das so erhaltene, aus

1 Atom Säure	67,67	} in 100 Theilen
1 » Ammoniak oder.	21,13	
1 » Wasser	11,20	

bestehende Salz bildet ungefärbte, vier- bis sechsseitige Prismen von salzig kühlend scharfem Geschmack, wird an der Luft feucht, löset sich in 2 Theilen Wasser unter bedeutender Temperaturerniedering auf, und wird durch die Hitze in Wasser dann Stickstoffoxydul zerlegt.

Dasselbe wird als ein vorzügliches antiphlogistisches und diuretisches Mittel in entzündlichen und katarrhalischen Leiden, der Wassersucht u. dgl. sehr gelobt, und in der Auflösung mit Syrup und schleimigen Mitteln verordnet, jedoch mittelbar auch

derart benützt, daß Salmiak und Salpeter zu nehmen verordnet wird. Man sehe RADIUS Arzneiformeln und MOST Arzneimittellehre, S. 122.

#### k) Ammonium oxalicum.

Das oxalsaure Ammoniak wird kaum als Arzneimittel, sondern nur als Reagens auf Kalk (S. 663) angewendet und dargestellt, wenn man in flüssiges Ammoniak so lange zerriebene Kleeensäure unter fleißigem Umrühren mit einem Glasstabe einträgt, als zur Neutralisation nöthig, und die Flüssigkeit alsogleich benützt oder durch gelindes Abdampfen krystallisirt, und dann nach Bedarf einen Theil des Salzes in 9 Theilen destillirtem Wasser auflöset.

Das Salz krystallisirt in ungefärbten Prismen oder Nadeln, die salzig stechend schmecken, an der Luft verwittern, sich in Wasser, nicht aber in Weingeist auflösen, und erhibt eine eigenthümliche Zersetzung erleiden. (Man sehe EHRMANN'S populäre Chemie, 2. Bd., S. 335.)

#### l) Ammonium succinicum,

Succinas ammoniac, bernsteinsaures Ammoniak.

Nur die Pharm. bavar. läßt diese Verbindung im krystallisirten Zustande vorräthig halten und schreibt vor:

Bernsteinsäure 1 Theil in

destillirtem Wasser 3 Theilen aufzulösen, und die Solution in ein gläsernes Gefäß gebracht, mit brenzlichem kohlensauren Ammoniak (Hirschhornsalz, S. 718) zu neutralisiren, dann in demselben Gefäße bei einer  $+ 40^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur zum Krystallisationspunkte abjudampfen; die so und durch weiters Concentriren der Mutterlauge erhaltenen Krystalle in gut zu verschließenden Gefäßen vor dem Lichte geschützt aufzubewahren.

Daselbe soll vierseitige oder rhombische hellbraune Prismen darstellen, die nur einen schwachen Geruch und salzig stechenden Geschmack besitzen, luftbeständig, in 2 Theilen Wasser von gewöhnlicher und gleichen Theilen heißem Wasser, dann 4 Theilen siedenden Weingeist sich auflösen, in der Hitze schmelzen, dann

in Form eines weißen Dampfes sich vollkommen verflüchtigen lassen.

Die österreichische Pharmacopöe schreibt vor, um den

### Liquor ammonii succini pyro-oleosi,

Liquor succinatis ammoniacae, Liquor cornu cervi succinatus, Liquor ammonii pyro-oleosi succini, brenzlich-ölig bernsteinsäure Ammoniakflüssigkeit, brenzlich-ölig bernsteinsalzhaltigen Hirschhorngeist darzustellen, einer beliebigen Menge des Hirschhorngeistes, so lange Bernsteinsäure zuzusetzen, als zur Neutralisation der Flüssigkeit nöthig, welche darauf filtrirt, und in wohl zu verschließenden Glasgefäßen aufzubewahren ist.

Wegen des hierbei stattfindenden Aufbrausens muß das Neutralisiren in einem hohen Zylinderglase, die zerriebene Säure nur in kleinen Quantitäten eingetragen und fleißig mit einem Glasstabe umgerührt, wie auch mäßig erwärmt, und die Reaction gegen die Probepapiere gehörig berücksichtigt werden; damit das Präparat die gehörige Dichtigkeit habe, muß auch der Hirschhorngeist die entsprechende Concentration besitzen.

Die Bildung des Salzes gründet sich auf die nähere Affinität der Bernsteinsäure zum Ammoniak, in dessen Folge die Kohlenensäure abgeschieden wird, die unter Aufbrausen entweicht, daher um deren Abscheidung besser zu bewirken und den Neutralisationspunkt um so genauer treffen zu können, das Erwärmen nöthig ist; da sich hierbei etwas Brenzöl abscheidet, so muß die Flüssigkeit durch naßgemachtes Fließpapier filtrirt und davon getrennt werden, demungeachtet enthält solche nebst dem gebildeten in Wasser aufgelösten bernsteinsäuren Ammoniak noch einen Theil des Brenzöles aufgelöst.

Nachdem zu 4 Unzen gehörig beschaffenen Hirschhorngeistes bei 1 Unze Bernsteinsäurehydrat erfordert werden, so enthält die Flüssigkeit bei 545 Gran bernsteinsäures Ammoniak, das 2 Atome Wasser beim Uebergange im krystallinischen Zustande aufnimmt, folglich bei 790 Gran Salz liefern sollte, falls man solche vorsichtig abdampft, wobei aber der Verlust an Ammoniak, dann der Grad, bis zu welchem es abgedampft und erhitzt worden, in Betracht kommt; 1 Unze der officinellen Bernsteinsäure braucht

je nach deren Wassergehalt 139 — 146 Gran (trockenes) Ammoniak zur Neutralisation.

Die übrigen Pharmacopöen enthalten dieselbe Vorschrift, oder geben wie die Pharm. boruss., saxon., hamb., hass. u. m. a. an: Bernsteinsäure 1 Theil, in 8 Theilen (warmen) destillirtem Wasser aufzulösen und diese Solution mit trockenem brenzlich-ölig kohlensaurem Ammoniak zu neutralisiren, was in der Absicht geschieht, um ein mehr gleichförmiges, von der Beschaffenheit des Hirschhorngeistes unabhängiges Präparat zu erhalten, wobei aber noch die besondere Beschaffenheit des letzteren in Betracht kommt.

Das flüssig brenzlich bernsteinsäure Ammoniak bildet ein gelbes, später dunkler werdendes Fluidum von empyreumatischem Geruch und salzig kühlendem Geschmack, soll ein spec. Gewicht von 1,110 (nach der Pharm. bor., sax. etc. aber 1,045—1,055) besitzen, sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischen lassen; abgedampft erhält man die obbeschriebenen Krystalle, die aber wegen Verlust an Ammoniak sauer sind, daher nur schwer — von Zeit zu Zeit kohlensaures Ammoniak zugefetzt — neutral zu erhalten sind; stärker erhitzt aber ohne Rückstand sich verflüchtigen lassen; mit salzsaurer Eisenoxydsolution versetzt, entsteht ein häufiger braunrother Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht auflöst.

Fehlerhaft ist solches, wenn es nicht neutral mit höchstrectificirtem Weingeist vermischt, sich trübt, mit besagter Eisensolution versetzt, keinen oder geringen Niederschlag gibt, endlich abgedampft gar kein, oder stärker erhitzt ein nicht oder nur schwer flüchtiges eigentlich zersehbares Salz liefert.

Daselbe wird als krampfstillendes, belebendes, schweißtreibendes Mittel innerlich mit verschiedenen Zusätzen medicinisch angewendet.

Selten und nur in der Armenpraxis wird der Hirschhorngeist mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt als

### Liquor ammonii sulfurici Glauberi

medicinisch angewendet, welcher im äußern Ansehen obbeschriebenem Präparate gleicht, aber die angegebene Reaction mit Eisensolution nicht zeigt, und abgedampft ein mehr fixes, nur bei starker Hitze zersehbares Salz liefert.

m) Liquor ammonii sulfurati.

Liquor ammonii sulfurato-hydrothionici, Sulfuretum hydrogenatum ammoniae, Hydrosulfuretum ammoniae liquidum, Liquor s. Spiritus Beguini, Liquor fumans Boylei, Hepar sulfuris volatile, schwefelhaltig hydrothionsaures Ammoniak, hydrothionigsaure Ammoniakflüssigkeit, Beguinsgeist, Boyle's rauchende Flüssigkeit, flüchtige Schwefelleber.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zur Darstellung dieses Präparates nachstehende Vorschrift:

Gereinigter Salmiak 6 Unzen,

Kalkhydrat 21 Unzen,

Schwefel 3 Unzen, werden zuerst jedes für sich gepulvert, dann in einem Glasmörser gemengt, und in eine Retorte gebracht, nach angelegtem Woulf'schen Apparate, in welchem 6 Unzen destillirtes Wasser vorgeschlagen worden, aus dem Sandbade bei allmählig verstärktem Feuer einer Destillation unterworfen und das Destillat in wohlzuvermachten Glasflaschen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Nachdem der Kalk vorzugsweise dazu dient, den Salmiak zu zersetzen und Ammoniak frei zu machen, so erscheint die vorgeschriebene Menge Kalkhydrat zu groß, und daher erweist sich ein dem zu nehmenden Salmiak gleiches Gewicht Kalk genügend den angegebenen Zweck zu erfüllen; da weiters der Schwefel erst auf den Kalk einwirken muß, ehe die beabsichtigte weitere Reaktion Statt findet, so erscheint es entsprechend nachstehender Weise zu verfahren:

6 Unzen Kalk werden mit der erforderlichen Menge Wasser in einem feinguternen Gefäße abgelöscht und ein dünner Brei damit angemacht, dem man die vorgeschriebenen 3 Unzen Schwefelblumen zurührt und bei mäßiger Wärme unter fleißigem Umrühren (da die Masse sonst herumspritzt) zu einer ganz zähen Masse abdampft, die dem Erkalten überlassen, zerreiblich wird und ein grünlichgelbes Pulver liefert, das mit den angegebenen 6 Unzen Salmiak schnell gemengt in eine tubulirte oder auch untubulirte Retorte, in letztere aber derart bringt, daß man einen Papierzylinder in den Hals steckt, der ziemlich tief in den Bauch jener hinabreicht, durch welchen man nun das Gemenge

ohne Verzug einträgt, und falls an den obern Wänden der Retorte etwas hängen geblieben wäre, diese mit Hilfe eines Federbartes oder an ein Holzstäbchen befestigtes Papier *ic.* auswischt. Die Retorte setzt man in ein Sandbad, verbindet mit selber einen angemessen großen Ballon, der leer bleibt, dann mit ungleichschenkeligen Röhren 2 zweihalsige Flaschen, in deren erste 4 Unzen, in die zweite 2 Unzen destillirtes Wasser vorgeschlagen und der längere Schenkel jener tief eingesenkt wird; gut ist es, den Ballon und die erste Flasche in einer Schüssel *ic.* anzubringen, weil, besonders im Sommer, ein Abkühlen der Vorlage sehr nöthig wird; nachdem die Fugen, wie S. 701 angegeben, sorgfältig verkittet worden, wird anfangs mäßiges Feuer gegeben, so daß das Blucken in der ersten zweihalsigen Flasche nicht zu heftig Statt finde; wenn solches schwächer wird, muß man die Hitze steigern, und damit so lange fortfahren, bis keine Tropfen aus dem Retortenhalse in die Vorlage mehr fallen, und sich schon anfängt Schwefel in jenem zu verdichten, wo man die Operation unterbricht, in welchem Zeitpunkte, wenn man keine Welter'sche Verbindungsröhre angewendet hat, vermöge des im Apparate entstandenen leeren Raumes durch den äußern Luftdruck die Flüssigkeit der ersten Flasche im Ballon, und jene der zweiten in die erste Flasche in soweit übergeht, bis das Verbindungsrohr nicht mehr in solche eingetaucht sich befindet, was jedoch ohne alle Gefahr vor sich geht. Man stopft nun die Mündung der letzten Flasche zu und läßt alles erkalten; will man die Retorte erhalten, so ist es gut, ehe solches der Fall, den Ballon abzunehmen und durch den Tubulus *ic.* heißes Wasser in die Retorte einzugießen, damit sich der feste Inhalt möglichst auflöse, ansonst, da solcher seinen Raum beim Erkalten nicht vermindert, wohl aber jene, Risse bekommt. Das im Ballon befindliche orangegelbe Fluidum wird in eine Flasche gebracht, eben so der Inhalt der ersten Flasche, mit jenem der zweiten aber beide ausgeschwenkt, ersterem wird auch etwa 1 Unze reine Schwefelblumen zugesetzt, gut verstopft, 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann das nun dunkelroth gewordene, mit Schwefel nämlich mehr gesättigte Präparat in mehrere kleine Gläser vertheilt, welche möglichst luftdicht zu vermachen, und an einem kühlen dunklen Orte aufzubewahren sind.

Erklärung. Wird Salmiak, Kalkhydrat und Schwefel einer höheren Temperatur ausgesetzt, so wird anfangs aus erstem durch Einwirkung des Kalkhydrates auf die S. 704 beschriebene Weise Ammoniakgas entwickelt, das von dem vorgeschlagenem Wasser absorbiert wird, weshalb anfangs nur gelindes Feuer zu geben ist, ansonst die Gasentwicklung zu tumultarisch erfolgt, wie auch die in den Woulfe'schen Flaschen befindliche Flüssigkeit, besonders jene der erstern aus der S. 704 angegebenen Ursache sehr warm wird, was eine Abkühlung jener nothwendig macht; im weitern Verlaufe der Operation wirkt nach der neuern Erklärungsart der Schwefel auf den Kalk, in dessen Folge unterschwefeligsaurer Kalk, dann Schwefelcalcium (S. 442) entsteht, welches letzteres und der noch vorhandene Salmiak wieder derart auf einander einwirken, daß, wenn man solchen aus Chlor und Ammonium (S. 726) bestehend annimmt, das Chlor an das Calcium, der Schwefel des gebildeten Sulfurides aber an das Ammonium übergeht, und damit Schwefelammonium bildet, das nebst dem vorhandenen Wasser verflüchtigt, und in dem kühl erhaltenen Ballon als eine rothgelbe Flüssigkeit sich condensirt; nach der ältern Theorie wird aber wegen Wasserzersehung einerseits unterschwefeligsaurer Kalk, andererseits Hydrothionsäure (S. 642) gebildet, während der Kalk und das salzsaure Ammoniak ihre Bestandtheile austauschen, so daß salzsaurer Kalk — daraus bei stärkerer Hitze Calciumchlorid und Wasser — dann hydrothionsaures Ammoniak entsteht, das nebst Wasser und dem noch übrigen Schwefel übergeht, so zwar, daß nach dem Verhältnisse des Letztern auch mehr oder weniger hydrothionige Säure (man sehe S. 42 in der Note) gebildet, demnach, wenn das Destillat mit dem Inhalte der Woulfe'schen Flaschen vermischt, Schwefel noch zugesetzt und damit längere Zeit unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen wird, sich von demselben soviel noch auflöst, daß sie vorzugsweise hydrothionigsaures, nebst freies Ammoniak in Wasser aufgelöst enthält, während nach der neuern theoretischen Ansicht das hydrothionigsaure Ammoniak dem fünffach Schwefelammonium (d. i. dem fünffach Schwefelkalium proportional, S. 539) entspricht; wird das Destillationsprodukt nicht mit Schwefel in Berührung gesetzt, so enthält solches ein nicht immer gleiches Verhältniß der dießfälli-

gen Schwefelammonium-Verbindungen (hydrothion und hydrothionigsaures) nebst freies Ammoniak in Wasser aufgelöst, denn es kommt darauf an, bis zu welchem Punkte der Retorteninhalt erhitzt und die Temperatur lange genug unterhalten worden, da, wenn beides im hinreichenden Grade Statt fand, die zurückbleibende steinharte, in kaltem Wasser nur sehr schwer lösliche Masse aus basischem Calciumchlorid, freiem Kalk und Gips besteht, nachdem der zuerst gebildete unterschwefeligsäure in schwefelsauren Kalk und sich verflüchtigenden Schwefel übergeht, gegenheils solcher noch Schwefelkalk oder auch nur beigemengten Schwefel enthält, der sich bei anhaltender stärkerer Erhitzung sublimirt.

Aus dem Gesagten ist zu entnehmen, daß eine unverhältnißmäßig große Menge Kalkhydrat anzuwenden sich nicht entsprechend erweist, dagegen die Zweckmäßigkeit, den Kalk mit Schwefel und Wasser zu behandeln, um die bezügliche Kalkschwefelleber zu bilden, die sich erst im Verlaufe der Destillation erzeugt, wie daraus zu entnehmen, daß der Retorteninhalt eine gelbgraue Farbe annimmt, in welchem Zeitpunkte auch gelbe Tropfen im Ballon sich condensiren; sonst kommt noch zu bemerken, daß das jetzt officinelle von dem, nach der ältern von *Bequin* angegebenen Bereitungsart dargestellten Präparate — durch, bei einer sehr gesteigerten Hitze vorgenommene Destillation von 18 Theilen Kalk, 6 Theilen Salmiak und 3 Theilen Schwefel ohne allen Wasserzusatz erhalten — darin verschieden ist, daß die nach letzterer erhaltene Flüssigkeit nicht allein höchst concentrirt, sondern auch frei von überschüssigem Ammoniak ist, denn solches entwich durch die Fugen des nicht ganz luftdicht angelegten, übrigens sehr kalt zu erhaltenden Ballons, worin sich das später gebildete reine Schwefelammonium condensirte, das eine sehr flüchtige, an der Luft — wegen erfolgender Zersetzung des Dampfes durch deren Bestandtheile — rauchende Flüssigkeit darstellte.

Die übrigen dieses Präparat aufführenden Pharmacopöen weichen im Verhältnisse der Zuthaten, so wie rücksichtlich des Wasserzusatzes ab, welches entweder den übrigen Ingredienzien zugesetzt oder solche trocken zu destilliren und das Wasser vorgeschlagen, oder auch ohne dieses destillirt werden soll, wornach es in der Concentration, so wie des Schwefelgehaltes abweichen

wird; die Pharm. saxon. und andere Vorschriften geben nachstehendes Verfahren an:

Ammoniakflüssigkeit 4 Unzen,  
gewaschene Schwefelblumen 1 Unze, werden durch Schütteln untereinander gemengt, dann wie S. 638 beschrieben, mit Hydrothiongas imprägnirt, bis der Schwefel aufgelöst worden, welche Flüssigkeit dann aufbewahrt wird.

Da gehörig verfahren das Ammoniak sich gänzlich mit Schwefelwasserstoffgas sättigen und dann Schwefel auflösen kann, so bekommt man eine, kein freies Ammoniak enthaltende und falls auch hinreichend Schwefel vorhanden war, fünffach Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit, oder das liquide hydrothionigsaure Ammoniak, das sich auch bildet, wenn man fünffach Schwefelkalium und Salmiak einer Destillation unterwirft, oder in das auf die vorbeschriebene Weise erhaltene ammoniakhaltige Präparat nach Zusatz von Schwefel, Hydrothiongas, bis vom selben nichts mehr ausgenommen wird, einleitet.

Wesentlich verschieden ist der nach der Pharm. horuss., bavar. u. m. a. dargestellte Liqueur ammonii sulfurati s. hydrothionici, welcher darzustellen ist, wenn man in Ammoniakflüssigkeit (allein) wie S. 640 beschrieben, Schwefelwasserstoffgas leitet, als solches noch absorbiert wird, wo sich zweifach hydrothionigsaures Ammoniak, oder nach der neuern Ansicht Hydrothion-Schwefelammonium bildet, das im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt.

Der nach der ursprünglichen Vorschrift bereitete *Veguin's* Geist bildet eine orangegelbe, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, während das nach der gegenwärtigen Vorschrift bereitete Präparat merklich blässer ist, auch stärker ammoniakalisch riecht; wenn es aber, wie angegeben, noch mit Schwefel in Berührung gesetzt worden, so ist dessen Farbe gelbroth, besitzt einen stärkern Hydrothiongeruch und löst sich mit Wasser nicht unverändert mischen, sondern es scheidet sich ein Antheil Schwefel ab, eben so einer Destillation unterworfen, indem ein weniger schwefelhaltiges Schwefelammonium als flüchtiger übergeht; sonst erleidet die Schwefelammoniakflüssigkeit überhaupt, der Luft ausgesetzt, so wie in nicht ganz vollen Gefäßen, beson-

ders unter Einfluß des Lichtes, ja selbst durch die Länge der Zeit eine Zersetzung, indem sich Schwefel als weißliches feinkrystallinisches Pulver zuerst an der Oberfläche derselben absondert, der sich später zu Boden senkt, in welchem Verhältnisse sich solche immer blässer und endlich ganz entfärbt zeigt; sonst erleidet sie durch Säuren, Metalloxyde und deren Salze eine Zersetzung, worauf sich dessen Anwendung als Reagens gründet.

Die nach der Pharm. boruss., bavar. dargestellte Hydrothion-Ammoniakflüssigkeit bildet anfangs eine farblose, durch Einfluß der Luft (welche Sauerstoff an den Wasserstoff abgibt und Schwefel frei macht, der von der übrigen Verbindung zu einer höheren Schwefelungsstufe aufgenommen wird), aber gelblich werdende Flüssigkeit, die gleichfalls nach Schwefelwasserstoff und schwach nach Ammoniak riecht, sonst die vorhin angegebene Zersetzung erleidet, nur daß Säuren aus dem ungefärbten Fluidum bloß Schwefelwasserstoffgas abscheiden, ohne Schwefel zu fällen, was nur der Fall ist, wenn solches gelb geworden.

Ein, kein überschüssiges Ammoniak enthaltendes Präparat bewirkt in der Bittersalzsolution keinen Niederschlag; sonst muß es klar, ohne Bodensatz seyn, verdünnte Säuren müssen reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickeln und Schwefel fällen.

Bei den ältern Aerzten war der Veguinsgeist in Ansehen, welcher als ein, den Organismus schnell durchdringendes und die Excretionen beförderndes Mittel, demnach in der Sicht, Harnruhr, Blasenkatarrh, Leucorrhöe u. in kleinen Gaben in verdünntem Zustande, besonders einem Syrup zugesetzt, angewendet worden, denn in größeren Gaben wirkt er giftig; mit 3 Theilen Weingeist vermischt bildet solcher den früher gebrauchten:

#### Liquor antipodagricus s.,

Tinctura sulfuris volatilis Hoffmanni, so wie 1 Drachme desselben 1 Unze einfachem Syrup zugesetzt den Syrupus sulfuricus.

#### n) Liquor ammonii tartarici,

v. Liquor cornu cervi tartarisatus, welcher nach einigen Pharmacopöen officinell, wird durch Neutralisation des Hirschhorngeistes mit Weinsäure, wie S. 730 angegeben, erhalten.

### III. Pflanzenbasen.

Man hat im organischen Reiche Bestandtheile gefunden, die mehr oder weniger deutlich ausgesprochene basische Eigenschaften besitzen, und diesem gemäß erstere Alkaloide, letztere Subalkaloide genannt, während andere aus vegetabilischen so wie thierischen Substanzen abgetriebenen Edukte sich chemisch in different verhalten; da dieselben in der Regel die eigenthümlichen Wirkungen der Vegetabilien und animalischen Stoffe äußern, so gab dieser Umstand Veranlassung, sie medicinisch anzuwenden, wozu sie vorzugsweise geeignet scheinen, als solche schon in sehr kleinen Gaben auf den Organismus wirken, sich in mehrfacher Form verordnen lassen, und auch stets gleichförmig verhalten; doch kommt in Betracht, daß die beabsichtigte Reinwirkung der alkaloidischen und analogen Stoffe im Allgemeinen nicht in allen Fällen dem bezüglichen Heilzwecke entspricht, da die anderen Bestandtheile der als Heilmittel gebrauchten Pflanzen und Thierprodukte auch einen wesentlichen Antheil auf die arzneiliche Aktion haben, und jene oft wesentlich so wie mehr zuzugend modificiren, weshalb deren ausschließliche Benützung sich keinesfalls erhalten hat, außerdem ist die Darstellung dieser näheren Bestandtheile im reinen Zustande mit großen Schwierigkeiten und Kosten verbunden, daher nur wenig Ausbeute, besonders wenn man nur kleine Mengen oder nicht ganz qualitätsmäßige Pflanzentheile u. in Arbeit nimmt, erhalten wird, auch solche große Umsicht und Aufmerksamkeit erheischt, so zwar, daß sie bei einer nicht sehr genauen Manipulation durch die einwirkenden Säuren, Alkalien und höhere Temperatur umgewandelt und entmischt werden; endlich setzen derartige Arbeiten besondere Apparate und sonstige Vorrichtungen voraus, die nicht in jeder Apotheke vorhanden sind, aus welcher Ursache auch deren Darstellung selten in den pharmaceutischen Laboratorien vorgenommen, demnach auch im Nachfolgenden nur die Bereitungsart der wichtigsten alkaloidischen Stoffe aufgenommen und näher erläutert wird.

Nach Ansicht des Verfassers käme es bei Darstellung der zum medicinischen Gebrauche bestimmten alkaloidischen und dergleichen näheren Stoffe weniger auf ihre chemische Reinheit als

Präparatentunde.

vielmehr darauf an, die gleichzeitig vorhandenen, erwiesener Maßen unwirksamen Bestandtheile abzuschneiden und sie von stets gleichförmiger Beschaffenheit darzustellen, wodurch Arzneimittel erhalten würden, die weniger kostspielig zu stehen kommen und auch der medicinischen Anwendung mehr entsprechen, besonders wenn in jedem Bezirke nur einige mit den erforderlichen Apparaten, so wie in diesen Arbeiten mehr erfahrene Apotheker deren Darstellung übernehmen und für die gehörige Qualität derselben cavent seyn würden.

Ohne Rücksicht auf die mehr oder weniger ausgesprochene Alkalität werden die wichtigsten näheren organischen Bestandtheile nachstehend in alphabetischer Reihenfolge angeführt, und zwar:

1. Aconitinum, Aconitin, in den Blättern und Samen des Eisenhutes enthalten; man sehe hierüber Ehrmann: das Neueste aus dem Umfange der Pharmacie, 1. Heft, S. 165 (2. Aufl., S. 155), dann 6. Heft, S. 139, und der Aconitsalbe, S. 140.

2. Aloëinum, Aloë, einen wesentlichen Bestandtheil der Aloë ausmachend; eben allda, S. 166.

3. Althaeinum s. Asparagium, Althain oder Asparagin, in der Eibischwurzel, den Spargelprossen, der Schwarzwurzel und selbst der Süßholzwurzel vorkommend; man sehe 4. Heft des Neuesten aus der Pharmacie etc., S. 83, dann der verschiedenen Spargelzubereitungen, 2. Heft, S. 96.

4. Amygdalinum, Amygdalin, einen Bestandtheil der bitteren Mandeln ausmachend, woraus sich unter Gegenwart des Wassers und eines zweiten in denselben vorhandenen Stoffes, Synaptase genannt, Blausäure dann Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) bildet, wegen welcher Eigenthümlichkeit man diese beiden Stoffe anstatt der medicinischen Blausäure in der Absicht zum medicinischen Gebrauche vorschlug, um ein stets gleichförmig wirkendes Mittel in Anwendung zu bringen; jedoch scheint man wieder davon abgekommen zu seyn, weshalb, da die Darstellung des Amygdalins, so wie der Synaptase im 6. Hefte des Neuesten, S. 116 und S. 138, weiters 1. Heft, S. 167 (2. Aufl., S. 157)), dann S. 141, allwo auch das Nähere über Benzoylwasserstoff oder das besagte Bittermandelöl, end-

lich S. 116 (2. Aufl., S. 106) der statt des reinen Amygdalins als Arzneimittel anwendbaren *Phyllis amara*, oder der *Farina amygdalarum praeparata* zu entnehmen ist, hier übergangen wird, nachdem auf Wunsch des Verlegers dieses Werk innerhalb bestimmter Gränzen gehalten werden soll.

5. *Atropinum*, *Atropin*, in der Wurzel, dem Kraute und Beeren der *Atropa belladonna* vorkommend und die giftigen Eigenschaften dieser Pflanzentheile im hohen Grade äüßernd; man sehe 1. Heft des Neuesten, S. 152.

6. *Berberinum*, *Berberin*, in der *Berberigenwurzel* vorkommend; man sehe 4. Heft des Neuesten, S. 89.

7. *Brucinum* s. *Caniramium*, *Brucin*, einen Bestandtheil der *Ignatiusbohne*, der unechten *Angustura* und der *Krähenaugen* nebst *Strychnin* ausmachend; man sehe bei letztbenanntem Alkaloid.

8. *Bryonium*, *Bryonin* heißt der Bitterstoff der *Zaunrübe* (1. Abtheilung des Commentars, S. 183), der aber im reinen Zustande noch nicht dargestellt worden.

9. *Coffeinum*, *Kaffein* oder *Caffein*, im *Kaffee*, *Thee* und *Cacao*.

10. *Cantharidinum*, *Cantharidin*, der blasenziehende Stoff der spanischen Fliegen; man sehe 4. Heft des Neuesten, S. 110, so wie bezüglich des *Cantharidinum oleosum*, und der weitern Benützung des scharfen Stoffes zu verschiedenen blasenziehenden Mitteln, wie *Taffeta et Charta vesicatoria*, der scharfen *Cantharidentinktur*, *Salbe* u. sehe man 6. Heft des Neuesten, S. 104, dann 2. Heft, S. 100 u. f. w.

11. *Castorinum*; man sehe Neuestes der Pharmacie, 1. Heft, S. 76 und 4. Heft, S. 71, so wie *Castoreum*, 3. Heft, S. 41.

12. *Chelidonium* wird von Probst und Keuling als Bestandtheil des großen Schöllkrautes (*Chelidonium majus*) angegeben, außer welchem solches noch eine eigenthümliche Säure, dann zwei besondere Stoffe, nämlich *Chelerythrin* (*Pyrrhopin* nach *Paler*) und *Chelidoranthin*, welches den gelben Färbestoff des Milchsaftes darstellt, enthalten soll; man

sehe Annalen der Pharm., 19. Bd., S. 113 und 131, dann 35. Bd., S. 113.

13. Chininum, Chinin.

14. Cinchoninum, Cinchonin; da beide, besonders ersteres für sich und in Verbindung mit Säuren medicinisch angewendet und als Sulfate auch officinell sind, so ist es nöthig, solche hier näher zu erläutern.

Zur Darstellung des schwefelsauren Chinins:

Chininum sulfuricum,

Sulfas chinini s. quinicus, gibt die österreichische Pharmacopöe nachstehende Vorschrift:

Calisaya chinarinde 3 Pfund, werde gröblich zerstoßen, in einem feinguternen Gefäße mit kochendem gemeinen Wasser 18 Pfund, dann concentrirter Salzsäure 1 Unze übergossen, und unter öfterem Umrühren 12 Stunden hindurch digerirt, darauf das Fluidum mit Hilfe des Auspressens abgetrennt, der Rückstand aber mit der gleichen Quantität Wasser und Salzsäure noch zweimal behandelt. Die erhaltenen zusammengesetzten Flüssigkeiten werden in einem zinnernen Kessel bis auf 6 Pfund Rückstand abgedampft, welchem nach dem Erkalten:

Neßalk mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit angerührt, in solcher Menge zugesetzt, daß das eingetauchte gelbe Probepapier leicht gebräunt wird, wornach man alles einen Tag hindurch in Digestion stellt, dann den Niederschlag auf ein Filtrum sammelt, ihn mit wenig kaltem Wasser ausfüßt, trocknet und mit 4 Pfund Weingeist auskocht; das alkoholische Fluidum durch Abfiltriren und Auspressen absondert, mit verdünnter Schwefelsäure übersättiget, dann nach Zusatz von 6 Drachmen thierischer Kohle mit 1½ Pfund destillirtem Weingeist einer Destillation unterwirft, um den Weingeist wieder zu gewinnen; der in der Retorte bleibende Rückstand wird nun filtrirt und dem Krystallisiren überlassen, welche so und durch weiteres Concentriren der Mutterlauge erhaltenen Krystalle auf ein leinenes Tuch gesammelt, dann zwischen Fließpapier eingeschlagen, getrocknet werden.

Zu bemerken ist: Unter den drei Hauptsorten Chinarinde enthält die in der ersten Abtheilung des Commentars als Califayarinde beschriebene Waare den größten Chiningehalt, welche man, nachdem sie in ein gröbliches (vom feinen Antheile durch Absieben getrenntes) Pulver verwandelt worden, in einen geräumigen Steinguttopf bringt, mit der vorgeschriebenen Menge heißem reinen Wasser übergießt, alles durch Umrühren mit einer reinen hölzernen Spatel unter einander mengt, und auf eben diese Weise die gehörige Menge Salzsäure, früher mit dem dreifachen Gewichte destillirten Wassers verdünnt hinzusetzt, dann das Gefäß an einen warmen Ort gestellt, unter öfterem Umrühren die Digestion, die Absonderung des Fluidums aber derart vornimmt, daß man den Brei auf ein aufgespanntes Seihetuch überleert, und wenn nichts mehr abtropft, letzteres gehörig zusammengeslagen in einer hölzernen Presse auspreßt, welche Behandlung, wie angegeben, noch zweimal wiederholt wird, wobei man, besonders das letzte Mal stärkere, nämlich bis zum Siedepunkt des Wassers (S. 671) gesteigerte Hitze anwenden kann. Den so erhaltenen, in Steingutgefäßen oder großen Glaschen zusammengegoßenen Chinaauszügen wird jetzt am zweckmäßigsten, so viel Aegkalisauge unter fleißigem Umrühren zugesetzt, daß die Säure nur noch schwach vorwaltet, daher wenn von solcher zu viel hinzugebracht worden wäre, man solche mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauern Reaction wieder ansäuern muß, dann 24 Stunden ruhig stehen läßt, darauf die Flüssigkeit vom gebildeten Bodensatz klar abgießt, letzteren auf ein dichtes Seihetuch bringt, abtropfen läßt und zuletzt einige Male mit kaltem destillirten Wasser auswäscht.

Die so behandelte Flüssigkeit dampft man nun in einem Sinnenkessel oder auch in großen Porzellanschalen im Wasserbade bis zu dem angegebenen Punkte ab, und rührt nun dem concentrirten Fluidum die Kalkmilch zu; in der Regel rechnet man auf jedes Pfund der in Arbeit genommenen Chinarinde  $\frac{1}{2}$  Unze (höchstens 5 Drachmen) reinen Aegkalk, den man mit Sorgfalt ablöscht, so daß er anfangs einen ganz feinen Brei bildet, dem man nach und nach noch so viel Wasser zurührt, daß er eine milchichte Flüssigkeit bildet, die man kurze Zeit ruhig stehen läßt, sie von den abgesetzten gröbereren Theilen abgießt, letztere

in einem Porzellanmörser zerreibt, wieder Wasser zugießt u. s. w. als diese noch gehörig beschaffene Kalkmilch liefern, die nun jenem zugerührt wird. Der mit Kalk versetzte China-Auszug wird in das Steingutgefäß oder die Flasche zurückgebracht und der gegenseitigen Einwirkung überlassen, welche man durch Umrühren oder Schütteln begünstigt, darauf die Trennung der Flüssigkeit vom Präcipitate vornimmt, indem man Alles auf ein ausgespanntes, mit weißem Fließpapier belegtes Seihetuch bringt, und nach erfolgtem Abtropfen der ersteren letzteren einige Male mit nur in geringer Menge aufzugießendem kaltem destillirten Wasser ausfüßt, dann mit Fließpapier bedeckt, dem Trocknen an einem warmen Orte überläßt; die erhaltene gelbgraue Masse wird nun zu Pulver zerrieben, in einen Kolben gebracht, mit der vorgeschriebenen Menge, am besten höchstreficirten Weingeist übergossen und — der Kolben leicht verstopft, im Wasser-, Sandbade oder sonst geeigneter Weise einige Stunden lang digerirt, zuletzt auch bis zum Aufwallen erhitzt, und gleich darauf die Absonderung des Fluidum vorgenommen, zu welchem Zwecke ein hinreichend großer Filtrirtrichter von Porzellan, auf dem Hals einer erwärmten Flasche ruhend, mit dem nicht über den Rand desselben hinausragenden Papierfiltrum versehen und nach dem Aufgießen des Kolbeninhaltes mit einem Deckel oder Glasplatte versehen wird; der auf dem Filtrum befindliche kalkige Rückstand wird entweder mit heißem Weingeist, als solcher noch bedeutend bitter schmeckend abfließt, ausgelaugt, oder noch besser in den Kolben zurückgebracht, wie angegeben extrahirt und auf gleiche Weise die Solution abgefondert, was man, wenn solche noch stark bitter schmeckt, nochmals oder jezt das Auslaugen mit erwärmtem Weingeist vornehmen kann.

Die erhaltenen vereinigten Linturen werden weiters wie vorgeschrieben oder nachstehender Weise behandelt: man bringt sie nämlich ohne einen Zusatz in eine Retorte und zieht den Weingeist durch Destillation aus dem Sand- oder Wasserbade ab, so daß nur 6 — 8 Unzen Fluidum im Rückstande bleiben, das nach abgenommener Vorlage in eine geräumige Porzellanschale überleert, dem Erkalten überlassen, darauf filtrirt, der auf dem Filtrum bleibende Rückstand einige Male mit gemeinem Weingeist

ausgewaschen, das Filtrat in ein Zylinderglas gebracht, und jetzt erst mit reiner verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschusse, nämlich bis zur ganz schwachen Röthung des blauen Lakmuspapieres versetzt wird; geseht nun die Lauge nicht von selbst salzartig, so dampfe man sie bei gelinder Wärme so weit ab, bis ein Salz anfängt sich abzuscheiden, in welchem Zeitpunkte dieselbe bis zum Erkalten beständig umgerührt wird; worauf man durch Neigen des Gefäßes, Andrücken des Salzes an die Wände der Schale *rc.* die Mutterlauge abzusondern trachtet; wenn solche möglichst abgegossen worden, rührt man dem rückbleibenden Salze eine kleine Quantität kaltes destillirtes Wasser zu, und sondert dieses mit den färbenden Theilen beladen auf die vorangegebene Weise wieder ab; ist solches durch diese Behandlung ziemlich weiß geworden, so wird es durch Auflösen in 12 — 15 Pfund kochendem destillirten Wasser, dem man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hat, darauffolgendes Abdampfen der, nöthigenfalls filtrirten Solution bei gelinder Wärme und ruhiges Ueberlassen der hinreichend concentrirten Lauge an einem kühlen Orte zum Krystallisiren gebracht, auf welche Art die von dem sich abgeschiedenen Salze abgegoßene Flüssigkeit weiters behandelt, sämtliche Krystalle aber auf weißes Filtrpapier gebracht, getrocknet und sodann aufbewahrt werden.

Die von der gestörten Krystallisation abgegoßene Mutterlauge, so wie die Absüßwässer und die letzten Antheile der von der Reinigung zurückbleibenden Lauge werden zusammengegossen, concentrirt, und bei einer künftigen Operation der bereits mit dem Kalke versetzten China-Auszüge zugemischt, um so das in selber vorhandene Chinin zu gewinnen.

**Erklärung.** Die Königschinarinde enthält als wesentlichen Bestandtheil Chinin, außerdem Chinasäure, Chinaron und andere extractive Bestandtheile (man sehe 1. Abtheilung des Commentars, S. 300), welche von dem salzsäurehaltigen Wasser mit Hilfe der Wärme aufgenommen werden; um jedoch von den unwesentlichen Stoffen nicht zu viel aufzulösen, darf die Einwirkung besagter Flüssigkeit behufs der Extraktion anfangs bloß durch Digestionswärme unterstützt, daher nur zuletzt die Temperatur bis nahe + 80° gesteigert werden;

damit das feine Pulver die Absonderung des Fluidums auf dem Seihetuch, indem es sich fest an solches anleget, nicht erschwere, ist es gut, wie gesagt, solches durch Absieben zu entfernen. — Wasser allein löset die Chininverbindungen ungleich schwerer auf, daher die Anwendung der Salzsäure eine vollständigere Ausziehung derselben bewirkt; um aber die von der sauern Flüssigkeit gleichzeitig aufgenommenen extraktiven Theile wieder möglichst abzuscheiden, erweist sich der Zusatz von Alkaliflüssigkeit vortheilhaft, nur darf solche nicht im Ueberschusse hinzugebracht, sondern die Säure, wie früher angegeben, etwas vorwalten, da sonst schwerlösliches Chinin mit ausgeschieden würde. Dampft man die saure Flüssigkeit, ohne sie früher auf die besagte Weise zu behandeln, in einem zinnernen Kessel ab, so bildet sich salzsaures Zinnorydul, das die Eigenschaft besitzt, das Chinaroth in Verbindung mit dem Orydul und nach Verhältniß auch andere Stoffe zu fällen.

Der im weitern Verlaufe der Operation zugesetzte Kalk bewirkt, indem er sich mit sämmtlicher Salzsäure verbindet, die Abscheidung des Chinins, jedoch auch der vorhandenen extraktiven und färbenden Substanzen, indem diese mit dem überschüssigen Kalk verbunden gefällt werden, so daß die über dem Kalkpräcipitate befindliche Flüssigkeit klar und weingelb erscheint und außer salzsauren Kalk nur wenig von obgedachten Stoffen nebst etwas Chinin aufgelöst enthält; ein Ueberschuß von Kalk vermehrt nicht allein die Masse, erschwert die nachfolgende Behandlung, sondern wirkt auch weiter zersetzend ein; weßhalb es nicht gut ist, von solchem eine unverhältnißmäßige Menge anzuwenden, der außerdem in möglichst feiner Zertheilung, demnach nicht im dickbreiigen Zustande, viele grobe Theile einschließend, anzuwenden ist; sonst ist noch zu bemerken, daß, damit in der Flüssigkeit wenigst möglich Chinin aufgelöst bleibe, solche zu concentriren und der gebildete Niederschlag nur mit wenig kaltem Wasser auszuwaschen ist, um nicht mit den salzigen und andern löslichen Theilen auch viel Chinin auszugiehen.

Durch die nachfolgende Behandlung des getrockneten und zu Pulver zerriebenen Kalkpräcipitates mit höchstrectificirtem Weingeist wird die Auflösung des, der kalkigen Masse beigemengten Chinins beabsichtigt, womit aber auch die harzigen

und sonstige extractive Stoffe ausgezogen werden, was deren Entfernung wieder nothwendig macht, die vorgeschriebener Weise durch die zugesetzte thierische Kohle beabsichtigt wird, welche aber, damit sie nicht anderweitig nachtheilig wirke, früherhin von dem beigemengten basisch phosphorsauren Kalk durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und darauffolgendes sorgfältiges Auswaschen zur Entfernung der salzigen Theile, befreit werden muß; da jedoch immer von selber eine nicht unbedeutende Menge Chinin zurückbehalten wird, das, um keinen Verlust zu erleiden, nur durch wiederholte Behandlung der Kohle mit starkem Weingeist mit Hilfe der Wärme gewonnen werden kann, was die Operation noch mehr in die Länge zieht und Kosten verursacht, so erweist sich das angegebene Verfahren vortheilhaft, nach welchem die alkoholischen, heiß abfiltrirten Auszüge der Destillation unterworfen und dem Erkalten überlassen wird, wo sich das Harz nebst dem in andern, außer der Calisaya = angewendeten Chinarinden gleichzeitig vorhandenen Cinchonin gemengt mit einem Theil Chinin abscheidet, welches letzteres man wieder durch das angegebene Auswaschen des Filtrurückstandes mit gemeinem Weingeist auszuziehen trachten muß; wird endlich das in der Flüssigkeit vorhandene Chinin im geringen Ueberschusse mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, und das so gebildete Chininsulfat, nöthigenfalls die Flüssigkeit gehörig concentrirt, durch Umrühren gestört, zu krystallisiren, so scheidet sich dasselbe als schwer löslich pulverig, ab und in der Mutterlauge befinden sich die färbenden Theile; der in selber aufgelöst gebliebene Antheil besagten Salzes läßt sich durch Abdampfen noch gewinnen, doch ist er gewöhnlich durch die beigemengte harzige Substanz gefärbt und dadurch schwer krystallisirbar, weshalb, um solchen rein zu erhalten, man die von dem weißen Salzpulver abgessene Mutterlauge in eine Porzellanschale gebracht, derselben unter unausgesetztem Umrühren concentrirte gereinigte Schwefelsäure etwa  $\frac{1}{4}$  dem Raume nach zusetzt, so aber, daß keine merkliche Erhigung derselben statt findet; man läßt alles einige Stunden in gegenseitiger Verührung, verdünnt darauf mit 10 Theilen destillirtem Wasser, rührt ganz dünne Kalkmilch zu, so aber, daß die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt, filtrirt solche von den gebildeten Gips ab, preßt solchen aus, versetzt das erhaltene Flui-

dum weiters mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, und behandelt den gebildeten Kalkpräcipitat ganz so, wie früher angegeben, mit höchstrectificirtem Weingeist in der Wärme u. s. w., wie man auch nöthigenfalls die alkoholische Solution, nachdem die Hälfte des Weingeistes abdestillirt, dann mit Schwefelsäure schwach angesäuert worden, über reine thierische Kohle filtriren kann, ehe man sie weiter abdampft und zum Krystallisiren befördert; — da das sich krystallisirende Chininsulfat gewöhnlich basisch ist, so muß es, um es durch Umkrystallisiren zu reinigen in, mit verdünnter Schwefelsäure sehr schwach angesäuertem Wasser aufgelöst werden &c.

Man hat noch mehr oder weniger abweichende, in den übrigen Pharmacopöen, so wie in den Werken über Chemie und den pharmaceutisch = chemischen Zeitschriften angegebene Vorschriften zur Darstellung des in Rede stehenden Salzes, die hier zu erörtern um so weniger der Ort ist, als das Produkt dadurch keine veränderte Beschaffenheit erlangt, und die Abweichung sich nur auf das besondere einzuschlagende Verfahren, die Nebenbestandtheile der Chinarinde abzuscheiden und das Chinin an die Schwefelsäure zu binden, sich bezieht, was bei aufmerksamer Ausführung der erläuterten Procedur erprobtermaßen sicher erreicht wird.

Um nun aus dem auf die vorbeschriebene Weise erhaltenen Sulfate das Chinin:

### Chinium,

Chininium, *Chin i u m* abzuscheiden, gibt die Pharm. boruss. nachstehende Vorschrift:

Schwefelsaures Chinin eine beliebige Menge, werde in einer hinreichenden Menge (schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem) destillirtem Wasser aufgelöst, der in ein geräumiges Zylinderglas gebrachten Solution unter fleißigem Umrühren mit einem Glasstabe, so lange eine mit dem dreifachen Gewichte destillirtem Wasser

verdünnte Aegnatronlauge (S. 554) zugefügt, als noch eine Trübung erfolgt, der durch Entziehung der Schwefelsäure, die an das Natron übergeht, gebildete Nieder-

schlag auf ein Filtrum gesammelt, mit destillirtem Wasser vollkommen ausgefüßt und dann getrocknet.

Das so erhaltene Hydrat des Chinins, welches bei 4 pCt. Wasser enthält, bildet ein weißes (zuweilen etwas graulich ausfallendes) lockeres Pulver, das geruchlos ist, aber einen stark bitteren, der Chinarinde eigenthümlichen Geschmack besitzt; es braucht über 200 Theile kaltes Wasser zur Auflösung, vom Weingeist wird es besonders mit Hilfe der Wärme viel leichter aufgenommen, eben so vom Aether; erhitzt schmilzt solches und erstarrt nach dem Erkalten zu einer harzigen Masse, welche wasserfreies Chinin ist, und in Berührung mit Wasser gebracht, solches unter Aufquillen wieder aufnimmt; stärker erhitzt verbrennt es ohne Rückstand; mit verdünnten Säuren zusammengebracht bildet dieses Alkaloid eigenthümliche Salze, deren mehrere medicinisch angewendet werden, und zwar das officinelle, auf die obbeschriebene Weise dargestellte schwefelsaure Chinin,

#### Chininum sulfuricum,

Sulfas chinini, welches ungefärbte, zarte seidenartig glänzende, etwas biegsame, meist büschelförmig zusammengehäufte Nadeln bildet, die keinen Geruch, aber einen bitteren der Chinarinde ganz gleichen Geschmack besitzen, an der Luft langsam verwittern, indem sie bei 11 pCt. Wasser verlieren, sich in kaltem Wasser und Aether schwer, leichter in heißem Wasser, am leichtesten in starkem Weingeist auflösen lassen; bis  $+ 80^{\circ}$  R. erhitzt und dabei etwas gerieben phosphorescirt dieses Salz, weiter erhitzt schmilzt es zu einer Masse, die nach Verlust des Krystallwassers eine schöne rothe Farbe annimmt, und dann eine Zersetzung unter Bildung besonderer Produkte (Archiv der Pharm., 17. Bd., S. 297) erleidet, wobei es einen widerlich riechenden Dampf ausstößt; bei noch mehr gesteigerter Temperatur verbrennt es ohne Rückstand.

Wenn man das Chinin mit mehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, als zu dessen Neutralisation nöthig, oder das vorbeschriebene Salz in mit etwas obgedachter Säure versetztem Wasser auflöst, und die Solution vorsichtig abdampft, so erhält man das saure schwefelsaure Chinin (welches jedoch von einigen Chemikern als eine neutrale, obiges Salz aber als

eine basische Verbindung angesehen wird), das in kleinen, farblosen durchsichtigen, zugespitzten Prismen krystallisirt, in 11 Theilen kaltem, noch leichter in heißem Wasser, wie auch in Weingeist löslich ist; die Auflösung reagirt sauer, die leichte Auflösung des sauren Salzes kommt zu beachten, da, wenn sich letzteres bei Darstellung des officinellen Salzes bildet, die Lauge nur schwer zum Krystallisiren zu bringen ist, was nothwendig macht, derselben bis solche nicht mehr merklich sauer reagirt, — aber auch nicht mehr — Ammoniakflüssigkeit zuzutropfen; ist die Säure in bedeutender Menge im Ueberschusse vorhanden, so kann solche selbst zersezend einwirken, indem durch solche die Lauge sich roth färbt und späterhin, wenn nämlich stärker erhitzt wird, Verfohlung eintritt.

Die Reinheit des officinellen Salzes ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, der eigenthümlichen Krystallisation, dem reinen Chinageschmack, Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, vollkommene Auflöslichkeit in höchstrectificirtem Weingeist, wie auch in schwefelsäurehaltigem Wasser, endlich dem besondern Verhalten in der Hitze. Dasselbe wird, besonders in Frankreich, fabrikmäßig bereitet, daher es im Materialhandel als Waare, jedoch nicht selten verfälscht vorkommt, und zwar hat man solches mit den verschiedenartigsten Substanzen gemengt gefunden, so mit Zucker, der sich in kaltem Wasser leicht auflöst, mit fein krystallinischem Gips (in Weingeist unlöslich), Stearin (in schwefelsäurehaltigem Wasser nicht löslich); mit Zinkoryd (nach dem Erhitzen des Salzes in einem Löffel nebst Kohle zurückbleibend, und sich dann in verdünnter Schwefelsäure leicht auflösend); weiters Mannit (gleichfalls in kaltem Wasser löslich); vorzugsweise scheint häufig *Salicin* dem Chininsalze beigemischt zu werden, da solches sehr beschränkte Anwendung findet, aber doch in bedeutenden Mengen dargestellt und abgesetzt wird; was man am besten derart ermittelt, daß man das verdächtige Salz in schwefelsäurehaltigem Wasser auflöst, dann Ammoniakflüssigkeit zusetzt, wodurch das Chinin abgetrennt, *Salicin* aber aufgelöst bleibt, daher die von jenem durch Filtration abgetrennte Flüssigkeit abgedampft und mit höchstrectificirtem Weingeist digerirt, das *Salicin* aufgelöst wird (man sehe auch 1. Heft des Neuesten, S. 156).

Außer dem officinellen Sulfate finden zuweilen noch nachstehende Chininsalze medicinische Anwendung, und zwar:

a. *Chininum aceticum*,

Acetas chinii, essigsaures Chinin; reines Chinin werde in concentrirte, in einem Kolben erhitzte Essigsäure eingetragen, als zu deren Neutralisation nöthig, worauf man noch etwas derselben Säure zusetzt, bis nahe zum Sieden erhitzt, filtrirt und die Flüssigkeit in einer Schale dem Erfalten überläßt; die von den abgeforderten Krystallen getrennte Mutterlauge abgedampft, liefert das in solcher noch aufgelöst enthaltene Salz, das gehörig getrocknet, aufbewahrt wird.

Daselbe bildet sehr feine weiße nadelförmige Krystalle, die bitterchina-artig schmecken, in kaltem Wasser schwer, leichter mit Hilfe der Wärme auflöslich, und schon bei mäßiger Erhitzung einen Theil der Säure verlieren.

β. *Chininum chinicum*,

Chinas chinii, chinasaures Chinin. Unter der Bezeichnung: *Extractum chinae regiae frigide paratum*, ist nach mehreren Pharmacopöen ein Präparat officinell, das erhalten wird, wenn man gröblich gepulverte (gleichfalls von dem feinen Antheile, welche das Filtriren des Auszuges erschwert, abgesteifte) gelbe Chinarinde in einem Glas- oder Steingutgefäße mit soviel kaltem destillirten Wasser übergießt, daß solches etwa einen Zoll hoch über dem Pulver steht, alles 48 Stunden lang unter öfterem Umrühren stehen läßt, die Flüssigkeit mittelst eines Seieutuches absondert, den Rückstand auspreßt, darauf aber noch 2 — 3 Mal auf dieselbe Weise behandelt; sämmtlich erhaltene und colirte Fluida im Wasserbade bei gelinder Wärme zur Consistenz eines Syrops abdampft, sie dem Erfalten überläßt; die so erhaltene dicke Masse mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, daß das so gebildete Fluidum durch Fließpapier filtrirt werden kann, welches nach erfolgter Filtration abermals im Wasserbade zur Consistenz eines liquiden Extractes abgedampft wird.

Das kalte Wasser zieht vorzugsweise das in der angewendeten Rinde enthaltene chinasaure Chinin und Kalk nebst extractiver und gummiger, dann rother harziger Substanz aus, welche

tere durch das nachfolgende Auflösen in wenig kaltem destillirten Wasser und Filtriren größtentheils abgetrennt wird, so daß besagte Verbindung mit den leichter löslichen Beimengungen aufgelöst bleibt, woraus nun das braune Extrakt besteht, einen säuerlich-bittern, etwas zusammenziehenden Geschmack besitzt, längere Zeit Kryalle absetzt, welche chinasaurer Kalk sind; reines chinasaures Chinin wird dagegen erhalten, wenn man eine wässerige Auflösung der Chinasäure \*) so lange mit Chinin versetzt, daß die Säure nur noch schwach vorwaltet, worauf man die Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme zur Syrupconsistenz abdampft, und an einen kühlen trockenen Ort gebracht, dem Krystallisiren überläßt u. s. w.

Man erhält weiße, oder etwas gelbliche warzenförmig zusammengehäufte Nadeln, die einen zusammenziehend bittern Chinageschmack besitzen, an der Luft ein fast hornartiges Ansehen bekommen, in Wasser leicht, eben so in Weingeist löslich sind.

#### γ. Chininum citricum,

Citras chinii, citronensaures Chinin; dasselbe wird wie das essigsaure Chinin dargestellt, krystallisirt gleichfalls in weißen nadelförmigen, aber in Wasser schwieriger löslichen Prismen.

#### δ. Chininum ferro-cyanicum,

Ferrocyanas chinii, eisenblausaures Chinin. Die Pharm. gallic. (man sehe auch das Neueste 2c., 2. Heft, S. 89) gibt zu dessen Darstellung nachstehende Vorschrift:

100 Theile schwefelsaures Chinin und 31 Theile reines

\*) Selbe wird erhalten, wenn man den mit kaltem destillirten Wasser bereiteten Chinauszug concentrirt, dann Kalkwasser bis kein Niederschlag von Chinin mehr erfolgt, zusetzt; die Flüssigkeit abfiltrirt, abdampft, zum Krystallisiren bringt, das erhaltene Salz zwischen Filtrirpapier trocknet, durch Umkrystallisiren reiniget, endlich  $6\frac{1}{4}$  Theile desselben mit 1 Theil — früher mit 10 Theilen destillirtem Wasser verdünnter — Schwefelsäure, wie bei der Citronensäure S. 620 angegeben zersetzt, die vom gebildeten Gips abfiltrirte Flüssigkeit zu dessen vollständiger Abscheidung mit Weingeist versetzt, endlich abdampft, oder gleich zu obgedachtem Zwecke verwendet.

eisenblausaures Kali werden zerrieben, in einem Kolben mit 2500 Theilen destillirtem Wasser einige Minuten lang bis zum Sieden erhitzt, während welchem durch Austausch der Bestandtheile sich schwefelsaures Kali, dann ferrocyanwasserstoffsaures Chinin bildet, welches letzteres nach erfolgtem Abkühlen der Flüssigkeit größtentheils auf derselben schwimmend sich abscheidet, weshalb jene durch Filtriren abgefondert, das neugebildete Salz mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen, in heißem höchst-rectificirten Weingeist (wobei eine grünliche, an der Luft bläulich werdende Substanz ungelöst bleibt) aufgelöst, die Solution filtrirt und dem freiwilligen Verdampfen überlassen wird, wo sich das reine Präparat in grünlichgelben verworrenen Nadeln herauskrystallisirt, die einen sehr bitteren Geschmack besitzen, sich in Wasser nicht, in Weingeist, besonders mit Hilfe der Wärme auflöst.

e. *Chininum muriaticum*,

Murias s. Hydrochloras chinii, salzsaures Chinin; selbes kann entweder durch Auflösen des Chinins in verdünnter Salzsäure, mit Hilfe gelinder Wärme und Ueberlassen dem Krystallisiren, oder auch derart erhalten werden, daß man nach der Pharm. Slesw. Holst. 3 Theile schwefelsaures Chinin in der hinreichenden Menge kochendem destillirtem Wasser auflöst und hierzu eine gleichfalls heiß bereitete verdünnte Solution von 1 Theil salzsaurem Barit setzt, als noch ein Niederschlag bemerkbar, die noch heiße Flüssigkeit, welche nun das verlangte Salz enthält, von dem gebildeten schwefelsauren Barit durch Filtriren trennt, abdampft und zum Krystallisiren bringt.

Dasselbe bildet meist etwas breitere, stärker glänzende Nadeln als das Sulfat, schmeckt stark bitter und ist leichter als solches löslich.

2. *Chininum nitricum*,

Nitras chinii, salpetersaures Chinin; dasselbe kann analoger Weise wie das Muriat, nämlich durch Zersetzung des schwefelsauren Chinins mittelst salpetersaurem Barit dargestellt werden, das aber schwerer als dieses krystallisirt, daher wenn man zu weit abdampft, nur eine ölige Flüssigkeit erhalten wird,

die mit der Zeit wachsartig erstarrt, daher etwas Wasser zuzusetzen und dem freiwilligen Verdunsten zu überlassen ist, um nadelförmige, in Wasser schwer, leichter in Weingeist lösliche Krystalle zu bekommen.

η. Chininum phosphoricum,

Phosphas chinii, phosphorsaures Chinin, wird am besten durch Neutralisiren erwärmter verdünnter liquider Phosphorsäure wie das Acetat dargestellt, eben so: Chininum tartaricum.

θ. Chininum tannicum,

Tannas chinii, gerbsaures Chinin; dasselbe, in neuern Zeiten als ein vorzugsweise wirksam befundenes Mittel in Anwendung gebracht, wird erhalten \*), wenn man schwefelsaures Chinin in heißem Wasser auflöst, der Solution einen frisch bereiteten Auszug von Galläpfeln (S. 628) zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, denselben durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt, darauf in kochendem höchstrectificirten Weingeist auflöst, und dem Erkalten überläßt, wo der größte Theil des Salzes sich als krystallinisches Pulver abscheidet; der aufgelöst gebliebene Theil wird nach Abdestilliren des Weingeistes erhalten.

Die verschiedenen Chinasalze werden in Pulverform mit Zucker, zuweilen auch mit anderen Zusätzen, sonst noch mit selben zu Pillen, Latwerg ic. geformt, angewendet; man sehe Riecke, S. 162.

Wenn man rothe oder andere, sowohl Chinin als Cinchonin enthaltende Chinarinden derart behandelt, daß die denselben hartnäckig anhängende gelbe und braune harzige Substanz nach Abdestillirung der alkoholischen Solution nicht auf die S. 745 angegebene Weise entfernt

\*) Wohlfeil, aber minder rein, kann es derart erhalten werden, wenn man 1 Unze gepulverte gelbe Chinarinde mit 16 Unzen Wasser, dem 1 Drachme verdünnte Schwefelsäure zugesetzt werden, extrahirt, die abfiltrirte Flüssigkeit auf die Hälfte concentrirt, dann solcher so lange aufgelöstes kohlensaures Kali zutropft, als noch ein Niederschlag (von Chinin mit dem in der Rinde enthaltenen Tannin) entsteht, der ausgewaschen und getrocknet wird.

wird, so bekommt man, besonders die Mutterlange, woraus sich die Sulfate herauskrystallisirt haben, mit Wasser verdünnt, dann aufgelöstes kohlensaures Natron im geringen Ueberschusse zugefetzt, den entstandenen Niederschlag von der Flüssigkeit abgetrennt, mit kaltem Wasser abgewaschen, dann bei gelinder Wärme in einer Schale getrocknet, eine schwarzbraune, harzig glänzende, mehr oder weniger zähe oder auch zerbrechliche, geruchlose, in Wasser fast gar nicht, in Weingeist aber leicht lösliche, sehr bitter, chinaartig schmeckende Substanz, die von Sertürner Chinoidin benannt, und für ein besonderes Alkaloid gehalten wurde, bis dessen Beschaffenheit von Henry, Delandre u. m. a. nachgewiesen, demnach dann auch von Buchner als Chininum resinosum, und falls auf die angegebene Weise die Schwefelsäure nicht abgeschieden, sondern die besagte Mutterlange für sich zur Trockenheit abgedampft wird, als Chininum resinosum sulfuricum bezeichnet worden, welches mehreren damit angestellten Versuchen noch kräftiger und in vielen Fällen sicherer als die reine Verbindung wirken soll, demnach auch als Arzneimittel dringend empfohlen worden; man sehe Berliner medicinische Zeitung 1836, Nr. 42; Annalen der Pharm., 29. Bd., S. 229; Riecke die neuern Arzneimittel, S. 278; in so fern es wirklich mehr Eingang fände, so wäre nöthig, eine Bereitungsart auszumitteln, die ein stets gleichförmig beschaffenes Gdukt liefert, um nicht ein von der verschiedenen Behandlungsweise abhängiges, daher ungleichförmig wirkendes Mittel anzuwenden, wie solches Peretti Gazzetta eclettica di Pharm., 1835, Nro. 21 und 22) durch Darstellung des als Pulvis antipyreticus bezeichneten Präparates beabsichtigte.

Im Materialhandel hat man Chinoidin mit Pech und Colophonium verfälscht gefunden, die bei der Auflösung in schwefelsaures hältigem Wasser eine trübe Mischung geben.

Nach der Pharm. hamb. ist eine Tinctura chinoidini officinell, welche durch Auflösen von 1 Drachme Chinoidin in 1 Unze Weingeist erhalten wird, und falls solches in Schwefeläthergeist vorgenommen wird, so gibt dieses die Tinct. chinoidini aetherea.

Als Chinidin wird ein bei einem besonderen Verfahren gebildetes Chininhydrat bezeichnet, man sehe das Neueste w., 1. Heft, S. 168 und 3. Heft, S. 125.

Noch ist hier anzuführen eine, wie man vermuthet, in allen Chinarinden vorkommende, besonders aber der China nova abgeschiedene und als Chinabitter bezeichnete Substanz; man sehe 3. Heft des Neuesten S. 105, so wie bezüglich des Bitterstoffes im isländischen Moose oder des Rigatellischen bitteren Fiebersalzes, 4. Heft des Neuesten, S. 88.

### Cinchonium.

Das Chinonin wird aus dem schwefelsauren Cinchonin wie das Chinin dargestellt, und unterscheidet sich von letzterem durch die größere Neigung zum Krystallisiren, indem es aus der alkoholischen Solution in farblosen nadelförmigen Prismen anschießt, die anfangs einen geringen, später aber stark bittern chinaartigen Geschmack besitzen; weiters wird es von kaltem Wasser und Aether fast gar nicht aufgenommen, auch in Weingeist ist es schwerer als jenes löslich, es ist auch schwerer, nämlich bei + 132 schmelzbar, ohne dabei etwas zu verlieren, besitzt daher kein Wasser; endlich weicht es in der chemischen Zusammensetzung ab, indem es 1 Atom Sauerstoff und Wasserstoff weniger als dieses enthält.

Officinell ist das

### Cinchonium sulfuricum,

Sulfas cinchonini, welches vorgeschriebener Weise aus der braunen oder grauen Chinarinde ganz so wie das gleiche Chininsalz darzustellen ist.

Zu bemerken ist hierbei: Unterwirft man die alkoholische Solution des Cinchonins, welche nämlich durch Behandlung des erhaltenen kalkigen Niederschlages, wie S. 742 angegeben, mit höchstrectificirtem Weingeist sich bildet, ohne sie wie vorgeschrieben mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, einer Destillation, und zieht den Weingeist größtentheils ab, so sondert sich aus dem rückbleibenden Fluidum das Cinchonin aus obgedachter Ursache fast ganz ab, daher solches dann um so leichter auf reines Sulfat benützt werden kann, wenn man verdünnte Schwefelsäure — noch zuvor mit der doppelten Menge Wasser vermischt — zutropft, als zu dessen Neutralisation nothwendig, oder etwas weniges (aber nicht bedeutend) mehr, dann die Flüssigkeit in einem Glas- oder Porzellangefäße an einen warmen Ort gestellt, dem freiwilligen Verdunsten überläßt, aber wenn sich Salz abzuschcheiden anfängt, die Lauge öfter anhaltend umrührt, dann solches von der Mutterlauge trennt, und die Umkrystallisirung des Salzes, wie angegeben, vornimmt.

Nimmt man Chinarinden in Arbeit, die sowohl Chinin als

Cinchonin enthalten, so lassen sich beide demnach derart trennen, daß man von der obgedachten alkoholischen Solution den größten Theil des Weingeistes abdestillirt und den Rückstand dem Verdunsten überläßt, wo zuerst Cinchonin herauskrystallisirt, Chinin zuletzt als eine weiße poröse Masse sich absondert. Hat man aber die Chinabasen in schwefelsaure Salze mit geringem Ueberschusse an Säure verwandelt, so sind die ersten Krystalle schwefelsaures Chinin, die spätern cinchoninhältig, die letztern aber Cinchoninsulfat, jedoch durch die Gegenwart der harzigen Substanz nicht rein krystallisirt zu erhalten, was die S. 745 angegebene Behandlungsweise nothwendig macht.

Das schwefelsaure Cinchonin krystallisirt in deutlicheren ungefärbten glänzenden, durchscheinenden kurzen prismatischen Nadeln als das gleiche Chininsalz, zuweilen auch in unregelmäßigen weißen Blättchen, schmeckt stark bitter, ist luftbeständig, braucht nur 54 Theile kaltes Wasser zur Auflösung, noch leichter ist es in warmem Wasser und in Weingeist, nicht aber in Aether löslich; erhitzt phosphorescirt es nur schwach, schmilzt dann wie Wachs, wird weiterhin roth und erleidet endlich eine Zersetzung, wobei es einen stark brenzlich riechenden Dampf ausstößt. — Mit Ueberschuß an Schwefelsäure erhält man das saure (neutrale) Cinchoninsulfat, das oktaedrische, an der Luft verwitternde, sehr leicht lösliche Krystalle liefert.

Um schwefelsaures Cinchonin vom Chininsulfate besonders, in der Absicht, um letzteres an Gehalt an ersterem zu prüfen, zu unterscheiden, verfährt man am besten nachstehender Weise: 2 Gran desselben werden in ein Gläschen mit 1 Drachme Aether und  $\frac{1}{2}$  Drachme Ammoniakflüssigkeit zusammengeschüttelt, dann ruhig hingestellt, wo das Chinonin in Aether unlöslich, zwischen diesem und der Ammoniakflüssigkeit sich abscheidet.

Außer diesem wird zuweilen auch:

### Cinchonium muriaticum,

Murias cinchonii, angewendet, das durch Auflösen des reinen Cinchonins in stark verdünnter Salzsäure, darauf folgendes Abdampfen und Krystallisiren dargestellt wird, in seidenglänzenden, verschobenen vierseitigen Säulen, die gleichfalls in Wasser und Weingeist, kaum aber in Aether etwas löslich sind.

Sonst wird auch das aus der braunen Chinarinde durch Maceration bereitete Extrakt: Ext. chinæ fuscae frigidæ paratum medicinisch angewendet, welches chinasaures Cinchonin enthält.

15. Cicutinum ist nach *Po L e r* ein, in der Wurzel der *Cicuta virosa* enthaltendes flüchtiges Alkaloid.

16. Codeinum, ein Bestandtheil des Opiums; man sehe 1. Heft des Neuesten, S. 157, und 3. Heft, S. 130.

17. Colchicinum, in den Samen der Zeitlosen vorhanden; man sehe 1. Heft des Neuesten, S. 168.

18. Columbinum, der bittere Stoff der Colombawurzel; 1. Heft des Neuesten, S. 44.

19. Coniinum, in dem gefleckten Schierling und zwar dem Kraute so wie Samen den wesentlichen Bestandtheil ausmachend, daher es im hohen Grade den Geruch, scharfen Geschmack und die Wirkung besagter Giftpflanze besitzt.

20. Convolvulinum, nach *M a r q u a r t* einen wesentlichen Bestandtheil des Scammoniumharzes ausmachend.

21. Crotoninum heißt nach *B r a n d e s* eine in den Samen von *Croton tiglium* befindliche krystallisirbare alkaloidische Substanz.

22. Coumarinum heißt der eigenthümlich riechende krystallisirbare, in den Tonkabohnen und Steinkleeblumen befindliche Stoff; man sehe 4. Heft des Neuesten, S. 64.

23. Cubebinum ist eine in den Cubeben enthaltene eigenthümliche Substanz; man sehe Neuestes 4. Heft, S. 67; jedoch wird darunter auch eine, aus diesem, Harz und ätherisches Del bestehende, arzneilich angewendete Mischung begriffen; man sehe *E h r m a n n*'s Lehrbuch der Pharm., 4. Bd., S. 316.

24. Cusconinum, heißt eine, in einer Art Chinarinde (*China de Cusco*) vorkommende krystallisirbare, dem Cinchonin ähnliche alkaloidische Substanz.

25. Cusparinum ist ein, in der echten Angusturarinde enthaltener krystallisirbarer Stoff.

26. Cyclaminum, heißt der scharfe krystallisirbare Bestandtheil der Schweinbrodwurzel von *Cyclamen europæum*; man sehe Neuestes, 1. Heft, S. 45.

27. Cynapinum heißt nach Ficius eine in Aethusa cynapinum vorkommende krystallisirbare alkaloidische Substanz.

28. Daphnium ist ein näherer Bestandtheil der Seidelbastrinde (v. Daphne mezereum), welche aber nicht die Schärfe derselben besitzt, die einer, wieder in ein scharfes fettes phosphorhältiges Del und einem noch nicht näher untersuchten Stoff zerlegbaren Substanz, Mezerin genannt, zukommt, die als blasenziehendes Mittel Anwendung findet; man sehe Neuestes, 6. Heft, S. 152 und 7. Heft, S. 100.

29. Daturinum, in den Stechapfelsamen, Semen stramonii enthalten und die giftige Wirkung desselben besitzend; man sehe Neuestes, 1. Heft, S. 169.

30. Delphinium, macht den scharfen heftig wirkenden Bestandtheil der Stephanskörner (Semen Staphisagriae) aus.

31. Digitalinum, macht nebst Piskin und Scaptin einen wesentlichen Bestandtheil der Fingerhutblätter (v. Digitalis purpurea) aus; man sehe Neuestes, 2. Heft, S. 136.

32. Emetinum, das Emetin, macht den brechenenerregenden Bestandtheil der Brechwurzel aus; da solcher im unreinen Zustande medicinische Anwendung findet, und nach der Pharm. bavar., gall. u. m. a. officinell ist, so wird dessen Bereitung nachstehend angegeben:

Frisch zerstoßene Brechwurzel 1 Theil, werde in einen Glascolben gebracht, mit 2 — 3 Theilen Schwefeläther übergossen, 48 Stunden hindurch unter öfterem Umschütteln digerirt, die Flüssigkeit abgefondert, der Rückstand nun mit 4 — 6 Theilen höchstrectificirtem Weingeist zweimal auf dieselbe Weise behandelt; die durch Abpressen erhaltenen alkoholischen Auszüge vereinigt, durch Sedimentiren und Filtriren geklärt, dann einer Destillation unterworfen, um den Weingeist abzuziehen, wornach man das rückständige Fluidum in eine Porzellanschale überleert, bei einer + 60° R. nicht übersteigenden Wärme, unter beständigem Umrühren mit einer Spatel von Bein bis zur festen Extraktstärke abdampft, endlich dem freiwilligen Austrocknen an einem warmen Orte überläßt; die so erhaltene Masse nach dem Erkalten pulvert, mit 8 Theilen kaltem destillirten Wasser anrührt, und nach erfolgter gleichförmiger Vertheilung auf ein Filtrum bringt, den auf solchem bleibenden Rückstand mit wenig

destillirtem Wasser ausfüßt; das durchgegangene Fluidum wird auf die obbezeichnete Weise anfangs bis zur Syrupconsistenz abgedampft, dann dem freiwilligen Austrocknen überlassen, und das so erhaltene Educt unter der Bezeichnung: Emetina medicinalis s. colorata aufbewahrt.

Wie in der 1. Abtheilung des Commentars, S. 227 angegeben, enthält die Brechwurzel Emetin und andere Nebenbestandtheile; durch die Behandlung mit Aether wird beabsichtigt, ihr die fettige und wachsartige Substanz zu entziehen um ein, in viel minderm Grade riechendes Educt zu erhalten; der dann darauf wirkende Weingeist nimmt das Emetin jedoch auch die vorhandene Gallussäure, Harz und Extraktivstoff auf; wird die nach Abdestillirung des Weingeistes und nachfolgendes Abdampfen zurückbleibende Masse mit kaltem Wasser angerührt, so sondert sich Harz, verbunden mit der noch anhängend gewesenen fettigen und wachsartigen Substanz, wie auch davon eingeschlossenen Extraktivstoff ab, während das Emetin noch mit einem Antheil des letzteren nebst Gallussäure sich auflöst und nach Verdampfen des Wassers das medicinisch angewendete Emetin darstellt.

Daselbe bildet eine röthlich braune, schwach harzig glänzende, in dünnen Lagen durchscheinende unkrystallisirbare, fast geruchlose, bitter, aber nicht ekelhaft schmeckende, ziemlich hygroskopische, in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether lösliche Masse, die in Gaben von höchstens 2 Gran emetisch wirkt, daher zu diesem Zwecke, in geringeren Gaben aber als erregendes Mittel besonders in Form von Zeltchen oder Täfelchen gebraucht wird, welche erstere erhalten werden, wenn man 32 Gran des gefärbten Emetins mit 4 Unzen Zuckerpulver genau vermengt, dann mit der nöthigen Menge Tragantschleim 9 Gran schwere Zeltchen formirt; zu den Täfelchen, welche Kindern einzeln bis zum erfolgten Brechen verabreicht werden, kommen auf 32 Gran Emetin 2 Unzen Zucker, woraus 18 Gran schwere Täfelchen zu formen sind. — Bezüglich des Melonemetins sehe man 1. Heft des Neuesten, S. 49.

33. Ergotinum heißt der heftig wirkende Stoff des Mutterkorns, außer welchem solches noch einen zweiten, vorzugsweise medicinisch wirkenden Bestandtheil enthält, die auf die

im 7. Hefte des Neuesten, S. 143 beschriebene Weise getrennt werden können.

34. Fraxininum ist die krystallisirbare bittere alkaloidische Substanz der Eschenrinde; man sehe Neuestes, 1. Hest, S. 169.

35. Fumarinum, soll nach P e s c h i e r und M e r k nebst einer eigenthümlichen Säure einen wesentlichen alkaloidischen Bestandtheil des Erdrauchkrautes ausmachen.

36. Gentianinum heißt der extractive Bitterstoff der Enzianwurzel.

37. Geoffroynum, in der Geoffroyarinde enthalten; jedoch soll nach H ü t t e n s c h m i d t der von der, aus Jamaika kommenden Rindensorte abgeschiedene alkaloidische Bestandtheil von jenem, aus der surinamischen Rinde erhaltene Stoff verschieden seyn, weßhalb jener J a m a i c i n, der andere aber S u r i n a m i n benannt worden; man sehe 1 Abtheilung des Commentars, S. 307.

38. Granatinum ist die bittere krystallinische Substanz unreifer Granatäpfelschalen; man sehe B u c h n e r s Repert., 18. Bd., S. 363, wogegen man unter der Bezeichnung G r a n a d i n eine zuckerige, in der Wurzelrinde des Granatäpfelbaumes vorkommende Substanz begreift; man sehe 4. Hest des Neuesten, S. 115.

39. Hesperidinum, heißt der bittere Stoff unreifer Pomeranzen und Citronen, der sich zuweisen aus alt gewordener Pomeranzentinktur und Orangeblüthenöle absetzt; sohin auch im Weißen der Schale und den übrigen Theilen der Gattung Citrus vorkommt.

40. Hyoscyaminum ist der giftige Bestandtheil des Bilsenfrautes und der Samen, worüber das Nähere aus dem 1. Hefte des Neuesten, S. 169 zu entnehmen ist.

41. Hysoppinum heißt die bittere krystallinische Substanz des Ysoppkrautes.

42. Jalappinum, damit wird das entfärbte Jalappenzug bezeichnet; man sehe 1. Hest des Neuesten, S. 171, dann 4. Hest, S. 176.

43. Ilicinum heißt der bittere, als Fiebermittel neuerlich in Anwendung gekommene Bestandtheil der Stechpalmblätter von Ilex aquifolium; man sehe 5. Hest des Neuesten, S. 135.

44. *Imperatorinum* ist ein näherer krystallisirbarer Bestandtheil der Meisterwurzel; man sehe 1. Heft des Neuesten, S. 171.

45. *Lactucinum* wird der bittere wirksame Bestandtheil des *Lactucarium* bezeichnet, dessen Bereitungsart im 2. Hefte des Neuesten, S. 69 genau angegeben, wie auch eine Analyse des englischen *Lactucariums* im 6. Hefte, S. 154 enthalten; bezüglich des von *Pagestecher* dargestellten *Lactucin* sehe man *Buchner's Repert.*, 33. Bd., S. 17.

46. *Lupulinum* heißt der bittere extractive Bestandtheil des Hopfens, womit jedoch auch der gelbe Samenstaub der Hopfenzapfen bezeichnet wird, der aber in ätherisches und etwas fettes Del, wachsartige Substanz und obigen Stoff nebst salzigen Beimengungen zerlegt werden kann; man sehe 1. Abtheilung des *Commentars*, S. 485.

47. *Morphinum*, auch *Morphium*, *Morphina*, *Morphium*, *Morphin* genannt, macht einen der zahlreichen Bestandtheile des *Opiums* — man sehe 1. Abtheilung des *Commentars*, S. 626 — aus; außer welchem es noch in den Mohnsamen und in den unreifen sogenannten Mohnköpfen (eben allda S. 531) vorkommt. Nach Angabe der österreichischen *Pharmacopöe* ist solches nachstehender Weise darzustellen:

Reines *Opium* 4 Unzen, werde mit

Weingeist von 0,850 spec. Gewicht 16 Unzen 8 Tage hindurch digerirt, darauf die Flüssigkeit mit Hilfe des Auspressens abgefondert; der Rückstand mit 8 Unzen Weingeist übergossen, auf gleiche Weise behandelt und das Fluidum durch Abfiltriren getrennt.

Die zusammengemischten alkoholischen Auszüge werden mit destillirtem Wasser verdünnt, filtrirt, dann

*Ammoniakflüssigkeit* so lange zugesetzt, als zur vollständigen Fällung nöthig, darauf Alles einige Tage lang stehen gelassen; der gebildete krystallinische Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, getrocknet, darauf durch Kochen in Weingeist von 0,850 spec. Gewicht aufgelöst, von welcher filtrirten Solution die Hälfte des Weingeistes abdestillirt, der Rückstand aber durch Abdampfen und Erkalten zum Krystallisiren gebracht wird.

Zu bemerken ist: Um nicht Mühe und Kosten ohne entsprechendem Erfolg anzuwenden, ist vor Allem nothwendig, ein gutes, nämlich morphinreiches Opium hierzu zu nehmen, denn wie in der 1. Abtheilung des Commentars, S. 626 erörtert, enthält die unter diesem Namen vorkommende Waare einen sehr verschiedenen Gehalt an wesentlichen und Nebenbestandtheilen; bei den mindern Sorten beträgt der Gehalt an Morphin oft nur 3, bei den besten aber 15 pCt; eben so ist zuweilen nur 1, andermals aber 10 pCt. Narcotin vorhanden; nicht minder wechseln die übrigen obgedachten Ortes angegebenen Stoffe; dasselbe wird möglichst klein zerschnitten, in einem Kolben gebracht, mit der vorgeschriebenen Menge Weingeist übergossen, dann jener mit einem Stöpsel, aber nicht ganz luftdicht vermachet, in Digestion gestellt. Die gebildete Tinktur wird durch ein reines dichtes Tuch geseiht und mittelst Ausdrücken die Absonderung derselben vollends bewirkt, der Opiumrückstand in den Kolben zurückgebracht und weiters extrahirt, wozu auch jene Rückstände gegeben werden können, die bei Bereitung der Opiumtinktur und des gleichen Extractes sich ergeben, da diese meist noch morphininhältig sind, wie man zur Erschöpfung des Opiums die Ausziehung noch zum drittenmal vornehmen und zuletzt stärkeres Auspressen in Anwendung bringen kann.

Die so erhaltenen Opiumauszüge werden in einer Flasche zusammengemischt, einige Tage stehen gelassen, der klare Antheil von dem gebildeten Bodensatz rein ab- und in eine andere Flasche gegossen, mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnt und abermal dem Sedimentiren überlassen, das Fluidum nun filtrirt, der auf dem Filtrum bleibende Rückstand aber ausgelaugt.

Der in ein Zylinderglas gesammelten Flüssigkeit wird nun unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe das, mit einem gleichen Raumtheile destillirten Wassers verdünnte liquide Ammoniak so lange zugesetzt, bis solches im geringen Ueberschusse vorhanden, sohin ein über dem Fluidum gehaltener Streifen rothen Lakmuspapieres sich bläut. — Nachdem man Alles noch einige Zeit durch Umrühren in gegenseitige Berührung gesetzt hat, wird das Zylinderglas mit einer Glasplatte bedeckt, einige Tage, wie angegeben, ruhig stehen gelassen, während

welchem der reichlichere Niederschlag entsteht, der auf ein Filtrum gesammelt und mittelst in kleinen Quantitäten aufgegoßnem kalten Wasser, dem man auch zweckmäßig etwas Weingeist zusetzen kann, einige Male ausgewaschen, dann aber das Filtrum zusammengeslagen und auf Fließpapier gelegt, an einem mäßig warmen Orte dem Trocknen überlassen wird.

Die weitere Behandlung des Morphiums nimmt man dergestalt vor, daß man solches vom Filtrum mit Sorgfalt trennt, zerreibt, in einen kleinen Kolben bringt, mit der 20fachen Menge höchstrectificirtem Weingeist übergießt und solchen leicht verstopft im Sand- oder Wasserbade bis zum Sieden des Kolbeninhaltes erhitzt, welcher nun alsogleich auf ein, in einem Glasrichter befindliches kleines Filtrum, jedoch mit möglichster Zurücklassung des nicht gelösten Antheiles aufgegoßen und die Solution in ein erwärmtes Zylinderglas gesammelt wird; das unaufgelöst gebliebene Morphem übergießt man mit 8 — 10 Theilen Weingeist derselben Stärke und bewirkt, wie oben angegeben, dessen Auflösung, wie man zuletzt das Filtrum mit demselben Weingeist auslaugt. Das Zylinderglas kommt zur Verhütung der Verdampfung von Weingeist mit einer Glasplatte zu bedecken und wird an einen kühlen Ort gestellt dem vollständigen Erkalten überlassen, wornach man das über den abgesetzten Krystallen befindliche alkoholische, bräunlich gefärbte Fluidum abgießt, so wie dessen vollständige Absonderung durch Neigen des Gefäßes bewirkt, solches in eine angemessen große Retorte bringt und so lange destillirt, bis über die Hälfte des Weingeistes übergegangen ist; der Rückstand wird alsogleich, nämlich noch heiß in eine Porzellanschale überleert und dem Erkalten überlassen. — Sämmtlich erhaltene Krystalle werden nach Abgießen der über selben befindlichen Flüssigkeit mit kaltem destillirten Wasser abgespült, dann auf weißes Fließpapier gebracht, getrocknet und aufbewahrt.

Erklärung. Das Opium besteht den neueren Untersuchungen gemäß, aus Morphem, Meconsäure, Narkotin (auch Opian genannt), Meconin, Narcein, Codein (oder Papaverin), Harz, einem flüchtigen dann extraktiven Stoff, ölig fettiger Säure, Gaultschuk, Gummi, Bassorin und Faserstoff; der Weingeist löset diese Bestandtheile mit Ausnahme der vier letzten an-

gegebenen Stoffe auf, so daß, wenn die Extraktion vollkommen geschah, eine gleichsam häutig kleberige Substanz im Rückstande bleibt; verdünnt man die erhaltenen zusammengemischten Tinkturen mit gleichen Theilen Wasser, so nimmt die Flüssigkeit zwar anfangs eine milchichte Beschaffenheit an, aber nach längerem Stehen klärt sie sich wieder und am Boden befindet sich ein Theil des Harzes in Form eines gelblichen Pulvers abgeschieden; nun derselben Ammoniak im geringen Ueberschusse — das sich mit der, einen Bestandtheil des Opiums ausmachenden und an die Alkaloide gebundenen Mekonsäure und vorhandene Schwefelsäure verbindet — zugesetzt, wird das Morphin, jedoch nicht rein, sondern opian- und mekoninhältig, wie auch mekonsaurer Kalk, dann, wenn nicht Ammoniak genug zugesetzt worden, Codein, weiters ein Theil des Harzes, gemengt mit extraktiven Theilen gefällt, während die übrigen Bestandtheile, vorzüglich die größere Menge des Narkotins, des Harzes, das Codein als dreifache Verbindung zc. im kalten alkoholischen Fluidum aufgelöst bleiben, durch Waschen mit wenig kaltem weingeisthändigem Wasser werden nicht allein die anhängenden extraktiven Theile, sondern auch ein Theil des Harzes und vorhandenes Codein entfernt; vom kochend heißem höchstrectificirten Weingeiste werden dagegen das Morphin, aber auch die noch nicht entfernten Beimengungen aufgenommen, aus welcher Solution nach dem Erkalten jenes sich größtentheils, wie auch ziemlich rein krystallinisch abscheidet; der nach Abdestillirung der größeren Quantität Weingeistes erhaltene Antheil ist aber bedeutend mecon- und beziehungsweise codein- dann opianhändig, wie auch mehr gefärbt, daher nur bei weiterer Behandlung frei von solchen darzustellen ist, namentlich wird es vom Opian und Meconin befreit, wenn man den abgelagerten krystallinischen gefärbten Niederschlag vorsichtig trocknet, zerreibt, dann in ein Fläschchen bringt und mit dem achtfachen Gewichte reinem Aether längere Zeit hindurch schüttelt, worin das Opian, nicht aber das Morphin löslich ist, daher letzteres nach Absonderung der noch anhängenden Theile grau gefärbt erscheint, wovon es durch nochmaliges Auflösen in kochend heißem höchstrectificirten Weingeist, unter gleichzeitigem Zusatz von etwas reiner thierischer Kohle (S. 745), Filtriren, Auslaugen der Kohle und des

Filtrums mit heißem Weingeist getrennt und der nach dem Erkalten des letzteren in solchem noch aufgelöst gebliebene Antheil durch Abdampfen *rc.* erhalten werden kann.

Auch dadurch kann die Reinigung des Morphiums von Opian und extraktiven Theilen bewerkstelliget werden, daß man den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag, nachdem er genügend mit kaltem Wasser abgospült worden, in ein Zylinderglas bringt und unter fleißigem Umschütteln so lange reine verdünnte Salzsäure in Zwischenräumen zutropft, bis sich solcher aufgelöst hat; die Solution nöthigenfalls filtrirt, dann aber durch gelindes Abdampfen zum Krystallisiren bringt, wo salzsaures Morphin (in dem Falle als das Harz auf die früher angezeigte Weise nicht so weit möglich entfernt worden, durch dieses verunreiniget) anschießt, in der unkrystallisirebaren Mutterlauge aber das Opian nebst einem Theil Morphin *rc.* aufgelöst bleibt; wird daher diese abgegossen, das Salz zwischen Filtrirpapier möglichst von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit, darauf in der hinreichenden Menge heißem destillirten Wasser aufgelöst, und die Auflösung nach dem Erkalten mit Aetzammoniakflüssigkeit bis zur vollständigen Fällung versetzt, so wird reines Morphin abgeschieden, das man auf ein Filtrum sammelt, nach dem Trocknen aber, wie angegeben, durch Auflösen in höchstrectificirtem Weingeist u. s. w. in krystallinische Form bringt.

Zahlreich sind die Vorschriften zur Darstellung dieses Arzneimittels, die ein mehr oder weniger reines, d. h. von den übrigen näheren Opiumbestandtheilen freies oder solche in ungleicher Menge enthaltendes Morphin liefern, was in so ferne von Belang ist, als es noch keineswegs evident ist, ob man dem reinen vor dem Codein, Opian, Meconin u. m. a. Stoffe enthaltenden Edukte den Vorzug einräumen solle, in welcher Beziehung das im 1. Hefte, S. 156 und 3. Hefte, S. 125 Gesagte zu berücksichtigen kommt, welchem gemäß — wie der Verfasser sich wiederholt darüber, insbesondere aber im 2. Hefte, S. 8 nachdrücklich ausgesprochen hat — abermalen die Nothwendigkeit sich herausstellt, eine Vorschrift in so lange zu befolgen, bis die Ueberzeugung dargethan, daß das nach einer abweichenden Methode dargestellte Präparat auch dieselbe innere Beschaffenheit und medicinische Wirkung besitze.

Mit Uebergangung der in pharmaceutischen dann chemischen Werken und betreffenden Zeitschriften angegebenen Darstellungsweisen des in Rede stehenden Arzneimittels wird nur die von der Pharm. boruss., hamb. u. m. a. vorgeschriebene Bereitungsart hier aufgenommen, welche lautet:

Gepulvertes Opium, 4 Theile, werde mit 32 Theilen destillirtem Wasser, dem 1 Theil verdünnte Salzsäure zugesetzt worden, unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden hindurch digerirt, die Flüssigkeit darauf abgossen, der Rückstand auf gleiche Weise noch dreimal behandelt und zuletzt ausgepreßt; den vereinigten in eine Flasche gebrachten Flüssigkeiten werden 16 Theile reines Kochsalz zugegeben und unter öfterem Umschütteln Alles einige Tage in gegenseitiger Verührung gelassen; es bildet sich ein bedeutender (narkotin- jedoch bei unzuweckmäßigem Verfahren auch morphinhaltiger) Bodensatz, während das über demselben befindliche Fluidum nun heller erscheint, daher dieses abfiltrirt, in ein Zylinderglas gebracht, und im geringen Ueberschusse Ammoniakflüssigkeit zugemischt wird, wornach man Alles 48 Stunden hindurch ruhig stehen läßt, den gebildeten Niederschlag auf ein Filtrum sammelt, mit kaltem destillirtem Wasser auswäscht, trocknet, nun in 10 Theilen höchst rektificirtem Weingeist mit Hilfe der Digestionswärme auflöset, den unaufgelöst gebliebenen Antheil weiter auf dieselbe Weise behandelt, als noch etwas vom Weingeiste aufgenommen wird; von den erhaltenen Tinkturen destillire man den Weingeist ab und überlasse den Rückstand der Krystallisation, als noch etwas sich ablagert; die so erhaltenen Krystalle werden mit kaltem höchst rektificirtem Weingeiste abgewaschen, dann mit Hilfe gelinder Wärme in der hinreichenden Menge mit 4 Theilen Wasser verdünnter Salzsäure aufgelöst; die erhaltene Solution neuerlich dem Krystallisiren überlassen; das so erhaltene salzsaure Morphin in Leinwand eingeschlossen ausgedrückt, um die, fremde Stoffe enthaltende Lauge abzusondern, das in jener zurückbleibende Salz aber in der hinreichenden Menge heißen destillirten Wassers auflöset, die Solution nach dem Erkalten mit Ammoniakflüssigkeit vollkommen präcipitirt, den erhaltenen Niederschlag wieder in der hinreichenden Menge höchst rektificirtem Weingeist auflöset, und durch

Verdunsten der Lauge das in selber aufgelöste Morprium zum Krystallisiren bringt, das nach dem Trocknen vorsichtig aufzubewahren ist.

Der Zweck dieser Behandlung ist, durch die Salzsäure alles Morprium und damit die übrigen alkaloidischen Bestandtheile aufzulösen, auf welche Weise ein dunkelbraunes undurchsichtiges Fluidum erhalten, das mit Kochsalz geklärt wird, indem ein brauner käsiger Niederschlag sich bildet, aus welchem Ammoniak unreines Morprium fällt, das durch Waschen mit kaltem destillirten Wasser, Auflösen in Weingeist, — wobei bei  $\frac{1}{3}$  unlöslicher, meist aus Salzen bestehender Rückstand bleibt — dann Abdestilliren des Weingeistes größtentheils, vollkommen aber durch die weiters vorgeschriebene Behandlungsweise von Morfortin und anderen Beimischungen frei zu erhalten, beabsichtigt wird.

Das Morprium krystallisirt in kleinen farbenlosen, oder nicht vollständig gereinigt in grauen, mehr oder weniger glänzenden prismatischen Nadeln; die geruchlos sind, aber einen sehr bitteren Geschmack besitzen, in kaltem Wasser nicht, in heißem schwer löslich sind, dagegen von 40 Theilen kaltem und 30 Theilen kochendem Alkohol, nicht aber von Aether aufgenommen werden; Alkalien lösen solches gleichfalls ohne Zersetzung auf, woraus es durch zugesetzten Salmiak wieder abgeschieden wird; erhitzt schmilzt dasselbe zu einem gelblichen Fluidum, das nach dem Erkalten zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt; bei gesteigerter Temperatur erleidet es eine Zersetzung und verbrennt in Berührung der Luft mit rother rußender Flamme, wornach Kohle im Rückstande bleibt; mit Säuren geht solches in Verbindung und liefert besondere Salze.

Die Reinheit dieses Alkaloids ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, der Unlöslichkeit in Aether, dagegen vollkommener Auflöslichkeit in verdünnter Salzsäure und Neskali, endlich, daß es in einem Platinlöffelchen über einer Weingeistlampe erhitzt, nichts als eine geringe Menge kohligen Rückstandes hinterläßt. Das käufliche Morphin findet man mehr oder weniger opianhältig, wie auch mit verschiedenen fremden Beimengungen verfälscht.

Unter den Morphinsalzen werden nachstehend beschriebene medicinisch angewendet und zwar:

a. *Morphium aceticum*,

Acetas morphii s. morphinae, zu dessen Darstellung die österreichische Pharmacopöe folgende Vorschrift gibt:

Morphium eine beliebige Menge werde zu Pulver zerrieben, und mit Hilfe gelinder Wärme in, mit gleichen Theilen des stillirtem Wasser verdünnter Essigsäure aufgelöst; die Solution nach dem Filtriren behutsam zur Trockenheit abgedampft, die zurückbleibende Salzmasse in einem Glasmörser zu Pulver zerrieben und in wohlvermachten Glasgefäßen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Die Auflösung nimmt man dergestalt vor, daß man die, in einem kleinen Kolben oder auch Porzellanschale vorgeschriebene Mischung von destillirtem Wasser und concentrirter Essigsäure gelinde erwärmt, und nun in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln des Kölbchens oder Umrühren des Inhaltes der Schale mittelst eines Glasstabes, so lange zerriebenes Morphin einträgt, als zur Neutralisation der Säure nothwendig; die Flüssigkeit alsogleich, nämlich noch warm filtrirt, und sie in einer Porzellanschale bei einer, den Digestionsgrad nicht bedeutend übersteigenden Wärme, zuletzt unter fleißigem Umrühren mit einer gläsernen oder beinernen Spatel bis zur Trockenheit abdampft, wobei aber gegen Ende der Operation zu untersuchen ist, ob eine Probe des Salzes in destillirtem Wasser sich völlig auflöse, folglich noch neutral ist, widrigenfalls verhältnißmäßig concentrirte Essigsäure zutropfen und dann weiter vorsichtig abzdampfen ist. Das erhaltene Salz ist, wie angegeben, aufzubewahren.

Erklärung. Nachdem das Morphin basische Eigenschaften besitzt, folglich die Säuren zu neutralisiren vermag, so bildet es auch mit der Essigsäure ein Salz, das aber bei etwas gesteigerter Hitze leicht ein Theil besagter Säure verliert, was das angegebene Verfahren nothwendig macht.

Besagtes Morphinacetat bildet — die Auflösung desselben dem freiwilligen Verdunsten überlassen, weiße büschelförmig vereinigte Nadeln, außerdem aber — ein krystallinisches Pulver,

das bei minderm Grade der Reinheit grau ist, keinen Geruch, aber einen sehr bitterm Geschmack besitzt, an warmer Atmosphäre gleichfalls Essigsäure verliert, sonst sich in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether auflöset.

Fehlerhaft ist daselbe, wenn es dunkelfärbig, keinen stark bitterm Geschmack besitzt, sich in Wasser nicht vollständig auflöset, in welchem Falle es basisch ist; bleibt dagegen bei Behandlung mit überschüssiger verdünnter Kalilauge ein Rückstand, so rührt dieser von Opian oder andern fremden Stoffen her, auch darf dabei kein Ammoniakgeruch wahrnehmbar seyn; endlich muß die neutrale essigsäure Auflösung mit salzsaurer Eisenoxydsolution versetzt, eine schöne blaue Farbe annehmen, was ein charakteristisches Kennzeichen der Morphinialze ist.

β. *Morphium muriaticum*,

Murias morphii, salzsaures Morphem.

Daselbe nach mehreren Pharmacopöen officinell, wird erhalten, wenn man Morphem in verdünnter Salzsäure mit Hilfe gelinder Wärme auflöset, und die filtrirte Solution, das solche enthaltende Gefäß an einen warmen Ort gestellt, dem Krystallisiren überläßt; oder man stellt es unmittelbar, wie S. 764 und 765 angegeben, aus dem Opium dar, und reiniget das erhaltene Salz nöthigenfalls durch Umkrystallisiren.

Daselbe krystallisirt in weißen, zarten seidenglänzenden büschelförmig vereinigten Prismen, die geruchlos, luftbeständig sind, sehr bitter schmecken, braucht bei 20 Theile kaltes, aber nur gleiche Theile heißes Wasser zur Lösung, auch in Weingeist ist es löslich, nicht aber in Aether; in der Hitze erleidet es eine Entmischung.

γ. *Morphium sulfuricum*,

Sulfas morphii s. morphinae, schwefelsaures Morphem.

Auch dieses Salz ist nach mehreren Pharmacopöen officinell und wird erhalten, wenn man Morphem in, mit gleichen Theilen destillirtem Wasser, vermischter verdünnter Schwefelsäure bis zur erfolgter Neutralisation auflöset; die nöthigenfalls filtrirte Solution bei gelinder Wärme bis zur dünnen Syrupscosistenz

abdampft, dann an einen kühlen Ort gestellt, dem Krystallisiren überläßt; die so und durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge erhaltenen Krystalle werden zwischen Fliesspapier getrocknet, aufbewahrt.

Daselbe krystallisirt in farbenlosen zarten, büschelförmig vereinigten Prismen (wie schwefelsaures Chinin), ist geruchlos, schmeckt sehr bitter, sonst in Wasser und Weingeist leicht, nicht aber in Aether löslich, in der Hitze schmilzt es, verliert 5 Atome Wasser, behält noch 1 Atom desselben zurück; läßt man nun Alles erkalten, so zieht das Salz den verlorenen Antheil Wasser aus der Luft wieder an.

Die Reinheit beider Salze prüft man, wie beim essigsauren Morphin angegeben.

Sowohl das reine Morphium, besonders die obbeschriebenen Salze, werden in Pulver-, Pillen-, Bolus-, Salbenform, in der Solution, einem Syrupe, Emulsion &c. beigelegt, medicinisch angewendet, man sehe *Riecke*, S. 475.

Bezüglich des Näheren der übrigen Opiumbestandtheile muß auf das Neueste, 1. Heft, S. 156, dann 3. Heft, S. 125, so wie auf des Verfassers populäre Chemie, 2. Bd., S. 364, 365 und 366 verwiesen werden.

47. Nicotinum, ist der giftige, flüchtig ölige Bestandtheil des Tabaks, außer welchem solcher eine kampferartige Substanz besitzt, die Nicotianin genannt wird; man sehe 1. Abtheilung des Commentars, S. 342, dann populäre Chemie, 2. Bd., S. 365.

48. Pariglinum, auch Salseparine, Smilacin, Parillinsäure, Parillin genannt, wird ein näherer Bestandtheil der Sarseparilwurzel genannt, worüber das Nähere aus dem 3. Hefte des Neuesten, S. 24 zu entnehmen ist.

49. Phyllyrinum heißt ein näherer Bestandtheil der Steinsinde (*Phyllyrea latifolia*), welcher von *Campagna* als Fieberifugum in Vorschlag gebracht worden; man sehe 6. Heft des Neuesten, S. 142.

50. Phlorrhizinum, ein in der Rinde des wilden Apfel-, Birn-, Pflaumen- und Kirschenbaumes aufgefundener, gleichfalls als Fiebermittel und Stomachicum empfohlener Stoff; man sehe 6. Heft des Neuesten, S. 140.

Präparatenkunde.

51. Picrotoxinum macht den giftigen Bestandtheil der Kockelskörner (1. Abtheilung des Commentars, S. 514) aus, nebst welchen man in diesen Früchten noch andere Stoffe, nämlich Menisperm in, eine besondere Säure u. c. aufgefunden hat; siehe auch 3. Heft des Neuesten, S. 136.

52. Piperinum heißt ein näherer Bestandtheil des Pfeffers, dem aber nicht die Schärfe desselben zukommt, daher das Piperin nur dann scharf schmeckt, wenn ihm etwas vom scharfen Stoffe anhängt.

53. Populinum ist nebst Salicin nach Braconnot in der Rinde und den Blättern der Zitter- wahrscheinlich auch in anderen Pappelarten enthalten.

54. Quassitum heißt der bittere Stoff des Quassienholzes, das demnach im Dekokte und Extrakte nebst anderen Bestandtheilen enthalten ist.

55. Quercinum, ein näherer, bitter schmeckender, in Wasser und Weingeist löslicher Bestandtheil der Eichenrinde (man sehe Archiv der Pharmacie, 34. Bd., S. 167).

56. Rhabarberinum heißt ein näherer Bestandtheil der Rhabarberwurzel, worüber das Nähere aus dem Neuesten, 4. Heft, S. 55, dann 6. Heft, S. 144 zu entnehmen.

57. Rhaponticinum, ein dem Rhabarberin analoger, in der Rhapontikwurzel vorkommender Stoff.

58. Rumicinum, ein in verschiedenen Species der Gattung Rumex vorkommender Stoff, der gleichfalls viele Analogie mit dem Rhabarberin zeigt; man sehe 4. Heft des Neuesten, S. 122.

59. Rutinum, ein in der Gartenraute vorkommender Stoff; man sehe pharmaceutisches Centralblatt, 1842, S. 903.

60. Sabadillium heißt der scharfe Stoff des Sabadill- samens.

61. Salicinum; dieser in den bitter schmeckenden Weidenrinden, so wie in den Pappelarten vorkommende Stoff verdient, wie im 3. Hefte des Neuesten, S. 137 angeführt, mehr als bisher medicinisch beachtet zu werden, wie solcher auch in der Pharm. badens. und gallic. aufgenommen allwo zu dessen Darstellung nachstehende Vorschrift gegeben ist:

Bittere Weidenrinde eine beliebige Menge

werde mit der hinreichenden Quantität destillirtem Wasser wiederholt ausgekocht, bis solche keine löslichen Theile mehr abgibt, der Rückstand jedesmal gut ausgepreßt; die durch Sedimentiren geklärten Dekotte werden sodann durchgeseiht und so lange Kalkmilch unter fleißigem Umrühren zugesetzt, als dadurch noch etwas vom Farbestoff gefällt wird; die durch Ruhe sedimentirte Flüssigkeit von dem Präcipitate abfiltrirt, bei gelinder Wärme bis zur Syrupscoristenz abgedampft, in ein Zylinderglas überleert, und mit so viel höchst rectificirtem Weingeist vermischt, als durch selben ein gummiger Stoff abgeschieden wird, das Fluidum von diesem abfiltrirt und einer Destillation unterworfen, um den Weingeist wieder zu gewinnen, der Rückstand in eine Porzellan- schale überleert, darin noch etwas abgedampft, dann aber an einem kühlen Orte dem KrySTALLISIREN überlassen; die erhaltenen KrySTALLE werden, um sie weißer zu erhalten, mit Zusatz von reiner thierischer Kohle, in destillirtem Wasser aufgelöst, damit bis zum Sieden erhitzt, die Solution heiß abfiltrirt und neuerlich zum KrySTALLISIREN gebracht.

Das Salicin krySTALLISIRT in ungesärbten seidenglänzenden Nadeln, ist geruchlos, besitzt aber einen stark bitteren, der Weidenrinde eigenthümlichen Geschmack, wird von Wasser und Weingeist leicht, nicht aber vom Aether aufgelöst; einer höhern Temperatur ausgesetzt schmilzt es, wird später gelb, dann harzartig und endlich zersezt; mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht wird es schön roth gefärbt; durch verschiedene Stoffe aber eigenthümlicher Weise verändert, wie solches in der populären Chemie, 2. Bd., S. 379 näher angegeben ist.

Die Anwendung geschieht in Form von Pulver, Pillen etc., man sehe *Riecke*, S. 547.

62. Santoninum ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens, dessen Darstellung und Eigenschaften im 4. Hefte des Neuesten, S. 127, so wie im 1. Hefte, S. 172 angegeben sind.

63. Scillitinum heißt der wirksame Bestandtheil der Meerzwiebel.

64. Seneginum heißt nach *Folchi* der in der Polygala senega befindliche scharfe Stoff; man sehe Neuestes, 1. Hefte, S. 52.

65. Solaninum wird der narcotisch giftige Bestandtheil genannt, der in den Keimen und unreifen Kartoffeln, in geringer Menge auch in den Bittersüßstengeln und den Beeren von Solanum nigrum enthalten; man sehe 1. Heft des Neuesten, S. 172.

66. Strychninum macht nebst Brucin einen wesentlichen giftigen Bestandtheil der Krähenaugen, der Ignatiusbohnen und des Schlangenhölzles (S. 739) aus, das nach mehreren Pharmacopöen officinell, deswegen hier erörtert wird.

Die Krähenaugen haben eine sehr zähe Beschaffenheit, lassen sich daher für sich schwer zerkleinern; um solches leichter thun zu können, werden sie auf ein Drahtsieb ausgebreitet, den Dämpfen des in einem Kessel siedenden Wassers eine halbe Stunde oder etwas länger ausgesetzt, darauf auf Papier gelegt, auf einer erhitzten Platte recht gut getrocknet und alsogleich zerstoßen; das so erhaltene gröbliche Pulver wird in einen Kolben gebracht, mit 6 Theilen rectificirtem Weingeist übergossen, jener leicht verstopft, 24 Stunden hindurch in Digestion gestellt, die Flüssigkeit darauf abgeseiht, der Rückstand ausgepreßt, dann aber mit dem halben Gewichte Weingeist noch 2 — 3 Mal auf dieselbe Weise extrahirt; die sämtlichen Tinkturen werden zusammengegossen, in eine Glasretorte gebracht und nach angelegter Vorlage der Weingeist abdestillirt; wird nun der Retorteninhalt in eine Porzellanschale überleert, und darin bei gelinder Wärme bis zur festen Extraktconsistenz abgedampft, so erhält man das nach der Pharm. aust. officinelle

#### Extractum nucis vomicae alcoholicum,

das außer Strychnin und Brucin an Milchsäure gebunden (welche früher als eine eigenthümliche Säure angesehen und Igasursäure bezeichnet worden), noch einen fettigen, Farbe- und gummigen Stoff enthält; eine schwarzbraune Farbe, einen äußerst bitteren Geschmack besitzt, giftig wirkt, sich in Weingeist vollständig auflöst, mit Wasser aber eine trübe Solution gibt.

Um nun aus dem Destillationsrückstande das Strychnin darzustellen, wird derselbe filtrirt und so lange eine Auflösung des essigsauren Bleiorxydes zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt; die über demselben befindliche klare, hauptsächlich essigsaures

Strychnin und Brucin nebst extractiven Theilen enthaltende Flüssigkeit abfiltrirt, bei gelinder Wärme auf die Hälfte concentrirt, nach dem Erkalten auf jedes Pfund der in Arbeit genommenen Krähenaugen 2 Drachmen gebrannte Magnesia zugesetzt und durch fleißiges Verreiben in allseitige Berührung gebracht, wornach man Alles durch 3 Tage unter öfterem Umschütteln in Digestion stellt und das essigsaure Bittererde dann Extractivstoff enthaltende Fluidum abfiltrirt, das Pulver, welches die Alkaloide enthält, mit kaltem Wasser aussüßt, zwischen Fließpapier eingeschlagen so wie zuvor gelinde gepreßt, gut trocknet und zerreibt, dann mit dem sechsfachen Gewichte höchstrectificirten Weingeistes in einem Kolben bis nahe zum Sieden erhitzt, die alkoholische Flüssigkeit abfiltrirt, das rückbleibende Pulver aber noch zweimal auf dieselbe Weise behandelt, um möglichst alles Alkaloid auszuziehen; von den alkoholischen Solutionen wird der Weingeist abdestillirt, wo dann nach dem Erkalten ein weißes körniges Magma in der Retorte sich abgelagert findet, das aus Strychnin und Brucin besteht, und zur Entfernung des letzteren mit kaltem höchstrectificirten Weingeist gewaschen wird; um aber beide vollständig zu trennen, wird das Pulver in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die gebildeten Auflösungen beider dem Krystallisiren überlassen, wo zuerst das Strychnin Nitrat in feinen federartigen Krystallen, die gleiche Brucinverbindung aber später in harten Körnern oder als zähe Masse herauskrystallisirt.

Aus dem salpetersauren läßt sich nun das reine Strychnin abscheiden, wenn man dasselbe in heißem destillirten Wasser auflöset und so lange Ammoniakflüssigkeit unter fleißigem Umrühren zutropft, als noch eine Trübung wahrnehmbar, den gebildeten Niederschlag sammelt, trocknet und durch Auflösen in höchstrectificirtem Weingeist in der Wärme von dem beigemengten Salze reiniget, dann durch Verdunsten zum Krystallisiren bringt.

Nach der Pharm. hamb. u. m. a. wird 1 Pfund geraaspelte Krähenaugen mit 4 Pfund rectificirtem Weingeist, dem  $\frac{1}{2}$  Drachme concentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden, durch 2 Tage hindurch digerirt, nach abgesonderter Tinktur der Rückstand mit 3 Pfund Weingeist und 15 Gran concentrirter Schwe-

felsäure wiederholt extrahirt, dann nach Abscheidung des Fluidums der Rückstand ausgepreßt; die filtrirten Auszüge werden mit gereinigter Thierkohle (S. 745) mehrere Stunden lang digerirt, sodann abfiltrirt, der Weingeist abdestillirt, und der Rückstand bis etwa 9 Unzen Flüssigkeit übrig bleiben, noch abgedampft, welcher man weiters unter fleißigem Umrühren mit einem Glasstabe eine gesättigte Auflösung des doppelt kohlensauren Kalis zusetzt, bis solche schwach alkalisch reagirt, wodurch die in selber enthaltenen erdigen Basen gefällt werden, von welchem gebildeten Niederschlage man das Fluidum abfiltrirt und unter stetem Umrühren mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Kalilauge hinzubringt, als noch eine Trübung wahrnehmbar, läßt nun Alles 24 Stunden lang stehen, sammelt den gebildeten Niederschlag auf ein Filtrum, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, trocknet, zerreibt und bringt solchen in ein Glasgefäß, worin man das Pulver mit dem vierfachen Gewichte absoluten Alkohol übergießt, der vorzugsweise das Brucin aufnimmt, daher man zu dessen bessern Entfernung beide einige Stunden lang in Berührung läßt, und nach abgegoßener Brucinlösung das Strychnin mit kochendem Wasser auslaugt, bis das Filtrat nach dem Erkalten auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure nicht mehr bräunlich-roth gefärbt wird; das so von Brucin vollkommen befreite Strychnin wird in höchstrectificirtem heißen Weingeist aufgelöst, woraus sich solches nach dem Erkalten und weiteres Verdunsten krystallinisch ablagert. — 1 Pfund Krähenaugen liefert bei 20 Gran Edukt.

Das Strychnin krystallisirt beim langsamen Verdunsten der Lauge in kleinen ungefärbten vierseitigen Prismen, bei schnellem Ablagern erhält man aber ein körnig-krystallinisches Pulver; dasselbe ist geruchlos, besitzt aber einen äußerst bitteren Geschmack und ist nach der Blausäure das heftigste Gift; in Wasser sehr wenig, in absolutem Alkohol und Aether gar nicht, sondern nur in 70 procentigem Weingeist am leichtesten löslich; erhitzt entwickelt es Anfangs weiße Dämpfe, wird später braun, schmilzt dann, und endlich verkohlt; mit verdünnten Säuren zusammengebracht liefert es Salze; concentrirte Salpetersäure färbt es grünlich gelb, concentrirte Schwefelsäure löset es ohne Veränderung auf, was ein vorzügliches Kennzeichen der Reinheit ist,

denn ist Brucin vorhanden, so färbt sich die Auflösung roth, bis ins Braune übergehend; eben so darf die Auflösung dieses Alkaloids in verdünnter Schwefelsäure durch doppelt kohlensaures Kali nicht gefällt, endlich mit Salpetersäure zusammengebracht nicht roth gefärbt werden.

Das Strychnin wird in sehr kleinen Gaben in der geistigen oder essigsäurehaltig-wässerigen Auflösung, so wie in andern Formen und verschiedenen Zusätzen als ein, in vielen Fällen mächtig wirkendes Arzneimittel (man sehe Riecke, S. 570) vorzüglich in nachstehender salziger Verbindung gebraucht, und zwar:

*a. Strychninum aceticum,*

Acetas strychnii, essigsäures Strychnin.

Reines Strychnin wird in, mit gleichen Theilen destillirtem Wasser vermischter concentrirter Essigsäure bis zur Neutralisation aufgelöst, und die Solution dem freiwilligen Verdampfen überlassen, wo man weiße seidenartig glänzende, in Wasser und Weingeist lösliche, stark bitter schmeckende Nadeln erhält.

*β. Strychninum hydrojodicum,*

Hydrojodas strychninii. Selbes wird nach Magendie durch Zerlegung der auf die vorbeschriebene Weise bereiteten Auflösung des essigsäuren Strychnins mit einer concentrirten Solution des Kaliumjodids (S. 526) erhalten, wo das durch Austausch der Bestandtheile gebildete jodwasserstoffsaure Strychnin als weißes krystallinisches Pulver gefällt wird, das demnach gesammelt, etwas gewaschen, zwischen Papier getrocknet, dann aufbewahrt wird.

*γ. Strychninum nitricum,*

Nitras strychninii, das salpetersäure Strychnin, welches das am meisten gebräuchliche Salz ist, wird nach der Pharm. boruss. aus den Krähenaugen, wie S. 773 angegeben, oder durch Auflösen des reinen Strychnins in verdünnter Salpetersäure und Abdampfen der Lauge bei gelinder Wärme erhalten, wo man ungefärbte zarte, seidenglänzende biegsame Nadeln erhält, die aus 81,4 Basis und 16,6 Säure bestehen,

sehr bitter schmecken, in Wasser und Weingeist, nicht aber in Aether löslich sind, und erhitzt gelb (aber nicht roth von Brucin) gefärbt werden.

Falls salzsaures oder schwefelsaures Strychnin verlangt wird, so können diese Salze wie das Acetat durch Zusammenbringen von Strychnin mit erwärmter, stark verdünnter Salz- oder Schwefelsäure dargestellt werden.

Thein kommt, wie S. 739, Nr. 9 angegeben, mit dem Caffein überein, eben so das Theobromin.

67. Veratrinum ist nebst dem Sabadillin der heftig wirkende Stoff der Sabadillfamen, dann der weißen Nieswurz v. Veratrum album, worin sich ein zweiter Stoff: Jervin genannt, vorfindet; man sehe 3. Heft des Neuesten, S. 138.

Andere minder ausgemittelte und bekannte nähere Bestandtheile medicinisch angewendeter organischer Stoffe sind hier nicht speciell angeführt, daher deshalb auf die pharmaceutische Chemie, 2. Bd., S. 1150, dann populäre Chemie, 2. Bd., S. 367 verwiesen wird.

#### IV. Indifferente Stoffe.

##### 1. Alcohol.

Der Alcohol ist eine aus

2 Atomen = 52,65 Kohlenstoff,

3 » = 12,90 Wasserstoff,

1 » = 34,45 Sauerstoff (oder auch die

angegebenen Atome doppelt genommen, also  $C^2 H^6 O^2$ ) bestehende Verbindung und ein Produkt der sogenannten geistigen oder weinigen Gährung, während welcher er sich aus dem Zuckerhalte der, dieser Veränderung unter zuzugenden Bedingungen (man sehe populäre Chemie, 2. Band, S. 646), allwo alles diesen Gegenstand Betreffende, dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft gemäß erläutert zu finden ist) ausgefetzten Flüssigkeiten bildet und mit dem zugleich vorhandenen Wasser, Fuselöle etc., während der, zu diesem Zwecke unternommenen Destillation übergeht, die übrigen nicht flüchtigen Substanzen aber zurückbleiben; auf welche Weise er aus dem gegohrenen Traubensaft (Wein oder Weinhefen und Weintrester) Getreide- oder

Kartoffelmaische gewonnen, dann durch gleichzeitig oder später vorgenommene Rectifikation bis zu einem gewissen Grade concentrirt, d. h. minder wasserhältig dargestellt und zugleich gereinigt wird, wornach er den im Handel vorkommenden Weingeist, Spiritus vini venalis darstellt, der als pharmaceutische Waare in der 1. Abtheilung des Commentars, so wie in der weitern Beziehung obangegebenen Ortes in Betracht genommen, daher, da dessen Production nicht zu den Beschäftigungen des Apothekers gehört, das dießhalb so wie bezüglich des beim Einkaufe desselben zu wissen Nöthige allda angegeben zu finden ist.

Da der käufliche Weingeist, welcher die gehörige Stärke, d. i. beiläufig 78,5 pCt. Alkohol, daher 21,5 pCt. dem Gewichte nach Wasser enthalten und ein spec. Gewicht von 0,850 besitzen muß, nicht zu medicinisch-pharmaceutischen Zwecken seines Zuckergehaltes und sonstiger Beimengungen in Essigsäure und dadurch bedingten Metallgehalts bestehend, geeignet ist, so schreibt die österreichische Pharmacopöe nachstehendes Verfahren vor, um:

### Spiritus vini depuratus,

gereinigten Weingeist darzustellen:

Käuflicher Weingeist 10 Pfund,

zubereitete Kohle 8 Unzen,

lebendiger Kalk 1 Unze, werden in einem gut

vermachren Gefäße 24 Stunden lang in Verührung gelassen, darauf die Flüssigkeit abgegossen und aus dem Wasserbade einer Destillation unterworfen; der übergehende Weingeist wird theilweise abgenommen und seiner Stärke nach in drei Portionen abgetheilt, so daß die erste bei einer Temperatur von + 14 ein spec. Gewicht von 0,830, die zweite von 0,850 und die dritte eine Dichtigkeit von 0,910 besitze.

Zu bemerken ist: Um die Reinigung des käuflichen Weingeistes zweckgemäß vorzunehmen, verfährt man folgendermaßen:

Der Kalk wird gepulvert, mit kurz zuvor durchgeglühter und dann gröblich gepulverter Kohle gemengt, in eine geräumige Flasche gebracht, der Weingeist hinzugesetzt und alles unter öfterem Umschütteln, die angegebene oder auch längere Zeit hindurch in gegenseitiger Verührung gelassen; mittlererweile aber der Destillationsapparat zusammengestellt, welcher, wenn nicht

große Mengen zu rektificiren sind (in welchem Falle die Operation auch aus einer gut gereinigten Wessike mit zinnernem Helm und entsprechender Kühlvorrichtung bei sorgfältiger Verkittung der Fugen und angemessener Regulirung des Feuers vorgenommen werden kann), aus einer tubulirten, im Sand- oder Wasserbade befindlichen Retorte, diese durch einen Vorstoß mit einer geräumigen zweihalsigen Flasche, solche wieder mittelst einer gleichschenkeligen weiten Verbindungsröhre mit einem tubulirten Spitzballon, der in einer Kühlvorrichtung befestiget, und mit einem gleichen Rohre mit einer zweihalsigen Flasche in Communication steht, zusammengesetzt, an die Abflußröhre des Ballons aber nur eine einfache Flasche angeschoben und mit feuchter Blase vermacht wird; nachdem auch die übrigen Fugen zwischen Retorte und den Vorlagen mit Ausnahme des zweiten Halses der letzten Flasche, der mit einem Korkstöpsel zu verstopfen kommt, mit dem gewöhnlichen Kitt (S. 784) genau verkittet worden, kommt der Weingeist vom Bodensatz klar abzugießen und in die Retorte, wornach, wenn man auch den Tubulus derselben luftdicht verschlossen hat, die Destillation bei einer allmählig gesteigerten Temperatur vorzunehmen ist, so daß die Dampfbildung nicht zu langsam, aber auch nicht zu rasch erfolge, sohin der Retorteninhalte nie bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt werde, während welcher man darauf Bedacht nehmen muß, daß der Spitzballon fortwährend kühl bleibe, weßhalb für Erneuerung des warm gewordenen Wassers in der Kühlvorrichtung Sorge zu tragen ist.

Wenn ungefähr 2 Pfund der obangegebenen Menge des der Rektifikation unterworfenen Weingeistes übergegangen \*) sind, wird die unterhalb des Spitzballons angebrachte Flasche abgenommen, und eine andere an deren Stelle auf die angegebene Weise angebracht, welche wieder gewechselt wird, wenn bei 3 Pfund Destillat sich angesammelt hat, wobei aber Rücksicht zu nehmen ist, ob der nach der ersten und so auch nach der zwei-

\*) Es versteht sich übrigens wohl von selbst, daß wenn die angewendete Retorte die ganze zu reinigen beabsichtigte Quantität Weingeist nicht zu fassen vermag, solche nach und nach durch den Tubulus eingetragen und darnach die Fraktionirung des Destillates vorgenommen werden kann.

ten Fractionirung noch übergehende Antheil die entsprechende Stärke hat, um dem vorher übergegangenen Weingeiste noch zugemischt werden zu können oder zum nachfolgenden Destillations-Edukte gehört, wie überhaupt nach geendigter Operation die Regulirung des Weingeistes dem vorgeschriebenen spec. Gewichte gemäß vorzunehmen ist, was, um solches leicht zu bewerkstelligen, nähere Kenntniß der Aräometrie voraussetzt (man sehe pharmaceutische Chemie, 1. Band, S. 286 und 2. Band, S. 1222); wenn das zuletzt sich verdichtende Fluidum bedeutend schwach ist, läßt man das Feuer ausgehen und verwendet den noch übergehenden, meist minder reinen Antheil zu Bereitung von alkoholischen Extrakten.

Der Weingeist von 0,830 spec. Gewicht wird unter der Bezeichnung: Spiritus vini rectificatissimus, jener von 0,850 als Spiritus vini rectificatus, jener von 0,910 Eigenschwere aber als Spiritus vini vulgaris aufbewahrt.

**E r k l ä r u n g.** Wie früher angegeben, enthält der käufliche Weingeist in der Regel sogenanntes Fuselöl, außerdem nicht selten auch Essigsäure und durch diese etwas Metalloryd von den Apparaten, worin er destillirt worden, aufgelöst; zuweilen enthält solcher auch Kümmel- oder Anisöl, weil man die betreffenden Samen der Maische zusetzt, um durch das von solchen übergehende Del den Fuselgeruch minder bemerkbar zu machen; der Zweck der vorgeschriebenen Behandlungsweise ist demnach dahin gerichtet, durch das Kohlenpulver das Fusel- und sonstiges Del zu entziehen, da solches die schon S. 49 angeführte Eigenschaft besitzt, jenes und andere riechende Stoffe aufzunehmen, was aber nur dann vollkommen gelingt, wenn man selbes mit dem zu reinigenden Weingeiste lange genug unter fleißigem Umschütteln in Berührung läßt, wornach aber solcher von dem Kohlenpulver zu trennen ist; denn wird dieses mit jenem destillirt, so wird die besagte Absicht im mindern Grade erreicht, da die genannten Oele, besonders bei einer raschen Destillation, mit verflüchtigt werden; ist der käufliche Weingeist stark fuselhaltig, so wird es nöthig, solchen zuvor mit der Hälfte Wasser zu verdünnen, da das bezügliche Del bei einem großen Alkoholgehalt fester gebunden und daher auch minder wahrnehmbar ist, dagegen bei vorgenommener Verdünnung mehr hervortritt und dann auch leichter durch die Kohle

abgeschieden werden kann, in welchem Falle der so behandelte Weingeist zuerst ohne Fraktionirung, nämlich um ihn mehr alkoholreicher zu machen, zu destilliren und dann erst — wenn nothwendig nochmals zuvor mit Kohle behandelt — der Rektification mit Separirung des Destillates je nach dessen Alkoholgehalte zu unterwerfen ist. Der Kalk dient vorzugsweise zur Abstumpfung der vorhandenen Säure und Abscheidung etwaigen Metallgehaltes; da er in der Hitze auf den Alkohol zerlegend einwirkt und solcher einen besondern Geschmack annimmt, so darf um so weniger der Weingeist mit dem Gemenge destillirt werden; sonst nimmt er auch einen Antheil des Wassers auf, daher Weingeist mit Kalkpulver längere Zeit in Berührung gelassen alkoholreicher wird. — Um den vom Kohlenpulver absorbirten Weingeist möglichst zu gewinnen, bringt man solches auf ein in einen Trichter befindliches Filtrum, läßt alle Flüssigkeit abtropfen, und laugt es dann mit in ganz kleinen Quantitäten aufgegoßnenem Wasser aus, als solches noch bedeutend alkoholhältig abfließt, und verwendet das erhaltene, zuletzt in die Retorte gebrachte und so nach gereinigte Fluidum gelegentlich.

Eine andere bewährte Methode Weingeist zu reinigen und zugleich alkoholreicher zu machen, besteht darin, daß man solchen in einer Flasche befindlich, etwa  $\frac{1}{4}$  vom Gewichte trockenes kohlensaures Kali zusetzt, und unter häufigem Umschütteln einige Wochen hindurch in Berührung läßt; das Salz löset sich nach und nach größtentheils im vorhandenen Wasser auf und es entstehen zwei Flüssigkeitsschichten, wovon die obere der gereinigte (etwas kalihältiger) Weingeist, die untere schwere aber unangenehm riechend ist; wird jene durch einen hydrostatischen Hebers oder mittelst eines Scheidetrichters von dieser abgefondert und alsogleich oder zuvor noch mit Kohlenpulver \*) in Berührung gebracht, der Destillation unterworfen, so erhält man den, nach mehreren Pharmacopöen officinellen

\*) Die Pharm. horuss. läßt gemeinen Weingeist über Kohlenpulver und Pottasche destilliren, was aber aus abgedachter Ursache minder entsprechend ist.

### Spiritus vini alcoholisatus,

s. tartarisatus, alkoholisirten Weingeist, während die untere Schichte in einer eisernen Pfanne zur Trockenheit abgedampft und in einem gleichen Ziegel geglüht u. wieder kohlen-saures Kali liefert.

Was den Zweck der angegebenen Einrichtung der mit der Retorte in Verbindung gebrachten Vorlagen betrifft, so kommt zu bemerken, daß, wenn Dämpfe von Alkohol und Wasser übergehen, letzteres früher verdichtet wird als ersterer, daher sich in der ersten Flasche ein viel schwächerer Weingeist condensirt als in den Spitzballon übergeht, weshalb wenn die Operation entsprechend, d. h. nicht zu übereilt vorgenommen wird, man in der unter jenem angebrachten Flasche ausschließlich hochgrädigen Weingeist erhält, der, falls nöthig, nach Bedarf verdünnt werden kann. Die legt angelegte Flasche dient nur dazu, wenn nicht alle alkoholischen Dämpfe sich im Spitzballon verdichtet hätten, solchen Gelegenheit zu geben, allda in tropfbaren Zustand überzugehen.

Da zu mehrfachem Gebrauche (noch stärkerer Weingeist oder) wasserfreier Alkohol,

### Alcohol absolutus,

Spiritus vini absolutus nothwendig wird, so schreiben auch mehrere Pharmacopöen vor, solchen darzustellen und vorrätzig zu halten, welcher nachstehender Weise gewonnen wird:

In eine Flasche bringe man höchstrectificirten Weingeist, und dazu  $\frac{1}{8}$  —  $\frac{1}{4}$  dem Gewichte nach ganz trockenes (kurz zuvor in einer eisernen Pfanne bis zum Glühen derselben erhitztes) kohlen-saures Kali, schüttele alles längere Zeit anhaltend zusammen, lasse dann die Flüssigkeit vollkommen klar absondern, gieße sie darauf in eine andere Flasche, worin sich wieder  $\frac{1}{10}$  —  $\frac{1}{8}$  trockenes kohlen-saures Kali befindet, und verfare auf diese Weise so oft, bis zuletzt besagtes Salz nach längerer Berührung trocken bleibt, also kein Wasser zu entziehen mehr vermag; die von solchem abgegoßene Flüssigkeit werde aus einer Retorte mit Anbringung der vorhin beschriebenen Verdichtungs-vorrichtung bei einer + 60° R. nicht übersteigenden Temperatur destillirt, so aber, daß man, wenn 1 — 2 Unzen Fluidum übergegangen sind,

die unterhalb des Spitzballons angebrachte Flasche wechselt; den gemachten Erfahrungen zu Folge geht, wenn nicht ganz wasserfreier Alkohol destillirt wird, wie es hier der Fall, zuerst mehr wasserhältiger und dann immer mehr reiner Alkohol über, bis zuletzt derselbe wieder schwächer wird, daher man das Destillat abermal abnimmt, wenn  $\frac{2}{3}$  des der Destillation unterworfenen Fluidums übergegangen sind; das später sich condensirende wird als alkoholisirter Weingeist besonders aufbewahrt.

Da das zur Entwässerung angewendete kohlen saure Kali Weingeist eingeschlossen enthält, so kann es zuletzt in die Retorte gebracht und die Destillation fortgesetzt werden, als noch ein brauchbares alkoholisches Fluidum übergeht.

Der so gewonnene Alkohol ist zwar nicht ganz wasserfrei (sondern enthält noch 3 Procent davon), in welchem Zustande er nur erhalten wird, wenn man ihn über geglühtes Calciumchlorid destillirt; jedoch muß man, wenn bei  $\frac{2}{3}$  Alkohol übergegangen sind, dem Retorteninhalte etwas Wasser zusetzen, da sonst besagtes Salz den übrigen Theil Alkohol fest zurückhält, mit dem es nämlich in Ermanglung des Wassers in Verbindung tritt und bei weiter gesteigerter Erhizung selbst entmischt, so wie ein chlorhältiges Produkt gebildet wird; demnach vorzuziehen zu den gewöhnlich pharmaceutisch-chemischen Zwecken, den nur bis zu dem bestimmten Punkte entwässerten Weingeist anzuwenden, wozu er ganz wohl benützt werden kann.

Der Alkohol von obgedachter Beschaffenheit bildet ein farbenloses, dünnflüssiges klares Liquidum, von schwachem angenehm geistigen Geruch und starkem gleichen Geschmacke, er besitzt ein spec. Gewicht von 0,800 — 0,810 (ganz wasserfrei von 0,794); zieht an der Luft Feuchtigkeit an und verdampft gleichzeitig, läßt sich mit Wasser unter Temperaturerhöhung, Volumensverminderung und vorübergehender schwacher Trübung mischen, ist sehr leicht entzündlich, brennt mit bläulicher Flamme ohne Rußabsetzung; siedet schon bei  $+60^{\circ}$  R., läßt sich vollkommen überdestilliren und löset verschiedene, vorzüglich viele Stoffe auf, auf die Wasser und auch der Aether keine Wirkung hat, wie mehrere Alkaloide, Harze und andere nähere Bestandtheile des organischen Reiches, wie er selbst Ametalle, Alkalien, Säure-

ren, mehrere Salze u. s. w. aufnimmt, und mit einigen derselben sogar Verbindungen eingeht.

Der officinelle höchstrectificirte Weingeist kommt in den angegebenen Eigenschaften bis auf das größere spec. Gewicht, mindere Flüchtigkeit und der Neigung zur hygroskopischen Dampferdichtung überein, was um so minder der Fall, je größer der Wassergehalt und diesem zu Folge das spec. Gewicht des Weingeistes ist.

Die Reinheit der officinellen Präparate überhaupt ergibt sich aus dem wasserhellen klaren Ansehen, dem rein geistigen Geruch der sich auch nach dem Vermischen mit gleichen Theilen destillirtem Wasser und dann Verreiben zwischen der flachen Hand nicht ändern, eben so salpetersaure Silberlösung zugetropft, keine oder nur eine unbedeutende Färbung verursachen darf; weiters der gleiche reine Geschmack, dann daß eine Portion in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt, kein übelriechendes und schmeckendes Fluidum \*) zurückbleiben darf; nicht minder bei gelinder Wärme ohne Rückstand verdampfen, endlich die angefeuchteten Probepapiere unverändert lassen, so wie durch Schwefelwasserstoffflüssigkeit und Ammoniak nicht getrübt werden.

Der Weingeist für sich wird fast nur äußerlich zu Waschungen, Einreibungen, besonders mit andern Zusätzen medicinisch angewendet; sonst dient er zur Darstellung vieler Präparate, in welchen er entweder in unverändertem oder entmischtem Zustande einen Bestandtheil ausmacht, oder er wird zur Abscheidung bestimmter Stoffe und Reindarstellung derselben verwendet.

Die vorzüglichsten Präparate, zu welchen Weingeist als wesentlicher unmittelbarer oder mittelbarer Mischungsbestandtheil verwendet wird, sind folgende:

a) Aether aceticus,

Naphta aceti, Essigäther, Essignaphta.

Die österreichische Pharmacopoe gibt zur Darstellung dieses Präparates nachstehende Vorschrift:

In gelinder Wärme getrocknetes

---

\*) Ueber Prüfung des Weingeistes auf Fuselöl sehe man 1. Hest des Neuesten, S. 93 und 3. Hest, S. 165.

essigsaures Natron 8 Unzen, werde in eine Glasretorte gebracht, und mit einer früher bereiteten Mischung von concentrirter Schwefelsäure 3 Unzen, Weingeist von 0,830 spec. Gewicht, 6 Unzen übergossen, dann aus dem Aschenbade bei gelinder Wärme bis zur Trockenheit destillirt; dem erhaltenen Destillate werde der vierte Theil Kalkwasser zugemischt, der abgesonderte Aether durch wiederholte Destillation aus dem Aschenbade gereinigt, endlich in wohl verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Das zur Darstellung der Essignaphta bestimmte essigsaure Natron muß rein, insbesondere frei von Kochsalz (S. 557) seyn, da sonst ein unreines Produkt erhalten würde, weiters das Krystallwasser entfernt werden, zu welchem Zwecke man es in einer Porzellanschale oder auch eisernen Pfanne so lange bei mäßiger Hitze schmelzend erhält, bis kein Wasserdampf unter Aufschäumen mehr entweicht, die schmelzende Salzmasse nun auf eine reine Steinplatte ausgießt, und nach dem Erkalten pulvert. Mittlerweise wird der Destillationsapparat zusammengestellt, der aus einer tubulirten, im Aschen- oder auch Sandbade ruhenden Retorte besteht, die mit einem tubulirten Ballon und einer oder auch 2 zweihälftigen Flaschen mittelst gleichschenkligen Röhren in Verbindung gesetzt wird, welche Vorlagen sämtlich leer bleiben; nachdem die Verkittung der Fugen, mit Ausnahme des zweiten Halses der letzten Flasche, der mit einem Korkstöpsel nicht ganz luftdicht geschlossen wird, mit einem aus Leinfuchsenpulver, gesiebter Asche und Wasser angestossenen Kitt vermacht worden, kommt durch den Tubulus in die Retorte zuerst das gepulverte essigsaure Natron, dann die mit Sorgfalt bereitete Mischung von Schwefelsäurehydrat und höchstrectificirtem Weingeist, die man durch eine, oben trichterförmig erweiterte Röhre einträgt, damit kein Verspritzen und Verunreinigung des Retortenhalses Statt finde; wenn nun auch der Tubulus vermacht und verkittet ist, läßt man den Retorteninhalt etwa 12 Stunden lang stehen, damit eine vorläufige gegenseitige Einwirkung Statt finde und destillirt dann bei allmählig bis zum schwachen Sieden der Mischung gesteigerter Hitze bis keine Tropfen in der Vorlage sich condensiren, zu welchem Zwecke man auch den Verdichtungsapparat am besten mit Eis kühl

erhält. Nach geendigter Operation wird der Apparat auseinander genommen, das Destillat in eine Flasche gebracht, wie angegeben mit Kalkwasser versetzt, der abgesonderte oben auf schwimmende Aether mittelst eines Scheidetrichters vom untern Fluidum getrennt, dann die Rectifikation und zwar zweckgemäß über etwas Bittererde und reines Kohlenpulver aus einer tubulirten Retorte — in die man die Flüssigkeit mit den besagten Zusätzen bereits gemengt, wie oben angegeben, vorsichtig bringt — mit angelegtem Ballon und höchstens einer Flasche bei gelinder Wärme, daher selbst aus dem Wasserbade, bei vorzüglich guter Abkühlung der Vorlagen vornimmt.

Erklärung. Mit Hinweisung auf den Erfolg der Einwirkung des Schwefelsäurehydrates auf den Alkohol (siehe Ha l e r s saure Flüssigkeit, S. 793) kommt hier anzuführen, daß besonders unter Einwirkung einer höhern Temperatur der Alkohol in Wasser und Aether zerfällt, während gleichzeitig das essigsaure Natron zersetzt und Essigsäure (S. 597) abgeschieden wird, die mit dem eben in Dampfgestalt versetzten Aether zusammenkommend, sich mit demselben vereinigt und die Essignaphtha darstellt, die demnach essigsaures Aethyl oxyd (man sehe populäre Chemie, 2. Bd., S. 685) ist, aus gleichen Atomen der eben genannten Bestandtheile besteht, und in der kühl erhaltenen Vorlage, jedoch mit freier Essigsäure, unverändertem Weingeist, Wasser, ja selbst gebildetem einfachen Aether und schwefeliger Säure sich condensirt, weshalb das zugesetzte Kalkwasser den Zweck hat, die freien Säuren zu neutralisiren, und den Weingeist zu entziehen, sohin den Aether abzuscheiden; war jedoch das essigsaure Natron nicht möglichst entwässert worden, der Weingeist nicht von gehöriger Stärke, oder solcher wegen zu schwacher Hitze zum Theil unverändert überdestillirt worden, so erfolgt unter diesen Umständen keine Abscheidung der Naphtha \*), sondern beide Fluida vermischen sich, ohne zwei Schichten zu bilden, in welchem Falle dem Gemische so viel ganz trockener salzsaurer Kalk unter

\*) Es ist daher gut, zuvor nur eine Probe mit Kalkwasser zu versetzen, um zu wissen ob sich Aether abscheide, widrigenfalls die Abstumpfung der freien Säure durch Kalkhydrat zu geschehen und dann weiter, wie angegeben, zu verfahren ist.

flüchtigem Schütteln zuzusetzen nothwendig wird, damit der Aether sich absondere und das Wasser sammt dem Weingeiste den salzsauren Kalk auflösend, die untere schwerere Schichte bildet, wo dann jene, wie angegeben, getrennt, diese aber für sich destillirt werden kann, wo man ein essignaphtahältiges Fluidum bekommt. — Um alle freigewordene Essigsäure und Weingeist zu ätherisiren, ist es nöthig, das doppelte stöchiometrische Verhältniß Schwefelsäure und den Weingeist in angemessener Menge anzuwenden, welchem gemäß sich die Quantitäten der zu nehmenden Zuthaten nachstehender Massen gestalten, nämlich 8 Unzen krySTALLISIRTES, aber vom KrySTALLWASSER ZU BEFREIENDES essigsaures Natron, 5 Unzen 2 $\frac{1}{2}$  Drachmen Vitriolöl und 5 $\frac{1}{2}$  Unzen höchstrectificirten Weingeist, welcher letzterer zuerst durch die Schwefelsäure auf die obbesagte Weise verändert, dann die Bildung von Essigäther vermittelt wird.

Die übrigen Pharmacopöen weichen sowohl in der Quantität der zu nehmenden Ingredienzien, — so läßt die Pharm. boruss. und saxon. 12 Theile trockenes essigsaures Natron mit einer Mischung von 6 Theilen Schwefelsäure und 10 Theilen alkoholisirtem Weingeist destilliren, das Produkt mit essigsaurer Kaliflüssigkeit, zuver mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, zur Absonderung des Aethers schütteln, dann rectificiren — nicht minder in der Wahl des essigsauren Salzes ab, indem manche derselben essigsaures Kali statt dem Natronacetat, andere aber, wie die Pharm. bavar., hamb., etc., vom KrySTALLWASSER befreiten Bleizucker 2 Theile mit einer, aus 1 Theil höchstrectificirten Weingeist und eben so viel concentrirter Schwefelsäure bestehenden Mischung nach 24stündiger gegenseitiger Einwirkung destilliren, dem Destillate  $\frac{1}{6}$  Kalkwasser zusetzen lassen u. s. w.; die Pharm. badens. läßt 40 Theile Bleizucker durch Schmelzen entwässern, dann 2 Theile trockenes Glaubersalz zusetzen und darauf mit einer Mischung von 20 Theilen Vitriolöl und 15 Theilen höchstrectificirten Weingeist destilliren, das Destillat mit kohlen-saurer Kaliflüssigkeit bis zur Abstumpfung der Säure schütteln und endlich rectificiren. Der Bleizucker wird theils der größern Wohlfeilheit, vorzugsweise aber deswegen gewählt, weil er keine Chlorverbindung enthält, demnach unter der Voraussetzung ein reines Produkt

liefert, daß er nicht mit noch brenzlichem Holzessig (S. 605) be-  
reitet und die Destillation mit aller Vorsicht, des Verstaubens  
und Uebersprühens während dem Kochen wegen, hauptsächlich aber  
die Rectification sorgfältig vorgenommen werde, um ein untadel-  
haftes Präparat zu erhalten; der Zusatz von Glaubersalz hat den  
doppelten Zweck, die überschüssige Schwefelsäure zu binden, damit  
diese nicht weiter zerlegend einwirken könne, wie auch der Rück-  
stand dann leichter aus der Retorte herauszubringen ist, als der  
Ruchen des Bleisulfates.

Der Essigäther bildet eine ungefärbte wasserhelle Flüssigkeit,  
die einen angenehmen, gleichsam erfrischenden weinartigen Geruch  
und einen gleichen kühlenden Geschmack, dann ein spec. Gewicht  
von 0,890 — 0,905 besitzt, 7 Theile Wasser zur Auflösung be-  
darf, mit Weingeist sich aber in jedem Verhältnisse mengen läßt,  
sonst leicht flüchtig, entzündlich ist, und durch Chlor so wie Al-  
kalien zerlegt wird. — In halb vollen Gefäßen aufbewahrt er-  
leidet der reine Essigäther keine Veränderung, wohl aber wird  
er sauer, falls solcher wasser- und weingeisthaltig ist.

Fehlerhaft ist derselbe, wenn er schwefelig riecht, sauer  
schmeckt und reagirt, vom Wasser mehr als zum siebenten Theile  
aufgenommen wird und sich nicht ohne Rückstand verflüchtigt;  
sonst darf derselbe durch Schwefelwasserstoffflüssigkeit nicht ge-  
färbt werden, was der Fall ist, wenn Bleizucker zu dessen Dar-  
stellung verwendet worden, und man nicht die nöthige Sorgfalt  
hierbei, vorzugsweise bei der Rectification angewendet.

Der Essigäther wird theils als Nuchmittel und zu Einrei-  
bungen bei Ohnmachten *rc.*, wie auch mit anderen Zusätzen als  
sogenannte Tropfen, nicht minder Mixturen *rc.* zugesetzt, medici-  
nisch, jedoch auch die unter der Bezeichnung:

### Spiritus aetheris acetici,

Liquor anodynus vegetabilis, Essigäthergeist, vege-  
tabilisch schmerzstillender Geist, aus 1 Theil Essig-  
äther und 3 Theilen Weingeist bestehende Mischung verwendet,  
welche früherhin und auch nach mehreren Pharmacopöen officii-  
nell ist.

Liquor aetheris acetici ferratus, siehe S. 184.

b) Aether simplex,

Aether sulfuricus, Naphta vitrioli, einfacher Aether, gewöhnlich Schwefeläther\*), Vitriolnaphta genannt.

Zu dessen Darstellung die österreichische Pharmacopöe nachstehende Vorschrift gibt:

Concentrirte Schwefelsäure 5 Pfund,  
höchst rectificirter Weingeist 4 Pfund werden derart gemischt, daß man erstere nach und nach in letzteren unter beständigem Umrühren einträgt, dann aus einer Glasretorte im Sandbade so lange destillirt, als noch Aether übergeht; auf den erkalteten Rückstand wird

desselben Weingeistes 1 Pfund gegossen und wie früher destillirt; der durch, auf gleiche Weise wiederholt vorgenommene Destillationen erhaltenen Flüssigkeit werde so viel gepulverter Kalk und

Manganhyperoxyd zugesetzt, als zur Neutralisation der anhängenden Säure nothwendig; das abgesonderte Fluidum mit Zusatz von etwas gebrannter Bittererde und Kohle aus einer Glasretorte bei sehr gelinder Wärme destillirt, als noch Aether übergeht, dessen spec. Gewicht 0,745 sey.

Nachdem man durch mehrseitig angestellte Versuche und gemachte Erfahrungen die Darstellung des Aethers auf eine Weise vervollkommenet hat, die der frühern Bereitungsweise mehrseitigen Vortheiles wegen vorzuziehen ist, und solche deshalb in die neuern Pharmacopöen aufgenommen worden, auch bereits in den meisten pharmaceutischen Laboratorien befolgt wird, so erscheint es angemessen, das neuere Verfahren vorzugsweise zu berücksichtigen; diesem gemäß wird in eine starke Glasflasche zuerst — durch Aufkochen in einem Kolben von flüchtig gasförmigen Beimengungen, so wie überschüssigem Wasser (S. 679) befreites, und dann, jener bedeckt, wieder erkaltetes — englisches Vitriolöl gebracht, dazu die vorgeschriebene Menge

\*) Da das unter dieser Bezeichnung bisher officinelle Präparat keinen Schwefel enthält, so ist solche auch unrichtig und jene als einfacher Aether mehr sachrichtig, und zwar um so mehr, als er den Gegensatz der noch eiaen Bestandtheil enthaltenden Aetherarten anzeigt.

höchstrectificirter Weingeist derart gebracht, daß man solchen vorsichtig an der Wand der Flasche herabfließen läßt und über jenem eine besondere Schichte bildet; man läßt alles 24 Stunden ruhig stehen, bringt dann die Flasche in eine Schüssel, kaltes Wasser enthaltend, und fängt an mittelst eines Glasstabes den Weingeist vorsichtig in Bewegung zu setzen, wo die Vereinigung beider ohne merkliche Erhizung in kurzer Zeit beendet ist. Mittlererweile stellt man den Apparat, wie nachstehend angegeben, zusammen; an die im Sandbade ruhende Retorte legt man einen geräumigen Ballon an, und verbindet solchen mittelst gleichschenkligen, nur etwas außer den die Mündung derselben schließenden Stöpfeln herausragenden Verbindungsrohren mit drei (im Sommer aber mit 4 — 5) in einer Kühlvorrichtung befestigten geräumigen W o l f e'schen Flaschen, die sämmtlich leer bleiben, nur in die letzte Flasche werden 2 — 3 Unzen Weingeist gebracht, und in den zweiten Hals derselben eine Glasröhre so befestiget, daß selbe in den Weingeist möglichst tief eingetaucht sich befindet. Man kann zwar auch die Retorte mit einer Porzellanröhre (die in einer hölzernen Wanne mit Pechkitt befestiget ist, aber an beiden Seiten herausragt) und diese mit einem tubulirten Spitzballon, an welchen unterhalb, wie S. 778 beschrieben, eine Flasche angeschoben wird, dann solche durch gleichschenklige Röhren mit 2 zweihalsigen Flaschen, deren letzte, wie angegeben, mit Weingeist abgesperrt ist, oder die Retorte unmittelbar mit einem, in einer Kühlvorrichtung angebrachten Spitzballon u. s. w. in Communication setzen; doch ist erstbeschriebene Vorrichtung aus der später anzugebenden Ursache vorzuziehen. Nachdem die Fugen mit dem S. 784 beschriebenen Kitt vermacht worden, kommt durch den Tubulus die Mischung einzutragen, so daß selbe  $\frac{2}{3}$  des innern Raumes erfüllt; nun nimmt man zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren, verbindet sie mittelst eines breiten Cautschukstreifens und darüber gewickelten Spagats luftdicht so aneinander, daß eine zweischenkelige Röhre hieraus entsteht, die aber beweglich ist (statt welcher man auch eine ganze zweischenkelige Röhre mit ziemlich — etwa 2 Fuß — langem horizontalem Mittelstück nehmen kann, die aber leicht zerbricht); den einen Schenkel kittet man in einen in zwei entgegengesetzte Mündungen ausgehenden Messinghahn (wie man solche bei Mechanikern zc.

bekommt) mittelst Siegellack, in die andere Mündung aber eine gerade, in eine feine — offene, etwa 1 Linie im Durchmesser habende — Spitze ausgehende Glasröhre, die man mittelst eines in den Tubulus genau passenden, solchen sohin möglichst luftdicht schließenden und dann noch mit Kitt zu überziehenden Stöpsels derart in die Retorte \*) einsetzt, daß das Ende derselben etwa 1 Zoll tief in die darin befindliche Mischung eingetaucht sich befindet, während das andere Ende in eine zweihalsige, auf ein geeignetes Statif zc. angebrachte Flasche gleichfalls durch einen durchbohrten, in den einen Hals derselben angebrachten Korkstöpsel bis nahe am Boden gerichtet und solche späterhin mit höchstrectificirtem Weingeist versehen, der zweite Hals aber mit einem Stöpsel geschlossen wird (man sehe auch pharm. Chemie, 2. Bd., S. 1251).

So der Apparat hergerichtet, wird die Destillation begonnen, und zwar indem man die Hitze allmählig, jedoch bald so weit steigert, daß der Retorteninhalte in gleichmäßigem Sieden sich befindet und der gebildete Aether in öligen Streifen im Retortenhalse condensirt abfließt; ist so viel überdestillirt worden, daß die Spitze der längeren Röhre außerhalb der siedenden Mischung sich befindet, so bläst man bei offenem Hahn durch den zweiten Hals in die mit besagter Röhre in Verbindung stehende Flasche, damit der in selber befindliche Weingeist in solcher aufsteige und am andern Ende zum Ausfließen komme, was durch die Heberwirkung nun fortwährend Statt findet, daher man den ganzen mit einem durchbohrten Korkstöpsel verwechselt, womit der zweite Hals dieser Weingeist enthaltenden Flasche verstopft war; wenn jedoch wieder so viel von solchem zugeslossen ist, daß der Retorteninhalte bereits das frühere Niveau merklich übersteigt, so muß man dem weiteren Zufluß durch Schließung des Hahnes Gränzen setzen, und solchen erst gestatten, wenn der Flüssigkeitsstand wie-

\*) Man kann zwar auch einen rechtwinkelig gebogenen Heber, dessen kürzerer Schenkel verengt zugeht, auf gleiche Weise in die Retorte anbringen, während der längere mit einem Hahne versehene Schenkel in einen Weingeistbehälter reicht; jedoch ist eine zweischenkelige Verbindungsrohre mit langem horizontalen Mittelstücke vorzuziehen, da der Weingeistbehälter von der Retorte entfernter zu stehen kommt.

der in der angegebenen Weise abgenommen hat. Auf diese Art kann bei entsprechender Regulirung des Feuers, des Weingeistzustrusses und sorgfamer Abkühlung der Vorlagen (am besten mit Eis) die Operation so lange unterhalten werden, als für das Destillat noch Raum in den Vorlagen \*) vorhanden ist, daher wenn dieser Umstand die weitere Fortsetzung derselben nicht gestattet, man das Feuer ausgehen läßt, den Apparat aus einander nimmt, die in den Woulf'schen Flaschen — mit Ausnahme des Inhalts der letzten — befindliche Flüssigkeit sammengießt, wie angegeben ein Gemenge gepulverten Kalk und Manganhyperoxyd zusetzt, bis keine saure Reaction mehr wahrnehmbar, einige Stunden damit unter zeitweiligem Umschütteln stehen läßt, dann in eine tubulirte, mit einem Ballon und 2 zweihalsigen Flaschen, auf die angegebene Weise in Verbindung gesetzte Retorte gebracht, nach genauer Verfittung der Fugen aus dem Aschen- oder Wasserbade bei sehr gelinder (durch einige Kohlen bewirkter) Wärme die Rectification unter gleichzeitiger sorgfältiger Abkühlung der Verdichtungsrichtung vornimmt, das Feuer aber sogleich emfernt, wenn der Retorteninhalte in plötzliches Aufwallen geräth; kann, wie es meist der Fall, das ganze Fluidum nicht auf einmal in die Retorte gebracht werden, so darf das Nachfüllen des Aethers, um nicht Verlust zu haben, erst dann geschehen, wenn jene bereits wieder erkaltet ist, wobei ein Versprigen und Verunreinigung des Retorteninhaltes zu vermeiden, wie auch ein brennendes Licht hierbei, bei der Abnahme, Ueberleeren u. entfernt zu halten, da der gebildete und mit der Atmosphäre sich mengende Aetherdampf sehr entzündlich und dadurch für den Arbeiter wie auch sonst gefährlich wird, wenn der ganze unverstopft vorhandene Aethervorrath ins Brennen geräth, weshalb, um auch mindern Verlust durch Verdampfung zu haben, die Aetherdarstellung am zweckmäßigsten im Winter vorzunehmen ist.

\*) Nimmt man einen tubulirten Spigballon und statt der zweihalsigen, dreihalsige Flaschen, deren mittlerer Hals während der Operation gut verstopft gehalten wird, so kann durch diesen, wenn erforderlich, der Inhalt mittelst eines hydrostatischen Hebers entleert, und die Operation ohne Unterbrechung fortgesetzt werden; auch hat man Woulf'sche Flaschen, die nahe am Boden eine Tubulatur haben, durch die man den Inhalt entleeren kann.

Anbelangend den Inhalt des Ballons und der letzten Flasche, so ist eine Probe desselben mit etwa  $\frac{1}{12}$  Wasser, dem  $\frac{1}{4}$  dem Raume nach Aetzkalkilauge zugesetzt worden, zu schütteln und zu versuchen, ob sich Aether abscheidet, in welchem Falle nach Bedarf der ganzen Quantität verhältnißmäßig kalkhaltiges Wasser zuzusetzen, damit zu schütteln, der sich in der Ruhe abge sonderte Aether von der unteren wässerig alkoholischen Schichte mittelst eines Scheidetrichters abzusondern ist, der dann weiters mit Kalk und Manganyperoxyd zu behandeln und endlich zu rektificiren, gegentheils aber solcher je nach dessen Aethergehalt auf Hoffmannsgeist zu benützen, wie auch die obgedachte wässerig-alkoholische, jedoch auch ein Theil Aether enthaltende Schichte zuletzt bei vorgenommener Rektifikation in die Retorte gebracht und desillirt, eine Quantität als solcher brauchbares Destillat liefert.

Die Aufbewahrung des Aethers geschieht in kleine Flaschen vertheilt, diese gut verstopft und mit doppelter Blase verbunden an einem kühlen Orte.

Erklärung. Um Hin- und Rückweisungen zu begegnen, wird hier gleich ein anderes, bezüglich der Aetherbildungstheorie Bezug habendes Präparat erörtert, und dieses ist:

### c) Liquor acidus Halleri,

Elixir acidum Halleri, Mixtura sulfurico-acida, Acidum sulfuricum alcoholisatum, Hallers saure Flüssigkeit oder Elixir, Schwefelsäure-Mischung oder alkoholisirte Schwefelsäure, zu deren Darstellung die österreichische Pharmacopöe nachstehende Vorschrift gibt:

Gereinigte concentrirte Schwefelsäure, Weingeist von 0.850, von jedem gleiche Theile, werden derart zusammengemischt, daß man die Säure behutsam in den, in einen Glaskolben befindlichen Weingeist nach und nach einträgt, dann die Flüssigkeit in einer Glasflasche wohl vermacht, aufbewahrt.

Zu bemerken kommt: Man hat verschiedene Methoden angegeben, die concentrirte gereinigte Schwefelsäure — statt welcher aber niemals käusliches Vitriolöl wegen der minder reinen Beschaffenheit desselben (S. 679) angewendet werden darf — mit

dem Weingeist derart zu vermischen, daß keine Erhizung dabei Statt findet, worunter die einfachste jene ist, einen Kolben oder anderes, den höchstrectificirten Weingeist enthaltendes Glasgefäß in eine Schüssel mit kaltem Wasser versehen zu stellen, dann die Säure tropfenweise einfallen zu lassen, aber das Eintragen sogleich unterbricht, wenn die Mischung anfängt sich bedeutend zu erwärmen, und solches erst dann weiter vornimmt, wenn sie sich wieder abgekühlt hat; auch kann man den Weingeist mit einem Glasstabe umrühren und die Säure so, oder durch einen Glasrichter mit sehr enger Oeffnung, in welchen man überdieß grob zerstoßenes Glas gebracht hat, eintragen, damit selbe nur tropfenweise ausfließt; übrigens auch, wie S. 789 angegeben, verfahren, wobei zu bemerken, daß, wenn man längere Zeit als allda angegeben, die beiden Schichten über einander stehen läßt, die Vereinigung von selbst erfolgt, daher sie zuletzt durch Umschütteln nur gleichförmig gemacht zu werden braucht.

Wird nun, wie angegeben, die Säure unter Vermeidung jeder Erhizung eingetragen, so stellt die so erhaltene Haller'sche Flüssigkeit nur ein Gemenge der angewendeten Ingredienzien dar; je älter sie aber geworden, und je mehr die gegenseitige Einwirkung beim Zusammenbringen derselben unter Temperaturerhöhung Statt fand, um so mehr enthält solche eine durch stattgefundene Reaction gebildete Verbindung: Aetherschwefelsäure, Weinschwefelsäure oder saures schwefelsaures Aethylorxyd genannt, die der neuern Erklärungsart zu Folge derart hervorgeht, daß ein Antheil Alkohol in Wasser und Aether, d. i. Aethylorxyd zerfällt, welches letzteres mit 2 Atomen Schwefelsäure in Verbindung geht und so das saure schwefelsaure Aethylorxyd, oder die Aetherschwefelsäure darstellt, da diese mit Basen eigenthümliche, nämlich weinschwefelsaure (oder solche als eine saure Verbindung angenommen, Doppel-) Salze bildet; dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Aetherdampf in Schwefelsäurehydrat, als solcher noch aufgenommen wird, einleitet, und nach einigen Stunden den unverbundenen Aether durch Wasserzusatz abscheidet; wird die Flüssigkeit nun mit Kalk neutralisirt, solche von dem nebstbei entstandenen schwefelsauren Kalk abfiltrirt und durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht, so erhält man den wei-

schwefelsauren Kalk oder beziehungsweise den schwefelsauren Aethyloryd-Kalk, der sechsseitige, in Wasser und Weingeist lösliche Prismen darstellt; dieses Salz mit wasserhaltigen Säuren einer Destillation unterworfen, geht je nach der Temperatur und der Wassermenge entweder Aether, Weingeist oder auch beide über, weil der abgeschiedene Aether im Momente des Freiwerdens mit einer größern Menge Wasser als Dampf zusammen kommend, sich auch zu Alkohol vereinigt, der demnach, wie früher gesagt, als Aethylorydhydrat theoretisch angesehen wird.

Wenn man 9 Theile Schwefelsäurehydrat mit 5 Theilen höchstrectificirtem Weingeist bis zum Siedepunkte der Mischung erhitzt, so enthält solche genau 1 Atom Aetherschwefelsäure und 4 Atome Wasser, nämlich nach Liebig zerfällt unter diesen Umständen sämmtlicher Alkohol in Wasser und Aether, welcher letzterer sich der vorhandenen Schwefelsäure bemächtigt, während das im Weingeist schon vorhandene und das neugebildete Wasser gerade hinreicht, die Stelle einer Basis zu vertreten. — Enthält dagegen der Weingeist oder die Schwefelsäure einen mehr als 4 Atome betragenden Wassergehalt, so kann bei gewöhnlicher Temperatur keine Weinschwefelsäure gebildet werden, wohl aber wenn die Mischung bis zum Sieden erhitzt wird, jedoch beim Erkalten findet eine Rückwirkung Statt, indem das Aethyloryd durch Aufnahme von Wasser wieder in Weingeist übergeht und das vorige Gemenge darstellt.

Aus diesen auf die Theorie der Aetherbildung Bezug habenden Thatsachen ergibt sich nun, daß Haller's saure Flüssigkeit aus einer bedingten Menge Weinschwefelsäure (saurem schwefelsaurem Aether) unverändertem Alkohol und Schwefelsäure nebst Wasser besteht; es kommt nun darauf an, ob die entsprechende medicinische Wirkung derselben, wie mit Grund anzunehmen ist, von der erst benannten Verbindung abhängig ist, in welchem Falle das langsame Zusammenbringen der Zuthaten sich zweckwidrig erweist und vorzuziehen wäre, die Säure rascher dem Weingeiste zuzusetzen, damit die angegebene Reaction Statt finde, oder noch besser, die Mischung im Kolben bis zum beginnenden Sieden derselben zu erhitzen, solchen dann zu bedecken, den Inhalt erkalten zu lassen und in diesem Zustande vorrätzig zu halten.

Das in Rede stehende Präparat bildet eine ungefärbte klare Flüssigkeit, die nach dem gewöhnlichen Verfahren bereitet, anfangs nur nach Weingeist riecht, späterhin aber einen ätherischen Geruch annimmt, einen sehr sauren Geschmack besitzt, und mit Kalk neutralisirt unlöslich schwefelsauren Kalk, dann aufgelöst bleibenden weinschwefelsauren Kalk liefert, der nach dem Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit, während der überschüssige Weingeist entweicht, wie gesagt krystallisirt erhalten werden kann.

Die nicht mit vollkommen reinem Weingeist bereitete Haller'sche Flüssigkeit nimmt um so mehr eine rothe Farbe an, je stärker solcher fuselig war, was daher mit ein Kennzeichen für die Reinheit derselben ist; nur die bis zum Sieden erhitzte Mischung nimmt eine bräunliche Farbe wegen statt gefundener stärkerer Reaktion der Säure auf den Alkohol an, wogegen die ohne Wärme bereitete reine Mischung selbst nach Jahren ihre ungefärbte Beschaffenheit beibehält; war dazu unrectificirte Schwefelsäure genommen worden, so bildet sich auch ein Bodensatz, der entweder Selen, Bleisulfat u. seyn kann.

Dieselbe wird meist mit andern Zusätzen, besonders Flüssigkeiten beigemischt, wie auch für sich auf Zucker getropft innerlich, so wie selbst äußerlich zu Einreibungen gegen rheumatische Schmerzen u. empfohlen; jedoch kommt hier noch anzuführen, daß, obwohl die meisten Pharmacopöen dieses Präparat auf die angegebene Weise bereiten lassen, die Pharm. horuss. aber darin abweicht, daß sie zu 3 Theilen höchstrectificirten Weingeist 1 Theil rectificirte Schwefelsäure nehmen läßt, daher wesentlich verschieden ist, welche Mischung früher auch unter der Bezeichnung: Elixir acidum Dippellii, Dippels saures Elixir; eine andere Mischung dagegen von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Weingeist als Aqua Rabeliana, Rabel's Wasser bekannt war.

Die Pharm. saxon. führt außer Elixir acidum Hallerii, noch eine andere Mischung: Mixtura sulfurico-acida an, welche durch Zusammenmischen von 1 Theil reiner Schwefelsäure und 4 Theilen höchstrectificirtem Weingeist (nach der Pharm. hamb. 3 Theilen des letztern) darzustellen ist.

Wir kommen nun auf den Erfolg, der Statt findet, wenn

die Mischung von Schwefelsäure und Weingeist oder die Haller'sche Flüssigkeit erhitzt wird; derselbe ist abhängig von der Menge der Säure und des Weingeistes, nicht minder von dem Wassergehalte beider und der einwirkenden Temperatur: wird solche unter  $100^{\circ}$  R. erhitzt, so geht aller nicht in Aetherschwefelsäure übergegangene Alkohol als Weingeist über, weil der Bildung des Alkoholdampfes kein hindernder Umstand entgegentritt, folglich dessen Expansion ohne Anstand erfolgen kann; ein anderes ist, wenn der Retorteninhalt bis  $+ 112$  oder etwas darüber erhitzt wird, wo ein complicirtes Spiel der chemischen Affinitäten eintritt, und zwar die Neigung der Schwefelsäure mehrseitig gedachtes Aethyloryd (nebst Wasser) zu bilden, das sich im Entstehungsmomente mit der besagten Säure vereinigt, aber vermöge der einwirkenden höheren Temperatur wird die Tension des gebildeten Aethylorydes, d. i. Aether in so weit gesteigert, daß darunter die Anziehungskraft sich vermindert, in dessen Folge der Aether, jedoch auch ein Theil Wasser verdampft, die sich aber demungeachtet bei ihrem Zusammentreffen nicht wieder zu Alkohol vereinigen, da die Bildung des ersteren im Innern der sauren Masse vor sich geht, wo die vorhandene Schwefelsäure das Wasser mehr gebunden zurückhält und dessen chemische Verbindung mit jenem hindert, wogegen die Verdampfung des Wassers von der Oberfläche ausgeht, welcher hier gebildete Dampf keine Aktion auf den gleichzeitig verdunstenden Aether auszuüben vermag, wohl aber wenn die Aetherabscheidung und die Verdunstung des Wassers von der innern Masse aus erfolgt, was, wie gesagt, der Fall, wenn die Flüssigkeit nicht im Sieden begriffen ist, wo theils keine Aetherbildung vor sich geht, theils der sogenannte Status nascens eintritt und die chemische Vereinigung von Aether und Wasser zu Alkohol Statt findet, woraus die Nothwendigkeit hervorgeht, den Retorteninhalt sobald als möglich ins gleichmäßige Sieden zu bringen, und die Regeneration des Alkohols durch Anwendung eines höchstrectificirten, d. h. eines wenigstens 85 bis 90 pEt. Weingeistes hintanzuhalten, nachdem, wie gleichfalls schon erwähnt, bei einem größern Wassergehalte, da die Mischung nicht bis zu dem entsprechenden Grade gesteigert werden kann, die Aetherbildung beschränkt wird, eben so wenn das Verhältniß des Weingeistes zur Schwe-

felsäure zu groß wird, wo zuerst von jenem ein bedeutender Antheil verdampfen muß, ehe mit der Steigerung des Hitzegrades die Aetherbildung eintritt, demnach es auch entsprechender erscheint, auf 5 Pfund Vitriolöl nur 3 Pfund höchstrectificirten, besonders 90 pCt. Weingeist zu nehmen.

In dem Verhältnisse als die eben erläuterte Metamorphosirung des Alkohols erfolgt, nimmt die Schwefelsäure gegen die noch vorhandene Weinschwefelsäure zu, wie auch, wenn das Kochen fortwährend unterhalten wird, der Siedepunkt über + 120 — 130 sich steigert, wo dann auch die Aetherbildung alsbald ihr Ende erreicht, indem nun eine weitere gegenseitige Reaction obbenannter wesentlicher Bestandtheile des Retorteninhaltes wirksam wird, welchem zu Folge neue Produkte, nämlich schwefelige Säure, eine eigenthümliche Substanz, als Weinöl bekannt, weiters ölbildendes Gas, Wasser, eine harzige kohlige Masse, welche die noch vorhandene Säure schwarz färbt, ja nach Umständen noch andere Produkte, wie Essig, Spuren von Ameisensäure und Kohlenoxydgas auftreten können, welche, wenn die Operation nicht unterbrochen wird, bis zur gänzlichen Zersetzung der Säure und der übrigen den Retorteninhalt noch ausmachenden Bestandtheile fortschreitet, so daß zuletzt fast nur schwefelhaltige Kohle im Rückstande bleibt.

Wenn jedoch durch die angebrachte vorbeschriebene Vorrichtung dafür gesorgt ist, daß in dem Verhältnisse als Aether und Wasser verdampft, wieder Weingeist zufließt, sohin der Alkohol durch chemische Einwirkung der Schwefelsäure bei der angegebenen Temperatur, die erläuterte Entmischung erleidet, und die solche bedingenden Umstände des sich immer gleichförmig zu unterhaltenden Siedens der Mischung nämlich genau berücksichtigt werden, so kann auch die Aetherbildung in so lange vor sich gehen, bis die Säure durch das nicht gleichmäßig verdampfende Wasser so weit verdünnt worden, daß der Siedepunkt der Mischung nicht mehr über + 100° R. beträgt, wo dann natürlich kein Aether mehr gebildet wird.

Aus dem eben Gesagten ergibt sich auch die Unzweckmäßigkeit des ältern Verfahrens, nach welchem, wenn wegen Verminderung des Alkohols die Aetherbildung abnimmt, und wegen stattfindender weiterer Reaction schwefelige Säure zu entwickeln anfängt,

sohin graue Dämpfe bei Abnahme der öligen Streife im Retortenhalse sich zeigen, die Operation zu unterbrechen die Nothwendigkeit sich darstellt, man daher dem erkalteten Retorteninhalte wieder Weingeist zusetzt und diese unterbrochene, dann wieder erneuerte Operation öfterer wiederholt, denn bis die neu bewirkte Mischung auf den erforderlichen Punkt, wobei eigentlich die Aetherbildung vor sich geht, erhitzt worden, geht nur Weingeist mit wenig Aether über, demnach wenn solche einige Zeit hindurch im besten Gange ist, abermal ihrem Ende zugeht, somit um eine bestimmte Menge Aether darzustellen, mehr Zeit, Mühe und wegen der immer neuerlich bis zum Sieden der Mischung nöthig werdenden Brennmaterialien auch mehr Kosten angewendet werden müssen, als wenn die Operation ununterbrochen ihren Gang geht, welche außerdem ein mehr entsprechendes Produkt liefert, wenn nur der Weingeistzufluß so regulirt wird, daß nicht mehr zufließt, als eben in Aether umgewandelt worden, und auch, wie gesagt, die Mischung im gleichmäßigen Sieden unterhalten wird, auf welche zwei Punkte es hauptsächlich hierbei ankommt, um den Zweck der Operation zu erreichen.

Bezüglich der weitern theoretischen Erläuterung des auf die Aetherbildungstheorie Bezug habenden, sehe man 3. Heft des Neuesten aus dem Umfange der Pharmacie, S. 16, dann vorzüglich auf das populäre Handbuch der Chemie des Verfassers, 2. Bd., S. 709 u. s. w., wo dieser Gegenstand dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft gemäß ausführlich abgehandelt zu finden ist.

In Anbetracht des Vorganges bei der Aetherdestillation wird man auch die Zweckmäßigkeit der angegebenen Verdichtungs- vorrichtung einsehen, denn da drei ungleich dichte Dämpfe, nämlich von Aether, Weingeist und Wasser übergehen, so erscheint es nicht entsprechend, selbe gleichzeitig in einem angelegten Ballon u. dgl. condensiren zu wollen, sondern vorzuziehen nebst diesem mehrere kalt zu erhaltende Woulf'sche Flaschen anzubringen, in welchen letzteren sich hauptsächlich reiner — d. h. beziehungsweise nur wenig Wasser und Weingeist enthaltender — Aether, im ersteren aber vorzugsweise ätherhaltiger Weingeist (d. i. Aether nebst wasserhaltigem Alkohol) verdichtet, daher der Inhalt desselben so wie der letzten, zur Absperrung und Aufnahme

etwa früher nicht tropfbar gewordenen Aetherdampfes bestimmten Flasche, wie gesagt, für sich, der reinere Aether aber auf die vorgeschriebene Weise behandelt werden kann, was in der Absicht geschieht, um durch Manganhyperryd die gebildete und zugleich verdichtete schwefelige Säure höher zu oxydiren, die dann an den Kalk übergeht, welcher gleichzeitig auch einen Antheil des Wassers bindet; durch die Rectification über Bittererde und Kohle soll er vollends rein dargestellt werden.

Der so erhaltene Aether ist zwar zu pharmaceutisch = medicinischen Zwecken vollkommen geeignet, doch erhält er in der Regel noch einen Antheil Weingeist und Wasser; um ihn zu rein chemischem Gebrauche von diesen Beimengungen zu befreien, wird es nothwendig, solchen zuerst mit  $\frac{1}{12}$  kalihaltigem Wasser zu schütteln, das den Weingeist aufnimmt, dann von solchem abgesondert in eine Flasche gebracht, mit Calciumchlorid einen Tag lang stehen zu lassen, damit dieses das Wasser aufnehme, endlich über eine Quantität desselben Salzes oder Kalkpulver zu rectificiren.

Die übrigen Pharmacopöen weichen im Verhältnisse der Säure zum Weingeist, indem manche derselben gleiche Theile, 2 — 3 Theile des letzteren und 3 — 4 Theile des erstern, die Pharm. saxon. aber 9 Theile Säure und 5 Theile Weingeist nehmen läßt, dann in Zusammenstellung des Apparates, endlich in der weitem Behandlung des gebildeten Aethers ab; so soll er nach der Pharm. boruss. mit einer Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Kalilauge geschüttelt, darauf über Bittererde und Kohlenpulver rectificirt; nach der Pharm. saxon. bloß mit Kalkmilch geschüttelt und dann destillirt, nach der Pharm. bavar. aber über  $\frac{1}{20}$  Kalkhydrat stehen gelassen und darauf rectificirt werden.

Der Aether bildet ein ungefärbtes, wasserhelles dünnflüssiges Fluidum, das einen eigenthümlich durchdringenden, aber angenehmen Geruch, dann einen erwärmend süßlichen, späterhin kühlenden Geschmack und ein spec. Gewicht von 0,745 (Der wasser- und alkoholfreie aber 0,720) besitzt; schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig unter Kälteerregung verdampft, bei längerer Einwirkung aus der Luft Sauerstoff aus selber aufnimmt, in dessen Folge Wasser und Essigsäure,

so wie durch weitere Vereinigung der letztern Essigäther gebildet wird; mit 10 Theilen Wasser läßt er sich vermischen, der mehr vorhandene Antheil schwimmt auf demselben, der dann gleichfalls Wasser und zwar  $\frac{1}{30}$  Theil desselben enthält; mit Weingeist läßt er sich in allen Verhältnissen mischen, siedet bei  $+ 28,4 R.$ , läßt sich dann unverändert überdestilliren; der Aetherdampf ist sehr leicht entzündlich und bildet mit Luft gemengt eine Art Knallgas, das nämlich durch den elektrischen Funken zc. mit Detonation verbrennt; sonst brennt solcher angezunden mit heller Flamme und Rußabsetzung; er ist endlich ein kräftiges Auslösungsmittel für Harze, Balsame, Oele, Alkaloide, Salze und viele andere Stoffe.

Derselbe darf nicht gelblich, trübe seyn, nicht schwefelig riechen, sauer reagiren, dem Verdunsten überlassen gar kein, besonders ein übelriechendes Fluidum hinterlassen, das vorgeschriebene spec. Gewicht besitzen, nicht mehr als zum zehnten Theil mit Wasser mischbar seyn, und die Flüssigkeit keine milchichte Beschaffenheit zeigen, endlich durch Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit nicht getrübt werden.

Der Aether wird theils für sich, theils mit andern Zusätzen innerlich, wie auch als Riechmittel, zu Einreibungen zc. äußerlich, chemisch als Auflösungs- und Trennungsmittel angewendet.

Der Aether in Verbindung mit Weingeist ist officinell unter der Bezeichnung:

### Spiritus aetheris sulfurici,

Spiritus sulfurico-aethereus, Liqueur anodynus mineralis Hoffmanni, Spiritus vini aethereus, Aetherweingeist, Schwefeläthergeist, Hoffmanns schmerzstillender mineralischer Geist, Hoffmanns Tropfen; derselbe wird entweder erhalten, wenn man 1 Theil Aether mit 3 Theilen höchstrectificirtem Weingeist vermischt, oder auch nach der gewöhnlichen Vorschrift, indem man

concentrirte Schwefelsäure 1 Pfund in  
höchstrectificirten Weingeist 3 Pfund, auf die früher beschriebene Weise einträgt, und die erhaltene Mischung aus einer Glasretorte im Sandbade, bis anfängt schwe-

felige Säure überzugehen, destillirt; das Destillat mit der nöthigen Menge gepulverten Kalk und Manganhypocryd, zur Abstumpfung der Säure versetzt, dann der Rectification unterwirft, und die übergegangene Flüssigkeit in wohl zu vermachenden Glasgefäßen aufbewahrt.

Zu bemerken kommt: An die im Sandbade befindliche, die Mischung enthaltende Retorte legt man einen Ballon und verbindet diesen je nach der Jahreszeit mit zwei oder mehreren Woulfe'schen Flaschen, auf die beim Aether näher beschriebene Weise, wornach man nach Verkittung der Fugen die Destillation bei einer bis zu dem Grade gesteigerten Temperatur, bei welcher der Retorteninhalt im mäßigen Sieden sich befindet, vornimmt, solche bis zu dem bezeichneten Punkte fortsetzt, die Operation dann unterbricht, auf den Rückstand nach dem Erkalten 2 Pfund Weingeist durch eine Röhre mit trichterförmiger Mündung aufgießt, durch Einblasen solchen mit jenem möglichst zu vermengen trachtet, dann nach neuerlicher Verschließung des Tubulus die Destillation wieder beginnt, und auf gleiche Weise nach Bedarf mehrmals wiederholt. Die Reinigung sämmtlichen Destillates ist, wie beim Aether umständlich angegeben, vorzunehmen.

Da hier ein größeres Verhältniß Weingeist, als zur Aetherbildung nöthig, mit der Schwefelsäure zusammengebracht wird, so geht Anfangs eine große Quantität des ersteren unverändert über, daher erst mit Abnahme desselben und der gesteigerten Temperatur die Aetherbildung beginnt, der, falls der Ballon nicht sorgfältig abgekühlt worden, sich erst in den Woulfe'schen Flaschen vollständig condensirt, was nothwendig macht, den Inhalt derselben mit jenem des Ballons zu vermengen, um ein entsprechend ätherhältiges Produkt zu erhalten. — Man kann zwar auch Aether und Hoffmannsgeist zugleich gewinnen, wenn die Operation so geleitet wird, daß bei größerem Zufluß von Weingeist in die siedende schwefelsaure Mischung für eine entsprechende Abkühlung der letzten Vorlagflaschen Sorge getragen wird, in welchen sich, wie gesagt, ausschließlich Aether, im Ballon aber ätherhaltiger Weingeist condensirt, daher selbst bei der Aetherbereitung, wie angegeben, Hoffmannsgeist, jedoch nicht von stets gleichförmiger Beschaffenheit erhalten wird, was nöthig macht, denselben besonders darzustellen.

Präparatentunde.

Derselbe bildet eine wasserhelle, im Geruche, Geschmache, so wie in den übrigen Eigenschaften mit dem Aether übereinkommende Flüssigkeit, nur daß er solche im mindern Grade besitzt, daher auch nicht so flüchtig und schnell verdampfbar ist, ein spec. Gewicht von 0,835 zeigt, endlich mit Wasser mischbar ist, mit einer concentrirten Auflösung des essigsauren Kalis geschüttelt, scheidet sich etwa  $\frac{1}{4}$  des Volumens Aether ab.

Der durch Mischung der Bestandtheile gebildete Hoffmannsgeist hat nicht den reinen angenehmen Geruch wie jener durch Destillation bereitet, daher die beiden Zuthaten bei einiger Aufmerksamkeit zu unterscheiden sind, die sich erst durch längeres Abliegen so vereinigen, daß sie ein mehr homogenes Ganze bilden.

Ein untadelhafter Hoffmannsgeist muß demnach einen angenehm ätherischen Geruch und gleichsam erfrischenden Geschmack besitzen, sohin weder fufelig noch schwefelig riechen und scharf schmecken, sauer reagiren, das entsprechende spec. Gewicht besitzen, ohne Rückstand sich verdampfen und mit gleichen Theilen Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit geschüttelt, ohne Trübung etwas Aether abscheiden, sonst ist er zu arm an letzterem, eben so Aeskali nicht leicht auflösen, widrigenfalls der Wassergehalt bedeutend ist.

Der Hoffmannsgeist wird für sich auf Zucker getropft, einem warmen Thee oder auch nur Wasser *zc.* zugesetzt, nicht minder mit andern Zusätzen arzneilich angewendet.

### Spiritus aetheris ferratus.

Selber ist schon S. 164 erläutert worden.

Außer diesen enthalten noch nachstehende Präparate Aether, und zwar:

#### a. Aether ammoniacatus,

ammoniakhaltiger Aether; dieses nach einigen ältern Pharmacopöen officinelle Präparat wird durch Zusammenmischen gleicher Theile von Aether und Aemmoniakflüssigkeit dargestellt, hat daher die Eigenschaften beider gemeinschaftlich.

β. Spiritus aetheris camphoratus,

Naphta vitrioli camphorata, Solutio aetherea camphorata, Kampferäthergeist; derselbe, nach mehreren Pharmacopöen officinell, wird erhalten, wenn man in einer Unze Hoffmannsgeist 50 Gran Kampfer auflöst.

γ. Spiritus aetheris aromaticus,

Elixir vitrioli dulce, aromatischer Aethergeist.

Aromatische Tinktur 3 Theile,

Schwefeläther 1 Theil, werden gemischt.

Aether auricus, siehe S. 92,

» hydrargyri-jodatus, siehe S. 291,

» jodatus, siehe S. 20,

» mercurialis, siehe S. 239,

» phosphoratus, siehe S. 35,

» zincicus, siehe S. 404.

c) Spiritus aetheris-muriatici,

Spiritus muriatico-aethereus, Aether hydrochloricus alcoholicus, Spiritus salis dulcis, Salzäthergeist, versüßter Salzgeist, weiniger Chloräther.

Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe vom Jahre 1794 soll dieses Präparat durch Destillation einer Mischung von 5 Theilen concentrirter Salzsäure und 3 Theilen Weingeist über 1½ Theil Manganhypoxeryd dargestellt und das Destillat mit Zusatz von etwas kohlensaurem Kali rectificirt werden. — Die neuern, solches aufführende Pharmacopöen geben aber mit einigen Abweichungen im quantitativen Verhältnisse nachstehende Vorschrift:

Gereinigtes trockenes Kochsalz 8 Theile,  
reines gepulvertes Manganhypoxeryd 6 Theile, werden genau gemengt, in eine im Sandbade befindliche tubulirte Glasretorte gebracht, mit welcher man, wie beim Hoffmannsgeist S. 801 angegeben, einen Ballon, dann 1 — 2 Woulfe'sche Flaschen mit gleichschenkeligen Röhren in Verbindung setzt, und mit einer früher bereiteten Mischung von

Vitriolöl 6 Theilen,

höchstrectificirten Weingeist 24 Theilen,

übergießt, darauf nach Verkittung der Fugen bei kühl erhaltenen Vorlagen so lange destillirt, bis  $\frac{3}{5}$  der Flüssigkeit, also 18 Theile derselben übergegangen sind, welcher (in eine Flasche gebracht) so viel reine Bittererde unter Umschütteln zugesetzt, als zur Abstumpfung der freien Säure nothwendig, dann bei gelinder Wärme aus dem Aschenbade bis fast zur Trockenheit rektificirt, endlich in mehrere kleinere Flaschen vertheilt und diese gut verstopft, aufbewahrt wird.

Erklärung. Beim Erhitzen des obangegebenen Ingredienzien wirkt die Schwefelsäure auf die S. 15 angegebene Weise auf das Kochsalz und Manganhyperoxyd, in dessen Folge Chlor frei wird; dieses übt wieder Reaktion auf den Weingeist, vorzugsweise aber auf den aus der Weinschwefelsäure frei werdenden Aether und sonstige Erzeugnisse aus, und verursacht die Bildung neuer Verbindungen, die jedoch von Umständen, nämlich von der Art des Zusammenbringens der Zuthaten, der Wirkungsdauer, Grad der angewendeten Temperatur und Zeit durch welche destillirt wird, abhängig ist, wornach sowohl die Quantität, ja selbst die Art der Produkte abweichen können; indem nun die Bestandtheile eines Theiles Alkohol und des Aethers in anderen Verhältnissen zusammentreten und die daraus hervorgehenden neuen Zusammensetzungen sich wieder theilweise mit dem Chlor vereinigen, entstehen nun nachstehende Bildungen, und zwar geht aus dem Alkohol durch die Einwirkung des Chlors, das solchem Wasserstoff entzieht, und damit gleichzeitig Salzsäure bildet, dann mit den übrig gebliebenen Elementen des ersteren sich vereiniget, eine besondere aus 4 Atomen Carbon, 3 Atomen Chlor, 2 Atomen Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff bestehende Verbindung, Chloral genannt, als hauptsächlichstes Produkt hervor; gleichzeitig geht auch ein Antheil Chlor mit Aethyl in Verbindung und bildet Aethylchlorür, gewöhnlich leichter Salzäther oder Salznapha genannt, wie auch aus den Bestandtheilen des Weingeistes Aldehyd \*) (S. 588), Essigäther, ja selbst Chloressigäther hervorgehen; durch weitere Reaktion des Chlors auf Aether bildet sich der sogenannte Chloräther \*\*) aus 4 Atomen Carbon, 3 Atomen

\*) Man sehe Neuestes aus der Pharmacie, 4. Heft, S. 3 u. f. w.

\*\*) Man unterscheidet jedoch mehrere in ihrer Zusammensetzung ab-

Wasserstoff, 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Chlor bestehend, auch Acetyloxychlorid genannt, weil solcher so zusammengesetzt ist, daß man ihn als Essigsäure ansehen kann, worin 2 Atome Sauerstoff durch eben so viel Chlor ersetzt sind; endlich kann sich bei weiterer Einwirkung des Chlors auf Aether das so benannte Chlorätheral bilden, d. i. Aether, worin 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Chlor vertreten wird. — Das Chloral, Chloräthyl, Chloräther, ja selbst das Chlorätheral und das Aldehyd bilden zusammen eine ungefärbte, ölige, gewürzhast riechende und scharf aromatisch schmeckende, in Wasser zu Boden sinkende Flüssigkeit, früher schwerer Salzäther genannt, die aber aus obangegebener Ursache keine unveränderliche Zusammensetzung, sohin auch keinen constanten Siedepunkt besitzt, und sich durch eine eigenthümliche Behandlungsweise in die angegebenen, aus der besagten Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Aether hervorgehenden Produkte fraktioniren läßt, worüber, so wie bezüglich des Verhaltens und der Bildung der einzelnen Substanzen das Nähere aus Ehrmann's populärer Chemie, 2. Bd., S. 740 zu entnehmen ist.

Der Salzäthergeist ist dem Gesagten zu Folge als eine Auflösung der sonst als schwerer Salzäther bekannten Mischung in Weingeist anzusehen, dem noch freie Salzsäure, ja selbst Essigsäure anhängt und Essigäther beigemischt enthält, wenn solcher nicht bei schlechter Abkühlung und unvollständiger Verkittung der Fugen entwich; von den freien Säuren wird er durch die Behandlung mit Bittererde befreit, darf aber nicht mit kohlen-saurem Kali oder sonstigen stark basischen Stoffen wie Kalk *rc.* zusammengebracht werden, da die benannten Bestandtheile wesentlich verändert, und dadurch die Mischung des Präparates abweichend ausfallen würde. — Nicht ohne Grund ist anzunehmen, daß nach der ältern Bereitungsart ein mehr gleichförmiges Präparat erhalten werden könne, da mehrere dessen Bildung modificirende Bedingungen wie die gleichzeitige Reaktion der Schwefelsäure auf den Weingeist *rc.* wegfallen.

Der Salzäthergeist bildet eine ungefärbte wasserhelle Flüssigkeit, aus der Einwirkung des Chlors auf Aether hervorgehende, als Chloräther bezeichnete Verbindungen; man sehe deshalb Ehrmann's populäre Chemie, 2. Bd., S. 744.

sigkeit von angenehm ätherisch-gewürzhaftem Geruch und gleichem süß-bitterlichen Geschmack, zeigt ein spec. Gewicht von 0,840 — 50; wird an der Luft nicht sauer, läßt sich mit Wasser und Weingeist mischen, ist entzündlich und ohne Rückstand flüchtig.

Er darf nicht sauer reagiren, mit kohlensaurem Kali versetzt nicht aufbrausen; mit 4 Theilen Wasser durch sich abscheidenden schweren Salzäther trüben; mit Silberlösung nicht alsogleich, so auch mit salpetersaurem Barit und Ammoniakflüssigkeit versetzt keine Trübung erfolgen, endlich sich bei gelinder Wärme vollkommen verflüchtigen lassen.

Derselbe wird wie Hoffmannsgeist in Form von Tropfen und anderen Flüssigkeiten zugesetzt, als innerliches Arzneimittel benützt.

#### d) Spiritus aetheris nitrici,

Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus aethereus nitratus, Spiritus nitri dulcis, Salpeteräthergeist, Salpeter-Naphthaweingest, versüßter Salpetergeist.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zu dessen Darstellung nachstehende Vorschrift:

Salpetersaures Kali 4 Unzen, werden in eine Retorte gebracht und mit einer früher bereiteten Mischung von Vitriölöl 2 Unzen,

Weingeist von 0,830, 12 Unzen übergossen, dann bei gelindem Feuer aus dem Aschenbade bis zur Trockenheit destillirt, die übergegangene Flüssigkeit wird abgenommen, derselben so viel gebrannte Bittererde zugesetzt, als zur Abstumpfung der anhängenden Säure nothwendig, worauf man solche aus dem Aschenbade einer Rectifikation unterwirft, und den so erhaltenen Salpeteräthergeist in wohlvermachten Glasflaschen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Um nach dieser Vorschrift entsprechend zu verfahren, ist es nothwendig, vollkommen von Kaliumchlorid freien Salpeter, als auch von schwefeliger Säure u. reines Vitriölöl anzuwenden; ersterer wird gepulvert, in eine tubulirte Retorte gebracht, die man, wie beim Hoffmannsgeist angegeben, mit einem Ballon und 2 zweihalsigen Woulf'schen Flaschen durch

gleichschenkelige Röhren in Verbindung setzt, dann nach Ver-  
fittung der Fugen die gehörig bereitete Mischung des Vitriol-  
öles \*) mit Weingeist durch eine Glasröhre mit trichterförmiger  
Erweiterung vorsichtig einträgt, und nach Schließung des Tu-  
bulus, dann etwa 12stündiger gegenseitiger Einwirkung die De-  
stillation bei mäßigem Feuer bis fast zur Trockenheit bei sorgfäl-  
tiger Kühlerhaltung der Vorlagen vornimmt; das so erhaltene  
Destillat in eine geräumige Flasche bringt und die Abstumpfung  
der Säure auf die angegebene Weise, angemessener aber derart  
bewirkt, daß man selber unter fleißigem Umschütteln so lange  
neutrales weinsaures Kali (S. 503) zusetzt, bis keine saure  
Reaktion mehr wahrzunehmen, wornach man Alles einige Tage  
ruhig stehen läßt, dann die Rectification auf die S. 785 ange-  
gebene Weise vornimmt, endlich das so erhaltene Präparat in  
kleine Glasflaschen vertheilt, und diese wohl vermacht an einem  
kühlen Orte aufbewahrt.

Erklärung. Wie aus dem früher (S. 796) Gesagten  
bekannt, wirkt die Schwefelsäure auf den Alkohol zersetzend ein,  
und bildet das sogenannte saure schwefelsaure Aethyloryd, nebst  
welchem noch unveränderter Weingeist, so wie freie Schwefel-  
säure vorhanden ist; letztere zersetzt nun (so wie der aus weiter-  
er Zersetzung vorgedachter Verbindung hervorgehende Antheil)  
den Salpeter und macht dessen Säure frei, die wieder auf eine  
Quantität Alkohol — nachdem schon früher eine Menge Wein-  
geist unverändert übergegangen ist — zersetzend einwirkt und  
daraus Wasser, Aldehyd, so wie auch Aether bildet, in Folge  
weiterer Reaction aber Essigsäure, Kohlenensäure und Zucker- oder  
Oralsäure hervorgeht, welche letztere nebst dem entstandenen Kali-  
sulfate im Rückstande sich befindet; dadurch ist die Salpeter-  
größtentheils in salpetrige Säure übergegangen, die nun mit dem  
vorhandenen Aethyloryd in Verbindung geht, und sohin sal-  
petrigsaures Aethyloryd, d. i. Salpeteräther bil-  
det, der nebst dem unverändert gebliebenen Weingeist, so wie auch  
Aldehyd, Essigsäure etc. übergeht, in der Vorlage sich verdichtet  
und das Destillat liefert, das aber unter den obwaltenden Um-  
ständen auch Essigäther dann Hofmannsgeist enthalten kann,

\*) Auch hier ist es aus der S. 786 angegebenen Ursache gut, auf  
1 Atom Salpeter, 2 Verhältnisse (S. 654) Vitriolöl anzuwenden.

wenn nämlich die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol zu heftig war, und aus beiden die obgedachten anderweitigen Produkte nebst Stickstoffoxyd sich bildeten, welches letzteres dann gleichfalls von der Flüssigkeit condensirt wird, und das spätere Sauerwerden der Flüssigkeit zur Folge hat. — Wegen dieser durch die Gegenwart der Schwefelsäure bedingten abweichenden Reaction ergibt sich auch hier das ältere von den meisten Pharmacopöen, wie Pharm. bavar., boruss., saxon., hamb., hannov., etc., noch beibehaltene auch in der Pharm. aust. von 1780 und 1794 angeführte Verfahren entsprechender, besonders als die Destillation leicht vor sich geht und kein schwerlöslicher Rückstand in der Retorte bleibt, nach welcher 1 Theil reine (d. i. salzsäurefreie) Salpetersäure von 1,200 spec. Gewicht in 7 Theilen höchstrectificirten Weingeist vorsichtig eingetragen, dann nach 24stündigem Stehenlassen der Mischung solche aus einer Retorte mit angelegtem Ballon und 1 — 2 Woulfe'schen Flaschen bei gelinder 80° nicht bedeutend übersteigender Hitze so lange bei sorgsamer Abkühlung der Vorlagen destillirt wird, bis 5 Theile Fluidum übergegangen sind, das vorzugsweise aus salpetrigsaurem Aethyloryd (Salpeteräther) in Weingeist aufgelöst nebst Aldehyd besteht, die sich hauptsächlich bei der gegenseitigen Einwirkung der angewandten Säure auf den Alkohol des Weingeistes bilden, während im Rückstande nebst überschüssiger Salpetersäure auch eine geringe Menge Oxalsäure bleibt. Durch die nachfolgende Behandlung des Destillates mit Bittererde oder noch besser mit weinsaurem Kali wird demnach beabsichtigt, selbem die freie Säure zu entziehen, wozu letzteres anzuwenden sich darum entsprechender erweist, weil das überschüssig angewendete Salz keine Reaction auf die Aetherverbindung ausübt, was aber der Fall, wenn man stark basische Stoffe, wie Kali, Kalk etc. anwendet; aus gleicher Ursache soll selbes nicht über Bittererde etc. rectificirt werden, da unter Mitwirkung der höhern Temperatur um so leichter eine theilweise Zersetzung erfolgt.

Der Salpeteräthergeist bildet eine ungefärbte klare Flüssigkeit, die einen eigenthümlich ätherisch durchdringenden, den Borsdorfer Aepfeln ähnlichen Geruch und einen starken süß-gewürzhaften, schwach beißenden Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 0,840 — 0,850 besißt; durch Einfluß der Luft wird er in

der Regel sauer, weiterhin auch gelblich; läßt sich mit Wasser und Weingeist vermischen, dann ohne Rückstand verflüchtigen.

Fehlerhaft ist solcher, wenn er stark sauer reagirt — eine geringe saure Reaction ist nicht zu vermeiden, da die Standgefäße nicht voll erhalten werden können —, mit Wasser vermischt, dann Silberlösung zugesetzt und erhitzt, darf kein Hornsilber gebildet; weiters den eigenthümlichen Geruch und Geschmack im ausgezeichneten Grade, so wie auch das vorgeschriebene spec. Gewicht besitzen, endlich ohne Rückstand sich verdampfen lassen.

Die Anwendung geschieht wie bei den übrigen weinigen Aethermischungen.

Der Weingeist wird noch zur Darstellung der aromatischen Geister, Tinkturen und sonstigen alkoholischen Solutionen angewendet, die nach rein pharmaceutischen Regeln dargestellt werden, daher hier nicht in näheren Betracht kommen können; sondern dem zweiten Abschnitte vorbehalten bleiben müssen.

## 2. Aqua.

Wasser, dasselbe aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, daher als Hydrogenoxyd (Oxydam hydrogenii) sich darstellend, ist ein in pharmaceutischer Hinsicht wichtiger Artikel, da es nicht allein als Auflösungsmittel so vieler Stoffe ist, sondern auch, da durch dessen Gegenwart die Vereinigung, das Bestehen, Einwirkung und die Umwandlung so vieler chemischer Stoffe allein möglich ist, daher seine Anwendung bei einer großen Anzahl von chemischen, wie auch pharmaceutischen Operationen erheischt wird.

Da das in der Natur vorkommende Wasser — dessen verschiedene Beschaffenheit in der populären Chemie, S. 320, so wie bezüglich des in der Pharmacopöe aufgeführten Brunnenwassers in der I. Abtheilung des Commentars, S. 21 u. f. w. erläutert worden — zu den meisten obgedachten Zwecken nicht geeignet, sondern es nöthig ist, die demselben beigemengten Stoffe abzuschneiden, es daher in reinem Zustande vorrätzig zu halten, so ist vorgeschrieben, um sich:

### Aqua destillata,

Aqua destillata simplex, Destillirtes (gemeines) Wasser darzustellen, folgendermaßen zu verfahren:

Brunnenwasser, eine beliebige Menge, werde aus einer gut gereinigten Vesike destillirt, die zuerst übergehende Portion entfernt, das Nachfolgende aber in gläsernen oder steinguternen Gefäßen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: In sofern keine Vorrichtung in den pharmaceutischen Laboratorien besteht, worin Wasser zum Verdampfen gebracht — was leicht ohne eigentliche Kosten bei zweckmäßig eingerichteten Oefen, und Verbindung derselben mit einem Verdichtungsapparate bewerkstelliget — und wieder condensirt erhalten werden kann, man daher die zu anderen Destillationen gebrauchte kupferne Vesike benützt, ist es nöthig, solche, mit heißem Wasser, dem frisch ausgeglühtes gröbliches Kohlenpulver zugesetzt worden, recht gut auszuwaschen, um alle derselben anhängenden riechenden Theile zu entfernen, die sonst von den Wasserdämpfen aufgenommen und das Destillat verunreinigen würden; solche sodann (sonst gehörig rein geschauert) bis auf  $\frac{3}{4}$  ihres Inhaltes mit gewöhnlichem Wasser, dem zweckgemäß etwas Kalkmilch allein oder zugleich auch Alaun zugesetzt werden kann, um theils die Kohlensäure zu binden, theils die späterhin erfolgende Zersetzung mancher Salze zu verhindern, zu füllen, und nach aufgesetzem, gleichfalls gut gereinigtem Helm und Verbindung desselben mit der entsprechend beschaffenen Kühlvorrichtung; dann die Destillation zu beginnen, die aber keineswegs rasch betrieben werden darf, damit kein Ueberspritzen des Wassers selbst erfolge und das Destillat erst dann zu sammeln, wenn solches in einer Solution des basisch essigsauren Bleioxydes keine Trübung mehr bewirkt, wo dann die Operation bei gleichzeitiger Abkühlung der Dämpfe so lange fortzusetzen ist, bis noch etwa  $\frac{1}{4}$  der angewendeten Wassermenge im Rückstande sich befindet, welches übergegangene Fluidum alsobald in Flaschen mit Korkstöpseln verschlossen an einem den schwefeligen und andern sauern, so wie ammoniakalischen Dämpfen unzugänglichen Orte aufbewahrt werden muß, da solches die Neigung besitzt, Gasarten und Dämpfe aufzunehmen, wodurch es oft in bedeutendem Grade verunreiniget wird.

Reines destillirtes Wasser muß ganz klar, hell und farbenlos seyn, keinen Geruch und Geschmack besitzen, weder das Lakmus- noch Curcumapapier verändern, indem es im erstern Falle eine Säure, im letzteren Ammoniak enthielte, welches letzteres vorzugsweise durch zugetropfte salpetersaure Quecksilberoxydulsolution wahrnehmbar wird, da solche eine schwarze Färbung hervorbringt; weiters darf salpetersaure Barit- und Silbernitratlösung keinen Salzgehalt, reines kohlensaures Kali keine erdigen Beimengungen, Ammoniakflüssigkeit und eisenblausaures Kali keinen Metallgehalt, so wie zugefestes Kalkwasser keine aufgenommene Kohlensäure anzeigen, hauptsächlich mit basisch essigsaurer Bleisolution sich ohne Trübung mischen lassen, endlich in einer reinen Schale verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Meist enthält es noch etwas organische Beimengungen, daher mit Silberauflösung versetzt und dem Lichte ausgesetzt, es eine röthliche Färbung annimmt, von welcher es nur durch einständiges starkes Erhitzen in einem verschlossenen Gefäße befreit werden kann.

Das destillirte Wasser ist das Vehikel vieler Arzneimittel, daher es zur Auflösung von Salzen, Extrakten und andern Arzneimitteln benützt und womit viele derselben verdünnt, so wie deren Vereinigung bewirkt wird; auf diese Weise sind die aromatischen destillirten Wasser als eine Auflösung der ätherischen Oehle in jenem zu betrachten, wie denn auch zu chemisch und pharmaceutischen Operationen dasselbe, wie häufig vorgekommen, vielfach in Anwendung gesetzt wird, und als wesentliches Bedingniß zur entsprechenden Darstellung der verschiedenen Präparate sich erweist.