

die Bernsteinssäure, 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 Bernsteinssäure 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 Bernsteinssäure 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 Pharmacopoe 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 Bodensatz 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.