

COMMENTAR  
zur  
**Pharmacopoea Germanica**

mit verdeutschem Texte.

**Für Apotheker, Aerzte und Medicinal-Beamte**

unter Mitwirkung von

**Professor Dr. Hermann von Boeck**

bearbeitet von

**Ludwig Andreas Buchner,**

Doctor der Philosophie und Medicin, ordentlichem Professor der Pharmacie  
an der k. Ludwig-Maximilians-Universität in München, ordentlichem Mitgliede  
der k. bayerischen Akademie der Wissenschaften etc. etc.

In zwei Bänden.

**Zweiter Band,**  
enthaltend den Commentar der Pharmakopoe.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

---

**Erster Theil.**

---

MÜNCHEN,  
Verlag von R. Oldenbourg.  
1878



# V o r w o r t.

---

Als kurz vor dem Erscheinen der Pharmacopoea Germanica die Einladung des Herrn Verlegers R. Oldenbourg an mich erging, einen Commentar dieses Gesetzbuches zu verfassen, glaubte ich ein solches Werk in ziemlich kurzer Zeit vollbringen zu können. Ich dachte, dass es einem langjährigen Lehrer der Pharmacie, welcher jährlich die Arzneistoffe von A bis Z in den Vorlesungen abhandelt, nicht schwer fallen dürfte, eine neue Pharmakopoe binnen etwa zwei Jahren zeitgemäss und gründlich genug zu commentiren. Allein es dauerte nach begonnener Arbeit nicht lange, dass ich zur Einsicht kommen musste, wie sehr ich meine Kräfte hiezu überschätzt hatte. Ich hatte anfangs nicht überlegt gehabt, dass die vielen amtlichen Arbeiten, welche mir ausser meinem Lehramte aufgebürdet sind, mir nicht die zur schnellen Vollendung des Werkes nöthige Zeit übrig liessen. Aber noch mehr verzögert wurde die Arbeit durch mein Bestreben, sie so gediegen als möglich zu machen. Hiezu erschien es mir nothwendig, die Angaben Anderer durch zahlreiche Versuche auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Um die Resultate der wichtigeren chemischen und pharmakognostischen Forschungen über die Arzneikörper gründlich kennen zu lernen und genau wiederzugeben, mussten

Quellenstudien gemacht und die betreffenden Originalabhandlungen in zahlreichen chemischen und pharmaceutischen Zeitschriften aufgesucht und studirt werden, was viele Zeit in Anspruch nahm.

So habe ich denn keine Mühe gescheut, ein Werk von bleibendem Werthe zu schaffen; ob ich aber meine Absicht bisher auch erreicht habe, diess mögen die Sachverständiger entscheiden. Bei dem Umfange des Commentares erschien es zweckmässig, denselben in zwei Theilen erscheinen zu lassen. Indem ich hiemit den ersten und grösseren Theil zur Beurtheilung übergebe, knüpfe ich daran die Bemerkung, dass ich bei der Verfassung desselben dem im Prospectus ausgesprochenen Plane so treu als möglich geblieben bin. Desshalb habe ich gar vieles, was man bezüglich der Heilmittel in den Lehrbüchern der Chemie, Pharmakognosie und Pharmakologie findet und was man bei gebildeten Apothekern und Aerzten als bekannt voraussetzen muss, nicht in den Commentar aufgenommen, sondern mich nur auf die Mittheilung desjenigen beschränkt, was denjenigen, welche eine Pharmakopoe benützen müssen, deren Inhalt zum grösseren Verständniss bringt, damit alles das, was ein solches Gesetzbuch vorschreibt, durch eine rationelle Praxis auch gehörig vollzogen werde. Bei den wichtigeren rohen Arzneikörpern ist besondere Rücksicht auf die Merkmale der Echtheit und Güte, dann auf die vorherrschenden Bestandtheile, deren Kenntniss für die Darstellung wirksamer Präparate wichtig ist, genommen. Bei den chemischen Präparaten findet man nicht nur die von der Pharmakopoe angegebenen Prüfungsmethoden gehörig erörtert, sondern auch die besten Methoden zu ihrer Darstellung mit Abbildung der hiezu bestimmten Apparate ausführlich beschrieben, um den Pharmaceuten, welche sich in der Darstellung der officinellen chemischen Präparate üben wollen, hiezu eine passende Anleitung an die Hand zu geben. Die Quellen, woraus die im Commentar erwähnten Arbeiten Anderer geschöpft sind, wird man gewissenhaft citirt finden, damit man dieselben zum Zweck weiterer Belehrung leicht auffinden könne.

Ein besonderer Werth wird diesem Commentar verliehen durch die lesenswerthen Erläuterungen, welche der Professor der Pharmakologie, Herr Dr. Hermann von Boeck dahier, dem Werke hinsichtlich der Wirkung und therapeutischen Anwendung der wichtigeren Heilmittel vom heutigen Standpunkt der Medicin aus einzuverleiben die Güte hat. Durch die Erklärung der Wirkungsweise der gebräuchlicheren Arzneimittel nach physiologischen Grundsätzen unter Berücksichtigung der neuesten Forschungen auf dem Gebiete der Experimental-Pharmakologie mit Beifügung der Art der Anwendung und Mittheilung empfehlenswerther Arzneiformeln ist dieser Commentar den Herren Aerzten besonders nutzbar gemacht.

Es ist Sorge getroffen, dass der zweite und kürzere Theil des Commentares der grösseren Hälfte bald nachfolge. Mit der Beendigung des Werkes hat es jetzt schon deshalb Eile, weil, obwohl seit dem Erscheinen der Pharmacopoea Germanica noch nicht sechs Jahre verflossen sind, eine amtliche Revision dieser Pharmakopoe in naher Aussicht steht, da, wie es in dem Schreiben des Reichskanzlers an den Bundesrath vom 25. April heisst, der Arzneischatz manche Bereicherung erfahren und bei der Anwendung der Pharmakopoe verschiedene Zweifel und Mängel hervorgetreten sind.

Die Besitzer dieses Commentares werden von den bei der Revision der Pharmakopoe sich ergebenden Veränderungen und Verbesserungen unmittelbar nach Vollendung dieser Arbeit durch ein Supplement in Kenntniss gesetzt werden. Hoffentlich wird die Revisions-Commission bei Erledigung ihrer Aufgabe Mass zu halten wissen und die Veränderungen nicht über das Nothwendige ausdehnen. Denn was die in den letzten Jahren erfolgte Bereicherung des Arzneischatzes betrifft, so befinden sich unter den neu empfohlenen Heilmitteln doch nur wenige, welche wirklichen therapeutischen Werth besitzen und welche deshalb in die Pharmakopoe aufgenommen zu werden verdienen. Die Mängel aber, welche sich beim Gebrauche der Pharmakopoe gezeigt haben, sind nach meinem Ermessen in Wirklichkeit nicht so bedeutend, dass deren Verbesserung eine

## VI

wesentliche Aenderung der Pharmakopoe nothwendig machte. Ich hoffe demnach die bei der Revision getroffenen Veränderungen in einem kurzen Auhang zu diesem Commentar zusammenfassen zu können.

München im Mai 1878.

Der Verfasser.

## Acetum. Eßig.

S. Band I, S. 1.

Es kann nur gebilliget werden, dass die Pharmacopoea Germanica nach dem Beispiele von anderen neuen Pharmacopöen bloß mehr eine Sorte gewöhnlichen Essigs aufgenommen hat, keinen Wein-, Obst- oder Malzessig, sondern nur einen Essig, welcher klar, farblos oder ein wenig gelblich und von rein saurem Geruche und Geschmacke, sowie von der angegebenen Stärke sein soll. Es herrscht kein Zweifel darüber, dass darunter kein anderer als der nach der Methode der Schnelllessigfabrikation aus mit Wasser verdünntem Weingeist bereitete Essig, sog. Weingeist- oder Branntweinessig, frei von künstlicher Färbung und von anderen Zusätzen, zu verstehen sei, obwohl dies unsere Pharmacopoe nicht so ausdrücklich vorschreibt, wie andere Pharmacopöen. In der That entspricht ein solcher Essig allen Anforderungen, welche von der Medicin und Pharmacie an dieses Arzneimittel gestellt werden; die meisten Präparate, welche früher mittelst gewöhnlichen Essigs dargestellt wurden, namentlich die jetzt noch gebräuchlichen *Aceta medicata*, lässt die Pharmacopoe ohnehin nur mehr mit der unter dem Titel *Acetum purum* aufgenommenen Mischung von verdünnter Essigsäure und Wasser bereiten. Nur zu Saturationen, zu deren Verfertigung aber meines Wissens sehr selten mehr Essig verordnet wird, verdient echter Weinessig wegen seines feineren Geschmackes und Geruches den Vorzug; indem in der Pharmacopoe dem Hauptitel dieses Artikels das Synonym *Acetum Vini* beigelegt ist, scheint die Wahl des Weinessigs zu diesem Zwecke ausdrücklich genehmigt zu sein, sonst aber will die Pharmacopoe, wie sich aus der Beschreibung ergibt, nur Branntweinessig.

Die Pharmacopoe verlangt, dass der officinelle Essig so viel Säure enthalte, dass zwanzig Theile davon hinreichen, um einen Theil wasserfreien kohlen-sauren Natrons zu sättigen. Von welcher Stärke ist ein solcher Essig? Da 1 Mischungsgewicht kohlen-sauren Natrons (53) 1 Mischungsgewicht Essigsäurehydrat (60) neutralisirt, so ist 1 Theil dieses wasserfreien Salzes

erforderlich, um 1,132 Theil Essigsäure zu sättigen, welche Menge also in 20 Theilen Essig enthalten sein muss. Somit schreibt die Pharmakopoe einen Essig mit 5,660 Procent Essigsäurehydrat oder 4,811 Proc. wasserfreier Essigsäure vor. Aber offenbar wollte man einen Essig mit 6 Proc. Essigsäurehydrat aufnehmen und obigen Gehalt nur als Minimalstärke hinstellen. Diess erhellet aus dem Texte des Artikels *Acetum purum*, in welchem bei gleicher Forderung, dass 20 Theile davon zur Sättigung eines Theiles wasserfreien kohlensauren Natrons hinreichen sollen, ausdrücklich verlangt wird, dass darin 6 Proc. Essigsäure enthalten seien. Zwanzig Theile eines solchen Essigs sättigen aber, genau genommen, nicht 1, sondern 1,06 Theil wasserfreien Natroncarbonates. Viel stärker als hier angegeben ist, soll übrigens der officinelle Essig auch nicht sein. Es kommt im Detailhandel ein Branntweinessig mit 10 Proc. und auch darüber an Essigsäure vor, sog. Essigsprit; eine solche Waare müsste für pharmaceutische Zwecke mit der gehörigen Menge, ungefähr der Hälfte Wasser verdünnt werden, damit sie die von der Pharmakopoe verlangte Stärke erhalte.

Die von der Pharmakopoe angegebene Art der Gehaltsprüfung des Essigs lässt sich sehr leicht ausführen und gibt ein, wenn auch nicht absolut, doch genügend genaues Resultat. Man wäge vom zerriebenen wasserfreien kohlensauren Natron, welches am besten durch gelindes Glühen entweder von chemisch reinem doppelkohlensaurem Natron oder von verwitterter reiner Soda (s. *Natrum carbonicum siccum*) erhalten wird, eine beliebige Menge ab, jedenfalls etwas mehr als man zur Vornahme der Prüfung bedarf. Andererseits werde vom Essig eine bestimmte Menge, etwa 50 oder 60 Gramm, am besten in einem Becherglase abgewogen, dann werde so viel Lackmustinktur hinzugefügt, dass die Flüssigkeit deutlich geröthet erscheine, worauf man sie mässig erwärme. Man trage nun unter Umrühren mit einem Glasstabe vom kohlensauren Natron so lange in kleinen Portionen ein, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit in eine auch bei längerem Erwärmen sich nicht mehr ändernde blaue, oder genauer, röthlichblaue verwandelt ist. Hierauf werde die übriggebliebene Soda wieder gewogen und aus der die zur Sättigung nöthige Menge anzeigenden Differenz die Menge der Essigsäure berechnet. 1 Theil wasserfreien, kohlensauren Natrons entspricht, wie schon oben erwähnt, 1,132 Th. Essigsäurehydrat; man braucht also nur die verbrauchte Sodamenge mit dieser Zahl zu multipliciren, um die Quantität Essigsäurehydrat, welche in der zum Versuche genommenen Essigmenge enthalten ist, zu erfahren.

Hat man den Säuregehalt eines Essigs zu bestimmen, welcher gefärbter ist als der reine Branntweinessig, so kann man

nicht wohl Lackmustinktur als Indicator der Neutralisation nehmen, weil deren Farbenübergang nicht deutlich wahrzunehmen wäre; in diesem Falle wende man einen Streifen blauen Lackmuspapieres an, welches man während des Eintragens des kohlensauren Natrons von Zeit zu Zeit mit dem Glasstabe betupfe, womit man die Flüssigkeit umrührt. Die Neutralisation ist beendigt, wenn die mit der Flüssigkeit benetzte Stelle des Papierses nicht mehr geröthet wird.

Für die meisten Zwecke ist die angegebene Prüfungsweise genau genug und jedenfalls genauer als die von früheren Pharmakopöen verlangte Stärkeprüfung mit trockenem kohlensaurem Kali, welches nicht immer wasserfrei ist, sondern gewöhnlich noch etwas Wasser in wechselnder Menge enthält. Da aber durch die sich entwickelnde Kohlensäure immer Theilchen der Flüssigkeit mit fortgerissen werden, so fällt durch diesen Verlust der Säuregehalt ein wenig niedriger aus, als er in Wirklichkeit ist. Ein schärferes Resultat erhält man nach dem bekannten massanalytischen Verfahren, nämlich durch Neutralisation des Essigs mit sogenannter Normalkalilauge oder Barytwasser, wovon jeder Cubikcentimeter 0,001 Mischungsgewicht Kali oder Baryt enthält und mithin 0,001 Mischungsgewicht oder 0,060 Grm. Essigsäurehydrat sättiget resp. anzeigt. Man braucht also nur die zur Sättigung gebrauchte Zahl der Cubikcentimeter mit 0,06 zu multipliciren, um die in der abgewogenen oder mit einer Pipette abgemessenen Essigmenge enthaltene Quantität Essigsäure zu erfahren. Zu diesem Versuche reichen 10 Grm. Essig hin; diese Menge eines Essigs, welcher 6 Proc. Essigsäurehydrat enthält, braucht gerade 10 cc. Normalkalilauge zur Neutralisation. Diese zuerst von Mohr\*) beschriebene Prüfungsweise macht alle anderen überflüssig, welche sonst noch zur Bestimmung der Stärke des Essigs in Vorschlag gebracht worden sind; sie ist nicht nur genau, sondern auch leicht und schnell ausführbar. Ich habe der Vergleichung wegen den Essigsäuregehalt eines starken Branntweinessigs sowohl nach diesem Titrirverfahren als auch durch Sättigung mit kohlensaurem Natron bestimmen lassen. Es wurden darin angezeigt durch Titrirung mit Normalkalilösung 9,83, durch Sättigung mit wasserfreiem kohlensaurem Natron 9,34, durch Neutralisation mit krystallisirtem kohlensaurem Natron aber nur 9,23 Procent Essigsäurehydrat.

Die Pharmakopoe schreibt ferner vor, dass der Essig weder freie Schwefelsäure noch andere Säuren enthalten darf. Es ist früher von solchen und anderen betrügerischen Zusätzen zum Essig viel gefaselt worden; man liest jetzt noch häufig davon,

---

\*) S dessen Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode.

aber zur Ehre der deutschen Fabrikanten sei es gesagt, dass sie bei uns kaum mehr angetroffen werden, was bei dem verhältnissmässig billigen Material, woraus nun der Essig in ungeheuren Quantitäten leicht und stark genug mit mässigen Produktionskosten erzeugt wird, wohl erklärlich ist. Da aber die Pharmakopoe auf die Möglichkeit einer Vermischung des Essigs mit anderen Säuren Bedacht nimmt, so ist es Pflicht eines gewissenhaften Apothekers und Apothekenvisitors, den Essig auch auf fremde Säuren zu prüfen.

Ein Zusatz von Schwefelsäure zum Essig ist leicht und sicher zu erkennen. Unverfälschter Essig enthält gewöhnlich etwas schwefelsaure Salze, aber davon nur sehr wenig; in echtem Branntweinessig ist nicht mehr Gyps oder ein anderes Sulfat vorhanden als in dem Wasser, welches zur Verdünnung des Weingeistes gedient hat; Chlorbaryum darf daher nur eine sehr schwache Trübung darin hervorbringen. Wäre die durch dieses Reagens in einem mit Salzsäure angesäuerten Essig erzeugte Trübung ziemlich stark, dann hätte man allerdings Ursache eine Verfälschung mit Schwefelsäure zu vermuthen, zu deren Entdeckung man nach Runge's Vorschlag\*) die verkohlende oder humificirende Wirkung dieser Säure auf Zucker benützen kann. Man löse in dem zu prüfenden Essig ein Stückchen Zucker auf und lasse ihn in einem Porcellanschälchen im Dampfbade verdunsten. Ist freie Schwefelsäure zugegen, so bilden sich bei einer gewissen Concentration nächst der Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit schwarzbraune Ringe auf dem Porzellan und zuletzt wird alles in eine schwarze Masse verwandelt, aus welcher sich bei fortgesetztem Erwärmen schweflige Säure entwickelt, welche leicht durch den Geruch erkannt werden kann.

Ein anderes einfaches Verfahren, den Essig auf freie Schwefelsäure zu prüfen, ist das von Böttger\*\*) bekannt gemachte, welches im Folgenden besteht: Man versetze den zu prüfenden Essig mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium und erhitze ihn bis zum Sieden; ist freie Schwefelsäure darin vorhanden, so entsteht beim Erkalten eine auffallende Trübung und bald darauf ein bedeutender Niederschlag von Gyps, was niemals eintritt, wenn der Essig auch ein schwefelsaures Salz in normaler Menge enthält. 8 Grm. Essig, dem kaum der tausendste Theil freier Schwefelsäure absichtlich beigemischt war, zeigten, mit einem haselnussgrossen Stückchen krystallisirten Chlorcalciums versetzt und zum Sieden erhitzt,

\*) Poggendorffs Annalen **31**, 517.

\*\*) Journ. für prakt. Chem. **34**, 254; auch Buchners Repertorium **88**, 267.

die erwähnten Erscheinungen. Ist der Gehalt an Schwefelsäure im Essig grösser als  $\frac{1}{1000}$ , was bei absichtlicher Fälschung gewöhnlich der Fall ist, so sieht man den Niederschlag oder wenigstens die Trübung schon vor dem gänzlichen Erkalten des Essigs entstehen. Böttger hat sich überzeugt, dass wenn ein Essig freie Weinsäure oder Weinstein enthält, bei der Prüfung mit Chlorcalcium keine Trübung entsteht.

Was die Nachweisung von Salzsäure im Essig betrifft, so muss man wissen, dass Silberlösung in einem unverfälschten Branntweinessig keine oder nur eine höchst schwache Trübung hervorbringt, dass also eine dadurch bewirkte starke und in Salpetersäure unlösliche Trübung einen Zusatz von Salzsäure wohl vermuthen lässt. Ein Essig, welcher freie Salzsäure enthält, wirkt, wenn man ihn mit einem Stückchen Zucker in einem Porzellanschälchen im Dampfbade verdampfen lässt, auf ähnliche Weise wie ein mit Schwefelsäure vermischter unter Bildung braunschwarzer Ringe und Schwärzung der Masse humificirend auf den Zucker. Wird ferner ein solcher Essig der Destillation unterworfen, so geht die Salzsäure in das Destillat über und kann darin, besonders in der zuletzt übergehenden Portion, leicht mit salpetersaurem Silber nachgewiesen werden.

Würde ein Essig gar mit Salpetersäure versetzt worden sein, so wäre auch diese im Destillat durch ihre entfärbende Wirkung auf Indigo nachzuweisen; um aber eine geringe Menge dieser Säure zu erkennen, darf man das Destillat nur schwach mit schwefelsaurer Indigolösung bläuen; tritt dann beim Erhitzen, besonders nach Zusatz von reiner Salzsäure, Entfärbung ein, so kann schon daraus auf die Gegenwart von Salpetersäure geschlossen werden und diess noch mehr, wenn ein zweiter Theil des Destillats mit dem doppelten Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure gemischt und dann nach dem Erkalten mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol geschichtet wird, worauf, wenn Salpetersäure zugegen ist, an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine schwarzbraune oder amethystrothe Zone entsteht.

Reiner Essig darf beim Uebersättigen mit Kalkwasser nicht getrübt werden; eine dadurch bewirkte Trübung würde auf die Gegenwart entweder von Weinsäure oder von Oxalsäure deuten. Die Trübung von weinsaurem Kalk verschwindet auf Zusatz von Salmiaklösung sogleich wieder, diejenige von oxalsaurem Kalk ist weder in Salmiaklösung noch in Essigsäure löslich.

Man hat behauptet, dass man dem zur Speisebereitung dienenden Essig bisweilen scharfe Pflanzenstoffe zusetze, um seinen Geschmack schärfer zu machen. Ein solcher Zusatz würde leicht durch Verdampfung des Essigs im Wasserbade zu erkennen sein, denn die scharfen Bestandtheile des Pfeffers,

spanischen Pfeffers, Ingwers, Seidelbastes etc. würden hiebei zurückbleiben und sich beim Lösen des Verdampfungsrückstandes durch das brennende Gefühl auf der Zunge und den Lippen verrathen.

Ein reiner, nicht mit Zusätzen von fixen Stoffen versehener Branntweinessig hinterlässt überhaupt beim Verdampfen nur wenig und nie über 1 Proc. Rückstand. 50 cc. eines starken Branntweinessigs, 50,59 Grm. wiegend, gaben nur 0,100 Grm. gut ausgetrockneten Verdampfungsrückstand; demnach enthält dieser Essig nicht einmal ganz 0,2 Proc. fixer Stoffe. Das spec. Gewicht dieses Essigs mit 9,83 Proc. Essigsäurehydrat ist 1,0118, auch dasjenige eines Branntweinessigs von gewöhnlicher Stärke darf nicht viel über 1,010 bis 1,011 gehen. Würde also ein zu pharmaceutisch-medicinischen Zwecken bestimmter Essig ein höheres spec. Gewicht zeigen oder eine grössere Menge Rückstand beim Verdampfen hinterlassen, so wäre dies ein Zeichen, dass ihm fixe Stoffe zugesetzt worden seien, und es wäre dann eine nähere Untersuchung des Verdampfungsrückstandes angezeigt. Ein süsser Geschmack desselben und der bei stärkerem Erhitzen sich entwickelnde Caramel-Geruch würde auf Zucker deuten, der sich nach dem Auflösen des Verdampfungsrückstandes in Wasser durch die reducirende Wirkung auf alkalische Kupferoxydlösung noch mehr zu erkennen geben würde. Der zu Speiseessig bestimmte Branntweinessig wird häufig mit sog. Zuckertinktur (couleur) bräunlich gefärbt.

Branntweinessig enthält, wenn auch noch so richtig bereitet, immer noch etwas Acetal, sowie zuweilen Spuren von Aldehyd und Spuren einer Amylverbindung, welche nach Döbereiner\*) essigsäures Amyloxyd ist und welche während der Essigbildung aus dem Fuselöle (Amylalkohol) des Branntweins entsteht, wenn hiezu nicht entfuselter Kartoffelbranntwein genommen wird. Alle diese Verbindungen ertheilen dem Essig einen angenehmen ätherartigen Nebengeruch und namentlich besitzt das essigsäure Amyloxyd in gehöriger Verdünnung einen obstartigen Geruch. Solche Beimischungen in geringer Menge sind auch bei der pharmaceutisch-medicinischen Anwendung des Essigs ohne allen Nachtheil, allein es können bei der Essigbildung Störungen des regelmässigen Ganges eintreten und dadurch der eine oder andere der genannten Stoffe in abnormer Weise vermehrt werden. So bemerkte Döbereiner\*\*) einmal beim Besuche einer Essigfabrik in dem ganzen Raume derselben einen auffallend starken Geruch nach Baldriansäure,

---

\*) Journ. f. prakt. Chem. 28, 166.

\*\*) A. a. O.

daher rührend, dass in Folge einer zu hohen Temperatur in den Essigbildungs-Fässern der Amylalkohol zu Baldriansäure oxydirt wurde. Diese Säure entsteht besonders, wenn die Temperatur in den Essigbildnern höher als 36°C. ist, in diesem Falle kann also der Essig baldriansäurehaltig werden. Ferner kann in Folge ungenügenden Luftwechsels und gehemmter Oxydation ein Theil des Weingeistes unverändert bleiben. Ein geringer Weingeistgehalt schadet aber bei dem Gebrauche des Essigs zu medicinischen und pharmaceutischen Zwecken ebenfalls nichts. Mischt man zu einem weingeisthaltigen Essig ein wenig von einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von chromsaurem Kali und erhitzt, so wird die Flüssigkeit in Folge von Aldehydbildung und Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd eine grüne Farbe annehmen; ein solcher Essig wird, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und der Destillation unterworfen, ein Destillat liefern, worin der Alkohol leicht nachgewiesen werden kann, besonders durch die auf der Bildung von Jodoform beruhende Methode von Lieben,\*) indem man in eine Probe des Destillats einige Körnchen Jod einträgt, dann wenige Tropfen Kali- oder Natronlauge (so viel als zur Herstellung einer farblosen Lösung erforderlich ist) hinzusetzt und gelinde erwärmt, so dass die Flüssigkeit nicht zum Kochen kommt. Ist auch noch so wenig Weingeist zugegen, so wird sich während des Erkaltes der charakteristische, safranähnlich riechende gelbliche krystallinische Niederschlag von Jodoform bilden. Es muss indessen bemerkt werden, dass wenn der Essig Spuren von Aldehyd enthält, auch aus diesem bei der angegebenen Reaction Spuren von Jodoform entstehen können.

Da der Essig entweder aus Unwissenheit oder aus Nachlässigkeit mit metallenen Gegenständen in längere Berührung kommen und dabei Metalle, namentlich Kupfer, Blei, Zinn und Zink auflösen kann, so hat man Ursache, bei der Prüfung des Essigs auch auf solche Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen. Ein metallhaltiger Essig gibt beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser eine schwarzbraune oder braune, oder, wenn bloss Zink aufgelöst ist, eine weisse Trübung. In diesem Falle muss man, um über die Natur des aufgelösten Metalles Aufschluss zu erhalten, den in einer grösseren Menge Essig durch Schwefelwasserstoff nach und nach erzeugten Niederschlag auf einem Filtrum sammeln und nach den Regeln der analytischen Chemie näher untersuchen. Ich halte es nicht für passend hier von dieser Untersuchungsweise, welche in jeder der zahlreichen Anleitungen zur chemischen Analyse hinlänglich

---

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. VII. Suppl. Bd. 218.

beschrieben ist, ausführlicher zu handeln; ich will bloss noch erwähnen, dass wenn in einem Essig, in welchem durch Schwefelwasserstoffwasser kein Metall angezeigt wird, auf Zusatz von Schwefelammonium eine schwarzgrüne Färbung entsteht, dies nichts zu bedeuten hat; geringe Spuren von Eisen, wovon diese Reaction herrührt, befinden sich fast immer darin und beeinträchtigen seine Güte keineswegs. Ein Physikatsarzt, welcher in einer derartigen Flüssigkeit durch Schwefelammonium eine solche dunkle Färbung entstehen sah, zog daraus den Schluss, dass die Flüssigkeit bleihaltig sei. Sie war aber vollkommen bleifrei, wie sich bei ihrer wiederholten Prüfung von Seite eines Chemikers herausstellte. Dieser Fall lehrt, dass Gerichtsärzte keine polizeilich- und gerichtlich-chemischen Untersuchungen vornehmen sollen.

Was ist nicht alles über Essigbildung und Essigbereitung geschrieben worden. Aber nichts ist geeigneter, in den Process der Essigbildung aus Weingeist klare Einsicht zu bekommen, als die von dem seligen Döbereiner zuerst genau beobachtete Umwandlung des Alkohols in Essigsäure mittelst feinertheilten Platins (Platinmohr oder Platinschwarz) oder vielmehr mittelst des auf diesem verdichteten und chemisch activ gemachten Sauerstoffes. Der von diesem genialen Chemiker zur Demonstration dieser Umwandlung ersonnene einfache Apparat macht nach meiner Meinung die Essigbildung anschaulicher als das in vielen chemischen Werken abgebildete, mit Buchenholzspänen gefüllte und zur Schnellessigfabrikation dienende Fass (Essigbildner), worin der über die Späne trüffelnde verdünnte Weingeist bei gehörigem Luftwechsel und geeigneter Temperatur in Essig verwandelt wird. Das Experiment Döbereiners muss als Fundamentalversuch zur Versinnlichung der Essigbildung angesehen werden, welcher den ganzen hiebei stattfindenden Vorgang höchst einfach erscheinen lässt. Der hier abgebildete Apparat ist eine zweckmässige Modification des Döbereinerschen Essigbildungsapparates, welcher zuerst im

Fig 1.



Jahre 1831 in Schweigger-Seidels neuem Jahrbuch der Chemie und Physik 3 (der ganzen Reihe des Schweigger'schen Journ. 63. Bd.), S. 365 beschrieben und abgebildet wurde und den ich bei seinem Erfinder in Jena selbst in Thätigkeit sah.

Man giesse in ein etwas grosses Becherglas ein wenig Weingeist, welcher mit dem vier- bis fünffachen Volumen Wasser verdünnt ist, etwa so viel, dass der Boden des Glases 1 bis 2 Centimeter hoch davon be-

deckt werde, und hänge einen längs der inneren Oberfläche bis auf den Boden reichenden Streifen Lackmuspapier hinein, dessen oberes Ende etwas über dem Rande des Glases herausragt und welcher, wenn alles hergerichtet ist, durch eine aufgesetzte durchlöchernte Glasscheibe festgehalten werde. Hierauf streue man Platinmohr auf ein Schälchen, befeuchte das Platin, damit es nicht zum Glühen komme, ganz schwach mit Wasser und setze das Schälchen auf einen gläsernen Dreifuss oder auf ein Kelchgläschen, welches in das Becherglas gestellt worden ist, so dass das Schälchen mit dem Platinmohr in einiger Entfernung vom Weingeist sich befinde. Endlich werde der Apparat mit der Glasplatte bedeckt und mässig erwärmt, damit der Weingeist zu verdampfen anfangt. Kaum ist dies geschehen, so gibt sich auch schon die Säuerung des Weingeistes durch die eintretende Röthung des Lackmuspapieres kund. Der Geruch des Weingeistes wird anfangs in einen angenehmen obstartigen verwandelt, herrührend von Döbereiners sogenanntem Sauerstoffäther, einer Mischung von Aldehyd und Acetal; bald aber gibt sich der Geruch nach Essigsäure zu erkennen und in kurzer Zeit ist die Umwandlung des Weingeistes in Essigsäure beendigt.

Um sich von der Rolle, welche das Platin bei diesem lehrreichen Experiment spielt, Rechenschaft zu geben, muss man wissen, dass der Platinmohr die Eigenschaft, den Sauerstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten und dadurch in einen solchen Zustand chemischer Thätigkeit zu versetzen, dass er den Alkohol zu Essigsäure zu oxydiren vermag, im hohen Grade besitzt. Döbereiner\*) hat gefunden, dass höchst fein zertheiltes, durch Präcipitation dargestelltes Platin beim Trocknen aus der Luft das 200- bis 250fache seines Volumens Sauerstoff aufnimmt, ohne sich mit demselben chemisch zu verbinden, und es mit einer Kraft verdichtet, welche dem Druck von 800 bis 1000 Atmosphären gleich ist.

Durch den Döbereiner'schen Versuch ist auf das klarste bewiesen, dass die Essigbildung aus Weingeist ein Oxydationsprocess ist, der sich ohne die Gegenwart der Essigmutter oder des Essigpilzes (*Mycoderma aceti*), überhaupt ohne Mithilfe eines organisirten Wesens vollziehen kann. Die Methode der Schnellessigfabrikation aus verdünntem Weingeist, welche im Jahre 1823 von Schützenbach eingeführt wurde, beruht ganz auf demselben Principe; auf analoge Weise wie das feinertheilte Platin, nur mit geringerer Energie, wirken hier die Buchenholzspäne in den Essigbildnern vermöge ihrer Eigenschaft, Sauerstoff anzuziehen und auf ihrer Oberfläche zu verdichten,

\*) Poggendorffs Annalen 31, 512

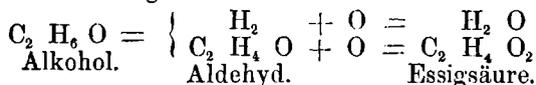
und diesen ähnlich können noch mehrere andere Substanzen, wie z. B. zerstückelte Weinreben, Weintraubenkämme, Holzkohlenstücke wegen ihrer Sauerstoff verdichtenden Eigenschaft zur Umwandlung des Weingeistes oder weingestiger Flüssigkeiten in Essig benützt werden. Das in einigen Ländern übliche Verfahren, den Cider dadurch sauer zu machen, dass man ihn längs einem Seile, welches an der Luft aufgehängt ist, herunterfließen lässt,\*) beruht nicht minder wie das Schützenbach'sche Verfahren auf der oxydirenden Wirkung des auf der Oberfläche verwesender organischer Körper verdichteten Sauerstoffes.

Es ist gewiss nicht zweifelhaft, und die neueren Beobachtungen von Pasteur haben es deutlich bewiesen, dass bei der Umwandlung gegohrener Flüssigkeiten in Essig, bei der Bereitung von Weinessig, Malzessig oder Bieressig etc., der in diesen Flüssigkeiten sich entwickelnde Essigpilz eine wesentliche Rolle spielt. Allein indem die davon gebildete Essigmutter diese Wirkung ausübt, thut sie dies sicherlich nicht als einen physiologischen oder vitalen Akt, sondern aus demselben physikalisch-chemischen Grunde wie der Platinmohr und die verwesende Pflanzenfaser. Gleichwohl herrscht bei Vielen die besonders von Pasteur genährte Meinung, dass auch bei der Schnellessigfabrikation der Essigpilz die Ursache der Säuerung des Weingeistes sei, dass also hier die Holzspäne oder die Holzkohle nur dadurch wirken, dass sich darauf *Mycoderma aceti* entwickle. Aber diese Meinung wird gründlich widerlegt durch Beobachtungen, welche auf v. Liebig's Veranlassung in der Essigfabrik des Herrn Riemerschmied in München, einer der grössten und bestgeführten in Deutschland, gemacht worden sind. In dieser Fabrik empfängt der verdünnte Weingeist während des ganzen Betriebes keinen fremden Zusatz und ausser Luft und der Holz- oder Kohlenoberfläche ist kein fremder Stoff hierbei wirksam; dem frisch aufzugießenden verdünnten Weingeist wird nur etwas von dem Ablaufe der vorhergegangenen Operation, d. h. unfertiger Essig beigemischt. Auf v. Liebig's an Herrn Riemerschmied gestellte Anfrage über die Mitwirkung der *Mycoderma aceti* an der Essigbildung erhielt er eine Probe von einem Buchenholzspan aus der untersten Schicht eines Essigbildners, der ununterbrochen seit 25 Jahren nach derselben Art und Weise im Betriebe war. Auf diesem Holzspane war aber auch mit dem Mikroskope keine *Mycoderma aceti* wahrnehmbar; er hatte die braune Farbe von verwesendem Holze angenommen, aber die Structur war

\*) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie. Deutsche Ausgabe 6, 337.

ganz unverändert. Andere Späne, seit 30 Jahren in genannter Fabrik verwendet, waren damals dem Fabrikanten unzugänglich, aber nach dessen Versicherung lassen sie für die Essigbildung nichts zu wünschen übrig. So weit sie beobachtbar waren, erschienen sie frei von *Mycoderma aceti* und waren besonders in den höheren Partien des Ständers nur mit einem Ueberzug von Unreinigkeiten bedeckt, welchen das abtröpfelnde Essiggut auf sie ablagert.\*)

Wir müssen bei der Essigbildung aus Weingeist zwei Phasen wohl unterscheiden, in welchen die oxydirende Wirkung des Sauerstoffes auf Alkohol vor sich geht. Der ganze Vorgang kann durch folgendes Schema versinnlicht werden:



Es werden also einem Atom Alkohol durch den Sauerstoff zuerst 2 Atome Wasserstoff als Wasser entzogen; der dadurch entstandene Aldehyd (entwasserstoffte Alkohol) zieht seinerseits 1 Atom Sauerstoff an, wodurch er zu Essigsäure wird.

Dass bei der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffes auf den Alkohol dieser nicht sogleich in Essigsäure verwandelt werde, sondern dass der Bildung der letzteren diejenige des Aldehydes vorhergehe, ist durch mehrere Beobachtungen wohl erwiesen. Insbesondere hat Döbereiner\*\*) gefunden, dass wenn man Weingeist von 70 Proc. Alkoholgehalt in seinem oben erwähnten Essigsäurebildungs-Apparate dem Einflusse der Luft und des fein zertheilten Platins nur so lange aussetzt, bis derselbe anfängt, auf Kreide zu reagiren, d. h. aus derselben Kohlensäure zu entwickeln, dann denselben durch Schütteln mit gepulvertem kohlen-sauren Natron entsäuert und hierauf der Destillation unterwirft, als Destillat eine Flüssigkeit gewonnen wird, aus der sich beim Vermischen mit viel gepulvertem Chlorcalcium eine grosse Menge jener ätherartigen Flüssigkeit abscheidet, welche von ihm Sauerstoffäther genannt wurde. Nun wissen wir aber durch die wichtigen Arbeiten Liebig's\*\*\*) über das Acetal und den Aldehyd, zu welcher Döbereiners sogenannter Sauerstoffäther die nächste Veranlassung gegeben hat, dass diese Flüssigkeit der Hauptsache nach nichts anderes ist als ein Gemisch von Acetal und

\*) v. Liebig: Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft. II. Die Essiggährung. München 1870. Auch Ann. d. Chem. und Pharm. **153**, 137, u. Buchners n. Repert. **19**, 321.

\*\*) Schweiggers Journ. **64**, 466.

\*\*\*) Dessen Annalen. **5**, 25 u. **14**, 133.

Aldehyd, ferner wissen wir, dass ersteres die Bestandtheile von Aether und Aldehyd enthält und dass es beim Erhitzen mit Essigsäure wirklich in Essigäther und Aldehyd verwandelt wird. In den Räumen der Essigfabriken und auch in deren Nähe nimmt man auch bei dem besten Gange der Fabrikation deutlich denselben ätherischen Geruch wahr, der sich bei der Oxydation des Weingeistes durch Platinmohr anfangs entwickelt, und auch im fertigen Branntweinessig ist noch etwas Acetal oder sogenannter Sauerstoffäther enthalten. Wenn man solchen Essig zum Zweck der Darstellung von essigsauerm Natron mit Soda sättiget und hierauf eindampft, so wird das ganze Laboratorium von solchem ätherischem Geruche erfüllt.

Es macht mir wahre Freude, dass ich gleich beim ersten Artikel des Pharmakopoe-Commentares Gelegenheit fand eines Mannes zu gedenken, der, dem Apothekerstande angehörig, die geistige Kraft hatte, sich vom pharmaceutischen Lehrling und Gehülfen durch die bescheidene Stellung eines Landapothekers\*) hindurch zum berühmten Chemiker und Professor an einer der besten Universitäten Deutschlands, zum Freunde Göthes und Karl Augusts von Weimar emporzuschwingen. Döbereiner hat sich durch seine wichtigen chemischen Arbeiten und Entdeckungen und namentlich durch seine Schriften auch um die Pharmacie grosse Verdienste erworben; seine genialen Forschungen über die Natur des Platins, über die Bildung der Essigsäure und über so viele andere Dinge sichern Döbereiners Ruhm für immer.

Die Anwendung des käuflichen Essigs zur Darstellung pharmaceutischer Präparate ist jetzt, wie schon erwähnt, nur mehr eine sehr beschränkte; er ist hier grösstentheils, aber wie ich glaube mit Unrecht, von der Acetum purum genannten Mischung von Essigsäure und Wasser verdrängt worden.

Was die Wirkung und therapeutische Anwendung des Essigs betrifft, so wird davon bei dem reinen Essig (Acetum purum) und bei der Essigsäure die Rede sein. Der Essig wird nun von den Aerzten sehr selten und dann fast ausschliesslich zum äusserlichen Gebrauche verordnet. Zu diesem Zwecke, z. B. zu Waschungen, um auf der Haut einen Reiz auszuüben, ist der käufliche Branntweinessig jedenfalls rein und stark genug, wesshalb es keinem Arzte einfallen wird, hiezu ganz reinen Essig nehmen zu lassen. Aber auch wenn die innerliche Anwendung des Essigs angezeigt wäre, empfiehlt sich hiezu der gewöhnliche Essig von der vorgeschriebenen Qualität; als

---

\*) Als Apotheker zu Gefrees im Fichtelgebirge hat Döbereiner im Berlinischen Jahrbuche für die Pharmacie, Jahrgang 1806, einige chemisch-pharmaceutische Mittheilungen publicirt.

Mittel bei Vergiftungen mit Aetzlaugen, Salmiakgeist etc. verdient er schon desshalb den Vorzug vor der mit Wasser verdünnten Essigsäure, weil er in jeder Haushaltung leicht und in genügender Menge zu haben ist.

### Acetum aromaticum. Aromatischer Essig.

S.-Bd. I, S. 1.

Welche Veränderung der Dinge! Ein aromatischer Essig ohne aromatische Pflanzentheile, ohne Knoblauch und Kampfer, ja sogar ohne eigentlichen Essig! So werden manche ergraute Aerzte und Apotheker erstaunt ausrufen, wenn sie die von der Pharmacopoe gegebene Vorschrift zur Bereitung dieses Mittels betrachten. Aber auch jüngeren, welche an die selbst in manchen neuen Pharmacopoen enthaltene alte Bereitungsweise des Gewürzessigs gewohnt sind, werden von der neuen Mischung mit einigem Befremden Kenntniss genommen haben. Was indessen den Kampfer und den Knoblauch betrifft, so fehlen diese beiden Ingredienzien auch in mehreren alten Vorschriften; sie bildeten aber wesentliche Stoffe zur Bereitung ähnlicher Präparate und namentlich des bekannten und später mit dem Gewürzessig zusammengeworfenen Vierräuberessigs oder Pestessigs, *Acetum quatuor latronum* (*vinaigre de quatre voleurs*) s. *antisepticum* s. *prophylacticum*, von dem die Sage geht, dass vier Männer zur Zeit einer Pest in Marseille sich durch einen solchen Essig bei der Ausführung ihres Planes, die Pestkranken unter dem Vorwand der Hülfeleistung auszuplündern, vor Ansteckung schützten.

Um mich über diesen Gegenstand näher zu belehren, zog ich auch die alte und für die damalige Zeit vorzügliche *Pharmacopoea Wirtenbergica* vom Jahre 1754 zu Rath, wobei ich dahin belehrt wurde, dass diese sonst sehr reichhaltige Pharmacopoe unter dem Namen *Acetum aromaticum* kein Präparat enthält. Hingegen ist darin ein *Acetum bezardicum* als *Prophylacticum* aufgenommen, welches durch Digestion folgender Vegetabilien mit Weinessig dargestellt werden soll: *Rad. Angelicae, Enulae, Imperatoriae, Hirundinariae et Zedoariae, Herba Scordii, Rutae et Salviae, Baccae Juniperi und Flavedo Corticum Citri*. Die genannte Pharmacopoe fügt der Bereitungsvorschrift als Gebrauchsanweisung hinzu: *In morbis contagiosis, praecipue peste, tam internus quam externus usus ad odoratum et collutionem oris commendatur*. Ferner

enthält diese Pharmakopoe einen *Acetum odoratum*, welcher als das Analogon des *Acetum aromaticum* neuerer Pharmakopöen angesehen werden kann. Hiezu werden genommen: Rad. Cyperi rotundi, Galangae minoris et Zedoariae ana unciam semis, Herbarum Rorismarini et Salviae, Florum Lavandulae, Lilliorum convallium et Rosarum rubr. ana drachmas tres, Ligni Rhodii, Cinnamomi, Caryophyllorum aromatic., Cort. Citri recent. ana drachmas duas, Aceti vini albi libras duas. Auch dieser Essig wird durch Digestion bereitet. Die Pharmakopoe sagt: Usus est externus, pro odoramentis et epithomatibus ad pulsus. Reficit atque spirituosis longe praefendum est.

Um nun wieder zur Bereitung des aromatischen Essigs der Pharmacopoea Germanica zurückzukehren, so ist ersichtlich, dass sich dieselbe von den bisher üblichen Bereitungsweisen wesentlich unterscheidet, denn die Pharmakopoe lässt, vom Weglassen des Kampfers abgesehen, nicht mehr aromatische Pflanzentheile mit Essig digeriren, sondern einige ätherische Oele nebst Zimmttinktur und aromatischer Tinktur mit verdünnter Essigsäure und Wassermischen. Aehnliche Mischungen anstatt des alten Gewürzessigs enthalten auch mehrere andere neue Pharmakopöen, so diejenigen für Russland, Schweden und Norwegen. Die neue Bereitungsart muss entschieden für einen Fortschritt erklärt werden, denn sie ist einfacher als die frühere und das darnach gefertigte Präparat entspricht ganz den Anforderungen der heutigen Medicin. Diese verlangt nämlich vom aromatischen Essig, dass er angenehm, aromatisch sauer rieche und dass er, wenn zu Einreibungen, Waschungen oder Bähungen angewendet, die reizende Wirkung des Essigs in Vereinigung mit derjenigen der darin aufgelösten ätherischen Oele ausübe. Um Vieles reizender als der Essig dürfte übrigens der aromatische Essig kaum auf die Haut wirken, denn wenn auch der Hautreiz auf der einen Seite durch die ätherischen Oele erhöht wird, so wird er doch auf der anderen Seite durch einen verminderten Gehalt an Essigsäure geschwächt. Der gewöhnliche Essig enthält nämlich gegen 6 Proc. Essigsäure; zur Bereitung von 1360 Theilen aromatischen Essigs sind 200 Theile verdünnter Essigsäure mit 30 Proc. Essigsäuregehalt vorgeschrieben, so dass also in dieser Mischung nicht einmal ganz  $4\frac{1}{2}$  Proc. Essigsäurehydrat enthalten sind. Die reizende Wirkung der im aromatischen Essig vorhandenen ätherischen Oele rührt wohl zum Theil von der den Sauerstoff der Luft anziehenden und ozonisirenden Eigenschaft her, die namentlich die dabei befindlichen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des Terpenthinöles (Wachholderöl, Citronenöl, Thymen etc.) besitzen. Manche sind geneigt, einigen dieser Oele auch wirkliche antiseptische Eigenschaften zuzuschreiben

und diese auf den aromatischen Essig überzutragen. Dem im Thymianöle aufgelösten Stearopten (Thymol) wird eine solche Wirkung ganz besonders zuerkannt, wesshalb es in Frankreich schon vor einigen Jahren als ein vortreffliches Ersatzmittel der Carbolsäure angerühmt wurde. Hierüber fehlt es übrigens an bestimmten Erfahrungen, welche die fäulniswidrigen sowie die Contagien und Miasmen zerstörenden Wirkungen der Bestandtheile des aromatischen Essigs ausser Zweifel setzten. Es herrscht in diesem Punkte wie noch in gar vielen anderen der Arzneimittel-Wirkungen mehr Glaube als Wissen. Meine Meinung ist, dass der aromatische Essig als Riech- und Räucherungsmittel sowie zu Waschungen öfter als bisher angewendet zu werden verdient, dass man ihm aber als Antisepticum und Antimiasmaticum nicht zu viel zutrauen soll. Wer einen fäulniswidrig und desinficirend wirkenden Essig haben will, der greife lieber gleich nach dem Holzessig oder nach einer Auflösung von Carbolsäure in Essig; aber gegen einen schon in Aussicht gestellt gewesenen Zusatz von Carbolsäure zum Acetum aromaticum, um dessen antiseptische Wirkung zu erhöhen, würde ich protestiren, weil durch solchen Zusatz eine der wesentlichen Eigenschaften des Präparates, nämlich die angenehm zu riechen, gar zu sehr Einbusse erleiden würde.

Ist die von der Pharmakopoe gegebene Vorschrift zur Bereitung des aromatischen Essigs keiner Verbesserung fähig? Die Beantwortung dieser Frage drängt sich mir auf durch einen von Herrn Prof. Th. Husemann in Göttingen im Oktoberheft des Jahrganges 1872, S. 193 des neuen Jahrbuches für Pharmacie veröffentlichten Aufsatz „Das Acetum aromaticum der Pharmacopoea Germanica“. Herr Professor Husemann unterwirft darin die Vorschrift unserer Pharmakopoe einer vergleichenden Prüfung mit den Vorschriften der anderen europäischen Pharmakopöen und er kommt dann zu dem Schlusse, dass das nach Vorschrift unserer Pharmakopoe dargestellte Präparat unzweckmässig ist, weil es sich nicht ohne Zersetzung hält, weil die Forderung der Pharmakopoe, dass der aromatische Essig klar sei, sich durch die gegebene Vorschrift gar nicht erzielen lässt, indem das Präparat, wenn auch unmittelbar nach dem Filtriren klar, doch nach wenigen Tagen Stehen trübe wird und sedimentirt, welcher Vorgang sich nach abermaligem Filtriren auf's Neue wiederholt. Den Grund dafür findet Husemann in den von der Pharmakopoe wieder aus dem Schattenreiche emporgerufenen, Tannin und Farbstoff enthaltenden aromatischen Tinkturen.

Durch diese Angaben fand ich mich veranlasst, über die Qualität des neuen aromatischen Essigs bei bewährten Prak-

tikern nähere Erkundigungen einzuziehen. Hr. Apotheker Dr. Schacht in Berlin, eines der thätigsten Mitglieder der Pharmakopoe-Bearbeitungscommission, schreibt mir hierüber: „Husemanns Tadel ist leider ein vollständig gerechtfertigter. Ich habe das Acetum aromaticum schon mehrmals anfertigen lassen und kann nur sagen, dass es sich nicht klar hält und nach jeder Filtration wieder sedimentirt.“ Ich fand dies vollkommen bestätigt bei der Besichtigung des aromatischen Essigs, der in der Münchener k. Hofapotheke genau nach Vorschrift der Pharmacopoea Germanica bereitet worden und namentlich erst filtrirt worden war, nachdem das Gemisch drei Tage lang an einem kalten Orte stehen geblieben war. Das Präparat war rothbraun und liess in Beziehung auf den angenehmen aromatisch sauren Geruch nichts zu wünschen übrig, auch erschien es klar, aber auf dem Boden des Standgefässes war ein feinflockiger Niederschlag abgelagert, welcher die Flüssigkeit beim Schütteln ziemlich stark trübte. Diese Eigenschaft, nach dem Filtriren wieder etwas auszuscheiden und ein Sediment zu bilden, ist also ein nicht zu läugnender Fehler des nach der Vorschrift der Pharmakopoe dargestellten Präparates, welcher auch den gewissenhaftesten Apotheker einem streng nach dem Buchstaben der Vorschrift gehenden Visitator gegenüber in nicht geringe Verlegenheit bringen kann. So wie die Sache steht, bleibt ihm nichts anderes übrig, als den Visitator auf diesen Umstand aufmerksam zu machen und das Präparat, wenn sich darin wieder ein Bodensatz gebildet hat, abermals zu filtriren. Es wird wohl einmal ein Zeitpunkt eintreten, in welchem die offenbar von den harzigen Bestandtheilen der aromatischen Tinkturen herrührenden Ausscheidungen ein Ende nehmen werden. Inzwischen aber haben sich die zur Bearbeitung einer neuen Auflage unserer Pharmakopoe berufenen HH. Apotheker die Aufgabe zu stellen, wie, ohne an der gegebenen Vorschrift zu sehr zu ändern, der gerügte Fehler verbessert werden könne. Da die vorgeschriebenen Tinkturen zur Wirkung des Mittels nichts wesentliches beitragen, so wird es wohl am besten sein, sie in Zukunft wegzulassen, was auch andere neue Pharmakopöen, nämlich zuerst die Pharmacopoea Suecica von 1869, dann die Ph. Norvegica von 1870 und die Ph. Russica von 1870 gethan haben. Die Herren Aerzte aber lade ich ein, den wohlriechenden aromatischen Essig, gleichviel ob klar oder trüblich, öfter als bisher anstatt des gewöhnlichen Essigs zu Waschungen gebrauchen zu lassen.

**Acetum Colchici. Zeitlosenessig.**

S. Bd. I, S. 1.

Die von der Pharmakopoe gegebene Vorschrift zur Darstellung dieses Präparates ist so leicht auszuführen, dass sie kaum einer Erläuterung bedarf. Es ist nur darauf zu sehen, dass der Zeitlosensame gehörig zerstoßen werde, was bei seiner grossen Härte eine etwas schwierige Arbeit ist, wesshalb man vorgeschlagen hat, ihn in einer eng gestellten Kaffeemühle zu zermahlen. Zweckmässig ist es, dass 9 Theilen des Essigs, womit der Same digerirt werden muss, 1 Gewichtstheil Weingeist zugesetzt werden soll, wodurch das Präparat an Haltbarkeit gewinnt. Aber eine andere Frage ist die, ob denn die Wahl des reinen Essigs, d. h. einer Mischung von verdünnter Essigsäure und Wasser, anstatt des gewöhnlichen Essigs zur Bereitung des Zeitlosenessigs geboten erscheine? Bei der grossen Reinheit des käuflichen Branntweinessigs, der fast farblos ist und ausser Spuren von Acetal kaum etwas Fremdartiges enthält, und bei der vorgeschriebenen Stärke desselben, muss ich diese Frage entschieden verneinen und behaupten, dass man mit Anwendung von tadellosem Branntweinessig den Zeitlosenessig und die übrigen medicinischen Essige ebenso wirksam und haltbar darstellen könne wie mit dem sogenannten reinen Essig. Etwas anderes wäre es, wenn man nur die Wahl hätte zwischen einem aus einer gegohrenen Flüssigkeit erhaltenen Essig und dem reinen Essig der Pharmakopoe; in diesem Falle müsste letzterem unbedingt der Vorzug eingeräumt werden.

Die vorgeschriebene achttägige Digestion wird am besten bei der zur Tinkturbereitung vorgeschriebenen Temperatur von 35 bis 40° C. in einem mit befeuchtetem Pergamentpapier verschlossenen Setzkolben vollzogen. Um der sich ausdehnenden Luft den Ausgang zu gestatten, werde das Pergamentpapier mit einer Nadel ein oder ein paarmal durchstochen. Da jetzt das Pergamentpapier billig zu haben ist, so soll man sich denselben von nun an zu derartigem Verschlusse immer anstatt der zu Fäulniss geneigten thierischen Blase bedienen, womit die Pharmakopoe die Gefässe, worin die Tinkturen angesetzt werden, verschliessen lässt.

Die Essigsäure ist auch in der hier vorgeschriebenen Verdünnung ein gutes Auflösungsmittel für den wirksamen Bestandtheil des Zeitlosensamens, man kann also sicher sein, dass

in 10 Theilen Zeitlosenessig alles Colchicin von 1 Theile dieses Samens enthalten ist. Indessen wird der Zeitlosenessig direkt kaum angewendet, sondern nur in Vermischung mit Honig als Oxy mel Colchici. Aber auch in dieser Mischung pflegen ihn unsere Aerzte nur selten zu verordnen, und in der That genügen Tinctura Colchici und Vinum Colchici den Anforderungen, welche sowohl hinsichtlich der Form als auch hinsichtlich der Wirksamkeit an ein Zeitlosenpräparat gestellt werden, so sehr, dass daneben ein essigsaurer Auszug des Zeitlosensamens kein besonderes Bedürfniss ist. Ueber die Wirkungsweise des in allen diesen Auszügen vorhandenen Colchicins wird bei Semen Colchici die Rede sein.

### Acetum Digitalis. Fingerhuteßsig.

S. Bd. I, S. 2.

Die Bereitung auch dieses Präparates ist so einfach, dass man dervon der Pharmakopoe hiezu gegebenen Vorschrift kaum etwas hinzuzufügen braucht. Wir wissen, dass die Essigsäure selbst im verdünnten Zustande ein gutes Auflösungsmittel für das Digitalin ist und es lässt sich wohl behaupten, dass 1 Theil zerschnittenen Fingerhutkrautes alles Wirksame an ein Gemisch von 9 Theilen reinen Essig und 1 Theile Weingeist vollkommen abgibt. Hiezu reicht die Maceration bei einer Temperatur von 15 bis 20° C. aus, welche Operation in einer verkorkten Flasche vorgenommen werden kann. Der vorgeschriebene Zusatz von Weingeist zum Essig vermehrt die Haltbarkeit auch dieses medicinischen Essigs, zu dessen Bereitung übrigens ohne den geringsten Nachtheil für das Präparat anstatt einer Mischung von Essigsäure und Wasser ebensogut Branntweinessig von gleicher Stärke aus dem bei dem vorausgehenden Artikel angegebenen Grunde genommen werden könnte.

10 Theile Fingerhutessig enthalten der gegebenen Vorschrift zufolge das Wirksame von 1 Theil Fingerhutkraut. Das frühere Verhältniss des letzteren zum Essig war gewöhnlich wie 1 : 8, somit ist das jetzige Präparat etwas schwächer; es hat aber gleiche Stärke mit der Tinctura Digitalis aetherea und kann desshalb zum innerlichen Gebrauche in derselben Dosis wie diese verordnet werden. Indessen wird es meines Wissens in der Regel innerlich nicht angewendet, wesshalb dafür auch keine Maximalgabe in die Tabelle A der Pharmakopoe eingesetzt wurde. Hingegen wird der Finger-

hutessig bisweilen zum äusserlichen Gebrauche verschrieben. v. Schroff bezeichnet ihn in seinem vortrefflichen Lehrbuche der Pharmakologie (2. Auflage, S. 584) als ein zweckmässiges Einreibungsmittel, nach dessen Anwendung er in einem Falle von zurückgetretenem Scharlach und entstandener Bright'scher Krankheit den soporösen, durch zwei Tage bestandenen Zustand weichen sah

### Acetum purum. Reiner Essig.

S. Bd. I, S. 2.

Dieses Präparat, welches zur Erinnerung an den früher durch Destillation gereinigten gewöhnlichen Essig synonym auch Acetum destillatum genannt wird, lässt die Pharmakopoe einfach durch Vermischen von 1 Theil verdünnter Essigsäure und 4 Theilen destillirten Wassers darstellen. Da die verdünnte Essigsäure 30 Proc. Essigsäurehydrat enthalten soll und da die gleiche Menge des letzteren nach Vermischung der verdünnten Essigsäure mit der vierfachen Menge Wasser in 500 Theilen des reinen Essigs vorhanden ist, so enthält diese Mischung  $\frac{3}{5} = 6$  Procent Essigsäurehydrat, was denn die Pharmakopoe auch ausdrücklich vorschreibt. Allein andererseits sagt sie, dass 20 Theile davon zur Sättigung eines Theiles wasserfreien kohlen-sauren Natrons hinreichen. Es wurde schon bei dem Commentar des Artikels Acetum hervorgehoben, dass ein Essig, wovon 20 Theile von 1 Theile wasserfreien kohlen-sauren Natrons neutralisirt werden, nicht 6, sondern nur 5,66 Proc. Essigsäure enthält und dass ein Essig mit vollen 6 Proc. Säuregehalt für 20 Theile 1,06 Th. wasserfreien kohlen-sauren Natrons zur vollkommenen Sättigung in Anspruch nimmt, oder dass, was dasselbe ist, 1 Th. wasserfreien kohlen-sauren Natrons schon von weniger als 19 Theilen (18,86..) eines Essigs mit 6 Proc. Säuregehalt neutralisirt wird. Der hier bestehende Widerspruch zwischen dem verlangten Säuregehalt und dem Sättigungsvermögen des Essigs wäre gehoben, wenn die Pharmakopoe sagte: 100 Theile des Essigs sollen 6 Theile Essigsäure enthalten, so dass beinahe 20 Theile zur Sättigung eines Theiles wasserfreien kohlen-sauren Natrons hinreichen, oder auch so, dass 20 Theile zur Sättigung von nahe zu 1 Theile wasserfreier Soda hinreichend sind. Was übrigens die Gehalts- und auch die sonstige Prüfung des reinen Essigs

betrifft, so kann sie ganz auf die bei dem Artikel *Acetum* beschriebene Weise aufgenommen werden.

Der reine Essig wird lediglich nur zur Bereitung der wenigen von der Pharmakopoe. noch aufgenommenen medicinischen Essige verwendet. In früheren Zeiten, in welchen man keinen anderen Essig haben konnte als einen aus gegohrenen Pflanzensäften oder Pflanzenauszügen entstandenen, mehr oder weniger braungefärbten und ausser Essigsäure noch einige Procent Salze und andere fixe Stoffe enthaltenden, wäre die Benützung einer Mischung von Essigsäure und Wasser von der Stärke des Essigs zu dem bezeichneten Zwecke ganz angezeigt gewesen, aber gegenwärtig, wo der gleiche Zweck durch den Branntweinessig, vorausgesetzt dass er die von der Pharmakopoe vorgeschriebene Qualität hat, ebenso gut erreicht werden kann, ist fürwahr die *Acetum purum* genannte Mischung kein nothwendiges Präparat. Die Pharmakopoe verlangt vom gewöhnlichen Essig, dass er eine klare, farblose oder ein wenig gelbliche Flüssigkeit von rein saurem Geruche und Geschmache sei und 6 oder nahezu 6 Procent Essigsäure enthalte. Die Charakteristik von reinem Essig lautet: er sei klar, farblos, von rein saurem Geschmache und Geruche und enthalte 6 Procent Essigsäure. Schon aus dieser Vergleichung muss man schliessen, dass käuflicher Branntweinessig fast ebenso rein und stark sein kann wie die Mischung von Essigsäure und Wasser, und in der That ist in jener Waare, wenn sie keine Zusätze erhalten hat, ausser Spuren des keineswegs unangenehm riechenden Acetals von fremden Stoffen nichts enthalten als eine ganz unbedeutende, kaum 0,2 Proc. betragende Menge fixer Stoffe, wodurch die Anwendung des Branntweinessigs zur Bereitung medicinischer Essige gewiss nicht beeinträchtigt wird.

Der reine Essig hat auf den menschlichen Körper keine andere Wirkung als guter Branntweinessig von gleicher Stärke, wesshalb dieser zu Heilzwecken ebenso gut benützt werden kann als jener. Für die innerliche Anwendung als durstlöschendes und unter Umständen die Verdauung beförderndes Mittel ist anstatt des blossen Essigs diejenige der als Himbeeressig aufgenommenen Mischung von Essig mit Himbeersyrup des Wohlgeschmackes wegen besonders zu empfehlen; aber auch der Gebrauch der verdünnten Essigsäure in der Form von *Oxymel simplex* ist hier angezeigt. Um die Wirkungen des Essigs sowohl bei innerlicher als auch bei äusserlicher Anwendung und um insbesondere die schädlichen Wirkungen bei Missbrauch desselben gehörig zu verstehen, muss man sich an die Eigenschaften der Essigsäure erinnern, die thierischen Gewebe aufzulockern und sammt anderen in

Wasser unlöslichen Stoffen aufzulösen. So sehr auch die Essigsäure im Essig mit Wasser verdünnt ist, so hat sie diese Eigenschaft damit doch nicht ganz verloren, denn auch der Essig übt noch, wenn auch in einem geringeren Grade, die verflüssigende Wirkung der Essigsäure auf einige Bestandtheile des Körpers in unverkennbarer Weise aus.

### Acetum pyrolignosum crudum. *Roher Holzessig.*

S. Bd. I, S. 2.

Der Holzessig wird häufig auch *Acidum pyrolignosum* und *Holzsäure* genannt, welche Synonymen daher den obigen Hauptnamen beigelegt sein sollten.

Die Pharmakopoe verlangt, dass 20 Theile davon hinreichen sollen, um 1 Theil wasserfreien kohlen-sauren Natrons vollkommen zu sättigen; demnach muss der rohe Holzessig denselben Gehalt an Säure zeigen wie der Essig: er muss wie dieser wenigstens 5,66 oder nahezu 6 Procent Essigsäurehydrat enthalten. Diese Gehaltsprüfung lässt sich am besten auf die bei dem Artikel *Acetum* genau beschriebene Weise ausführen.

Dieses brenzliche, wässerig-saure Produkt der trockenen Destillation des Holzes wird von einigen Aerzten noch immer gern als ein vorzügliches Antisepticum, welches die Wirkungen der Essigsäure mit derjenigen des Kreosotes und anderer Theerstoffe zweckmässig vereinigt, zum äusserlichen Gebrauche verordnet.

Der Holzessig war für die Chemiker gleichsam eine Fundgrube, worin sie eine Menge von Kohlenstoffverbindungen erkannten, welche ebenso wichtig für die Wissenschaft wie für die Industrie sind. Ausser Essigsäure hat man darin einige andere Säuren von der Reihe der flüchtigeren Fettsäuren in geringer Menge wahrgenommen, darunter namentlich Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure. Sättiget man den Holzessig mit kohlen-saurem Natron, oder, wie diess im Grossen zur Gewinnung der darin enthaltenen Essigsäure im gereinigten Zustande geschieht, mit Kalkhydrat und unterwirft man die neutralisirte Flüssigkeit in einer Destillirblase der Destillation, so gehen nebst Wasser anfangs hauptsächlich Holzgeist und damit in geringerer Menge noch einige andere brennbare flüssige Stoffe über, worunter Aceton, Aldehyd, Mesityloxyd und essigsäures Methyloxyd. Auch Ammoniak und diesem ähnliche Verbindungen hat man in diesem Destil-

lat angetroffen. Holzgeist und die anderen so eben genannten brennbaren Flüssigkeiten gehen auch bei der Destillation des nicht neutralisirten Holzessigs und zwar als die flüchtigeren Bestandtheile gleich anfangs über. Dieses Verhalten wird schon ziemlich lange zur Gewinnung des Holzgeistes im Grossen benützt, welcher wie der Weingeist zum Brennen und als Auflösungsmittel angewendet werden kann und besonders in England, wo bei der hohen Besteuerung des Weingeistes die technische Verwendung des letzteren sehr erschwert ist, vielfach gebraucht wird.

Ueber die chemische Natur des Holzgeistes hat uns zuerst jene musterhafte Untersuchung Aufklärung verschafft, welche Dumas in Vereinigung mit Péligot hierüber unternommen und deren Resultat er im Jahre 1834 zuerst zur Kenntniss der Pariser Akademie gebracht hat. \*) Die genannten Chemiker haben an dem reinen Holzgeist das erste Analogon des Weinalkohols erkannt, indem sie durch genaue Versuche bewiesen, dass durch die Einwirkung verschiedener Agentien darauf Produkte erhalten werden können (Methylen, Methyläther und dessen Verbindungen etc.), welche sich ganz ähnlich den aus dem Weingeist gewonnenen verhalten. Sie nannten den neuen Alkohol, der seitdem zum Anfangsglied einer Reihe zahlreicher homologer Verbindungen geworden ist, Methylalkohol und den daraus erhaltenen Kohlenwasserstoff Methylen von  $\mu\epsilon\sigma\nu$ , Wein und  $\omicron\lambda\eta$ , Holz, also Wein oder geistige Flüssigkeit des Holzes. Dumas und Péligot geben in ihrer denkwürdigen Abhandlung auch eine geschichtliche Notiz über den Holzgeist, welcher zu entnehmen ist, dass man die Entdeckung dieser zuerst mit dem Namen Pyroholzäther bezeichneten brennbaren Flüssigkeit Hrn. Philips Taylor verdanke, welcher sie zuerst im Jahre 1812 beobachtete, aber seine Entdeckung erst 1822 und zwar blos beiläufig in einem an die Redaction des Philosophical-Journal gerichteten Briefe bekannt machte. Taylor erkannte ganz richtig, dass der Holzgeist, obwohl dem Alkohol in vieler Hinsicht gleichend, dennoch durch wesentliche Eigenschaften von ihm verschieden sei.

Was die im Holzessig aufgelösten Bestandtheile des Theeres betrifft, von welchen auch etwas bei der Destillation des rohen Produktes mit dem Holzgeist übergeht (Benzol, Toluol etc.), so wird das Nöthige hierüber bei den Artikeln Kreosotum und Pix liquida gesagt werden. Von diesen Bestandtheilen ist es vornehmlich das sogenannte Brandharz, welches den Holzessig bräunlich färbt und sich theilweise am Boden und

\*) Die ausführliche Abhandlung hierüber s. Annales de chim et de phys. 58, 5 u. Liebigs Annalen 15, 1.

an den Seitenwänden der Standgefässe mit brauner Farbe abgelagert.

Der Holzessig wird in der Technik u. a. auch zur Bereitung einer in den Zeugdruckereien häufig angewandten Eisenbeize (holzsaures Eisen) benützt. Man hat oft die Frage aufgeworfen, warum zu diesem Zwecke der Holzessig nicht durch gewöhnlichen Essig oder durch Essigsäure ersetzt werden könne. Eine von Pettenkoffer \*) im Jahre 1853 gemachte Beobachtung hat diese Frage am gründlichsten beantwortet. Er fand, dass der etwas eisenhaltige Holzessig aus dem Condensationsapparate der Holzleuchtgasanstalten an der Luft eine grüne Farbe annahm, die durch Zusatz eines Eisenoxydsalzes noch erhöht wurde. Als man von diesem eisenhaltigen Holzessig einige Tropfen in 1 bis 2 Quart eines kalkhaltigen Brunnenwassers goss, welches so viel kohlen-sauren Kalk enthielt, dass die freie Essigsäure davon neutralisirt wurde, so färbte sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten blau, welche Farbe sich auf Zusatz von Ammoniak in violettroth umwandelte. Der mit etwas Eisenoxydsalz versetzte Holzessig gab mit Ammoniak eine tief violettrothe Flüssigkeit. Hrn. August Pauli, Pettenkoffers Assistent, ist es dann gelungen, den diese Erscheinungen bewirkenden Körper aus dem Holzessig zu isoliren. Derselbe zeigte mit der Pyrogallussäure so grosse Aehnlichkeit, dass man anfangs geneigt war, ihn für Pyrogallussäure zu halten. Allein eine später von Max Buchner\*\*), einem jungen österreichischen Chemiker, in Pettenkoffers Laboratorium unternommene genauere Untersuchung dieses sublimirbaren Körpers bewies dessen Identität mit dem Pyrocatechin (Oxyphensäure). Seine Menge im rohen Holzessig schwankt zwischen 0,1 und 0,2 Procent; seine Gegenwart in genannter Eisenbeize ist zur Erzeugung gewisser Farbnuancen nothwendig.

Unter dem Namen *Oleum Tamarisci* kommt im Arzneiwaarenhandel ein Produkt vor, welches ganz den Charakter des Holzessigs besitzt und durch trockene Destillation des im südlichen Frankreich wachsenden Tamariskenstrauches, *Tamaric gallica* L., gewonnen werden soll. Die Landleute gebrauchen es als Mittel bei Viehkrankheiten. Es wird gewöhnlich aus der Provence über Marseille bezogen. Eine aus Tyrol in Bayern eingeführte gleichnamige Waare, die sich bei einer von mir vorgenommenen Prüfung ebenfalls wie Holzessig verhielt, soll aber den von der Zollbehörde gemachten Er-

---

\*) Buchners neues Repertorium, 2, 312 und Liebigs Annalen, 87, 256.

\*\*) Liebigs Annalen, 96, 186.

hebungen zufolge nicht aus der Tamariske, sondern aus der Haselnusstaude durch trockene Destillation gewonnen werden, was übrigens ganz gleichgültig ist.

### Acetum pyrolignosum rectificatum. Rectificirter Holzeßig.

S. Bd. I, S. 2.

Wenn die Aufnahme dieses Mittels in die Pharmakopoe nicht besonders gewünscht worden wäre, so würde sie sicherlich nicht erfolgt sein, denn von den meisten Aerzten wird es gar nicht angewendet und demnach für überflüssig gehalten. Zum innerlichen Gebrauche wird der Holzeßig überhaupt kaum benützt und für die äusserliche Anwendung reicht der rohe Holzeßig vollkommen hin, ja er wirkt sogar kräftiger als der rectificirte.

Die Pharmakopoe lässt vom rohen Holzeßig in einer gläsernen Retorte acht Zehntel abdestilliren, ein Fünftel davon soll also als Rückstand bleiben. Daraus ergibt sich schon, dass das Destillat nicht so reich an Essigsäure ist als der rohe Holzeßig; dasselbe wird kaum mehr als 5 Procent Essigsäurehydrat enthalten, weil ein guter Theil der minder flüchtigen Säure im Rückstande bleibt, während der rectificirte Holzeßig reicher an Holzgeist und an den übrigen unter 100° C. siedenden Bestandtheilen ist als das rohe Produkt. Das Kreosot und die anderen im rohen Holzeßig aufgelösten Theerbestandtheile bleiben auch grösstentheils in der Retorte zurück, wesshalb dem durch Rectification gereinigten Produkt die antiseptischen Eigenschaften nicht in dem Grade zukommen können als wie dem rohen.

Der rectificirte Holzeßig färbt sich, wenn er auch anfangs farblos oder fast farblos ist, mit der Zeit doch bräunlich und zuletzt, ähnlich dem rohen Holzeßig, ziemlich dunkelbraun, wenn die Luft davon nicht völlig abgeschlossen ist, was von der höheren Oxydation eines der darin vorhandenen Theerbestandtheile herrührt. Um dies so viel als möglich zu vermeiden, bewahre man ihn in kleinen, damit fast ganz gefüllten und luftdicht verschlossenen Gläsern an einem dunklen Orte auf.

Da der rectificirte Holzeßig nach dem oben Gesagten bei einem geringeren Gehalt an Essigsäure und Kreosot etc. mehr Holzgeist enthält als der rohe, so können bei seiner Anwendung die Wirkungen des Methylalkohols oder Holzgeistes nicht ausser Betracht gelassen werden. Bei der grossen chemischen Ana-

logie des Methylalkohols und des gewöhnlichen Alkohols konnte auch eine grosse Aehnlichkeit in Beziehung auf die Wirkung auf den Körper vorausgesetzt werden, was denn auch durch die Versuche, welche Schlossberger\*) im Jahre 1850 gemeinschaftlich mit Griesinger über die physiologischen Wirkungen des Methyl- und Amylalkohols an Hunden, Katzen und Kaninchen angestellt hat, vollkommen bestätigt wurde.

### Acetum Rubi Idae. Himbeeressig.

S. Bd. I, S. 3.

Der Himbeeressig wurde früher so bereitet, dass man die Himbeeren mit Essig maceriren liess. Später wurde diese noch in der 6. Auflage der Pharmacopoea borussica enthaltene Bereitungsweise von den Verfassern der 7. Auflage derselben Pharmacopoe dahin abgeändert, dass man die zerquetschten Himbeeren gähren liess und dann den ausgepressten Saft mit der dreifachen Menge Essig vermischte. Die Pharmacopoea Germanica hat aber die von der Pharmacopoea Germaniae gegebene und jener der württembergischen Pharmacopoe nachgeahmte ganz zweckmässige Vorschrift aufgenommen, nach welcher man das Präparat gar nicht aufzubewahren, sondern erst unmittelbar vor der Abgabe durch Vermischen von 1 Theil Himbeersyrup und 2 Theilen reinen Essigs darzustellen braucht.

„Nonnisi ad dispensationem paratur“, sagt die Pharmacopoe hier und bei allen anderen zusammengesetzten Arzneimitteln, welche nicht vorrätzig gehalten, sondern erst unmittelbar vor der Abgabe bereitet werden sollen. Aber wörtlich übersetzt heisst es: es werde nur zur Abgabe (Dispensation) bereitet. Diess ist aber der Zweck der Darstellung aller pharmaceutischen Zubereitungen, also auch derjenigen, welche man vorrätzig hält und nicht *ex tempore* bereitet, dass man sie in den Apotheken an das Arznei bedürftige Publikum verabreicht und auf ärztliche Verordnung dispensirt; der Apotheker würde sich bedanken, wenn man ihm zumuthete, Arzneimittel zu bereiten, welche nicht verabreicht werden, oder mit andern Worten, welche er nicht absetzen und zu Geld machen kann.

Der Himbeeressig muss eine lebhaft rothe Farbe und einen

---

\*) Liebigs Annalen 73, 212.

angenehmen süß-sauren Geschmack haben, auch muss er mit dem Aroma der Himbeeren versehen sein. Mit Wasser verdünnt bildet er ein wohlschmeckendes, durstlöschendes Getränk, welches in der Praxis der Wohlhabenden in allen den Fällen angewendet zu werden verdient, in welchen der Arzt den Gebrauch des Essigs als kühlendes und durststillendes Mittel für angezeigt hält. In Frankreich ist der mit Zucker versetzte Himbeeressig unter dem Namen *Sirap de Vinaigre framboisé* schon lange ein sehr beliebtes Mittel zu dem benannten Zwecke. Zu seiner Zusammensetzung könnte man anstatt des reinen Essigs der Pharmakopoe ebenso gut farblosen oder wenig gefärbten Branntweinessig von gleicher Stärke nehmen lassen.

### Acetum Scillae s. scilliticum. Meerzwiebeleffig.

S. Bd. I, S. 3.

Die Pharmakopoe lässt den Meerzwiebeleffig durch dreitägige Maceration von 1 Theil klein zerschnittener getrockneter Meerzwiebel in einer Mischung von 9 Theilen reinen Essigs und 1 Theile Weingeist bereiten. Der schon von der bayerischen Pharmakopoe vorgeschriebene Zusatz von Weingeist zum Essig ist ganz zweckmässig, denn der Weingeist vermehrt die Haltbarkeit des Präparates, ohne seine Wirksamkeit auch nur im mindesten zu beeinträchtigen, und dann bewirkt er, dass der Essig weniger Schleim aus der Meerzwiebel auszieht, wodurch das Präparat klarer dargestellt werden kann. Dreitägige Maceration bei gewöhnlicher Temperatur genügt vollständig, um alles Wirksame aus der Meerzwiebel auszuziehen; würde man hiezu Digestionswärme anwenden, so könnte zu viel Schleim ausgezogen werden, wodurch das Filtriren nicht von statten ginge. Um zu verhindern, dass der Essig zu schleimig werde, vermeide man auch zu starkes Auspressen des Macerirten; gelindes Ausdrücken des Colatoriums mit den Händen ist genügend und selbst dann lässt sich die Colatur nur schwierig filtriren, wenn man hiezu nicht ein Filtrum von lockerem Gefüge nimmt. Auch dieses Präparat würde an Güte so wenig wie die übrigen *Aceta medicata* etwas verlieren, wenn zu seiner Bereitung anstatt des reinen Essigs der Pharmakopoe ein tadelloser Branntweinessig von der nämlichen Stärke genommen werden dürfte.

Die Pharmakopoe verlangt, dass der Meerzwiebeleffig eine klare gelbliche Flüssigkeit sei, was hier ausdrücklich zu be-

merken ist, weil diese Forderung im verdeutschten Texte des ersten Bandes dieses Commentars aus Versehen weggelassen wurde.

Der Meerzwiebeleessig dient zur Bereitung des *Oxymel Scillae*. Allein wird er schon wegen seines widerlichen Geschmacks kaum angewendet. Aber auch als Sauerhonig wird er bei weitem nicht mehr so häufig verschrieben wie früher, weil die Aerzte der neuen Schule den therapeutischen Werth der Meerzwiebel und ihrer Präparate nicht so hoch anschlagen wie ihre Vorgänger. Jedoch hierüber wird bei dem Artikel *Bulbus Scillae* das Nähere gesagt werden.

## Acidum aceticum. Essigsäure.

### *Acetum glaciale.*

8. Bd. I, S. 3.

Die reine Essigsäure, sowohl die concentrirte oder der sogenannte Radicalessig, als auch die verdünnte, wurden früher durch Destillation des Bleizuckers, entweder des entwässerten oder des krystallisirten, mit Schwefelsäure dargestellt. Es muss als ein wahrer Fortschritt in der chemischen Praxis bezeichnet werden, dass man jetzt zu diesem Zwecke nicht mehr essigsäures Blei, sondern dafür das billige essigsäure Natron nehmen lässt. Das Mischungsgewicht des Natriums ist bekanntlich bloss 23, während dasjenige des Bleies 103,5, mithin gerade  $4\frac{1}{2}$  grösser ist als das des Natriums. Aus diesem Grunde ist auch das Mischungsgewicht des essigsäuren Bleies ohne Krystallwasser (142,15) bedeutend grösser als dasjenige des wasserfreien essigsäuren Natrons (82); dieses verhält sich zu jenem wie 1 : 1,737. Um also die gleiche Menge Essigsäure zu gewinnen, müsste man viel mehr essigsäures Blei als essigsäures Natron nehmen; man müsste für 1 Pfund des letzteren fast  $1\frac{3}{4}$  Pfund des letztern, beide als wasserfrei angenommen, verwenden. Dazu kommt noch, dass sich bei der Zersetzung des Bleizuckers mit Schwefelsäure unlösliches schwefelsäures Blei bildet, welches als eine schwere Masse zurückbleibt, die sich mit Wasser nur sehr schwierig aufweichen lässt und aus der Retorte, ohne diese zu zerschlagen, kaum entfernt werden kann, während das aus essigsäurem Natron entstandene schwefelsäure Natron ein in Wasser leicht lösliches und folglich aus der Retorte oder dem Destillirkolben sehr leicht zu entfernendes Salz ist. Es denkt also jetzt kein

Chemiker mehr daran, zur Darstellung der Essigsäure Bleizucker zu verwenden.

Damit die Darstellung des Eisessigs aus dem essigsäuren Natron gut gelinge, sind die vollkommene Entwässerung dieses Salzes und die Anwendung einer sehr concentrirten Schwefelsäure, sowie ein vollkommen trockener Destillationsapparat unerlässliche Bedingungen. 1 Mischungsgewicht krystallisirten essigsäuren Natrons (136) enthält 6 Mg. Krystallwasser (54) und gibt mithin 82 Theile oder 1 Mg. entwässertes Salz. Es ist durch genaue Versuche, von welchen bei dem Artikel *Acidum aceticum dilutum* die Rede sein wird, wohl erwiesen, dass 1 Mg. essigsäures Natron durch 1 Mg. Schwefelsäurehydrat (49) vollkommen zersetzt werden könne unter Bildung von 1 Mg. Essigsäurehydrat (60) und 1 Mg. neutralen schwefelsauren Kalis. Allein so leicht auch bei den angegebenen Verhältnissen die Zersetzung des krystallisirten essigsäuren Natrons, aus welchem die 3 Mg. Krystallwasser frei werden, von statten geht, so schwierig und ungenügend erfolgt sie bei dem entwässerten Salze; hier reicht 1 Mg. Schwefelsäure zur vollständigen Benetzung und Durchdringung der Salzmasse nicht aus und in Folge der ungleichmässigen Befeuchtung treten bei vermehrter Hitze während der Destillation secundäre Zersetzungen ein, welche das Destillat verunreinigen. Nimmt man hingegen 2 Mg. Schwefelsäurehydrat (98), so kann man der allseitigen Durchdringung sicher sein und diess um so mehr, als das hiebei sich bildende saure schwefelsaure Natron schon bei mässiger Hitze schmilzt, so dass der Retorteninhalte zuletzt eine vollkommen flüssige Masse darstellt, aus welcher die letzten Theile der freigemachten Essigsäure ohne Ueberhitzung und weitere Zersetzung leicht ausgetrieben werden können. Nun hat aber Mohr durch Versuche, welche von ihm in der 2. Auflage seines Commentars zur 6. Auflage der *Pharmacopoea borussica*, I, 25 beschrieben wurden und deren Resultat ich vollkommen bestätigen kann, nachgewiesen, dass derselbe Zweck erreicht wird, wenn man zur Zersetzung von 1 Mg. wasserfreien essigsäuren Natrons anstatt 2 Mg. nur 1½ Mg. Schwefelsäure (73,5) nimmt. Hiebei bildet sich anderthalbsaures schwefelsaures Natron oder richtiger ein Gemisch von gleichen Mischungsgewichten neutralen und sauren schwefelsauren Natrons und die Menge des letzteren reicht hin, den Retorteninhalte zu einer dünnbreiigen Masse zu machen, worin für eine gleichmässige Benetzung gesorgt ist, so dass davon die Essigsäure ebenso leicht ohne secundäre Zersetzungen abdestillirt werden kann wie von der mit 2 Mg. Schwefelsäure hergestellten Mischung. Nimmt man etwas mehr Schwefelsäure als 1½ Mg. so bildet sich natürlich auch verhältnissmässig mehr

des in der Hitze vollkommen flüssigen sauren schwefelsauren Natrons, wodurch die Operation nur begünstigt wird;  $1\frac{1}{2}$  Mg. Schwefelsäure auf 1 Mg. wasserfreien essigsauen Natrons muss als das Minimum angenommen werden, bei welchem sich die Destillation der concentrirten Essigsäure noch gut ausführen lässt; bei gleichen Theilen von essigsauem Salz und Schwefelsäure geht sie vorzüglich gut vor sich und man erspart noch von den 2 Mg. Schwefelsäure eine nicht unerhebliche Menge, was besonders beim Arbeiten im Grossen von Belang ist. Sollte sich dem Destillat etwas schweflige Säure in Folge einer secundären Zersetzung beimischen, so kann diese leicht daraus mittelst zerriebenen doppelchromsauren Kalis entfernt werden, welches man der zu rectificirenden Säure zusetzt. Aber die von der Pharmacopoea Germaniae verlangte Rectification über wasserfreies essigsaueres Natron ist überflüssig, wenn die Destillation mit einem gehörig reinen, von Chlornatrium freien Salze vorgenommen wird und demnach das Destillat auch frei von Salzsäure ist.

Zufolge dieser Erörterungen kann die Bereitungsweise der concentrirten Essigsäure auf folgende Weise formulirt werden:

Krystallisirtes essigsaueres Natron, *10 Theile*, werde in einem eisernen Kessel unter bisweiligem Umrühren mit einem Spatel so lange erhitzt, bis die zuerst im Krystallwasser geschmolzene Masse fest geworden ist und dann bei verstärkter Hitze wieder zu schmelzen beginnt.

Das so vollkommen entwässerte Salz, welches 6 Theile oder nahezu 6 Theile betragen soll, werde sogleich zu Pulver zerrieben und noch warm in eine ins Sandbad gesetzte vollkommen trockene tubulirte Retorte gebracht, an welche eine hinlänglich geräumige, ebenfalls ganz trockene Vorlage gut aber nicht ganz luftdicht angefügt ist.

Dann giesse man durch den Tubus der etwas erwärmten Retorte mittelst eines Trichters

sehr concentrirte rohe Schwefelsäure von 1,842 bis 1,845 specifischem Gewichte, *6 Theile*, worauf der Tubus sogleich mit einem Glasstöpsel verschlossen und die Destillation bei mässigem, gegen das Ende zu etwas verstärktem Feuer unter guter Abkühlung der Vorlage so lange vorgenommen werde bis keine Säure mehr übergeht.

In das 4 Theile und etwas darüber betragende Destillat gebe man ein wenig zerriebenes doppelchromsaueres Kali, so viel, dass die Essigsäure nach öfterem Umschütteln gelb erscheine, dann werde sie in einem völlig trockenen gläsernen Destillirapparat rectificirt. Nachdem etwa ein Achtel übergegangen ist, werde dieses entfernt und das übrige Destillat besonders aufgefangen.

Wenn man zu dieser Operation 1 Pfund (500 Gramme) krystallisirtes essigsäures Natron nimmt, so erhält man 300 Grm. entwässertes Salz, woraus man bei der Destillation mit der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure gegen 200 Grm. Eisessig erhält — eine Menge, womit man bei der geringen Verwendung dieses Präparates lange ausreicht.

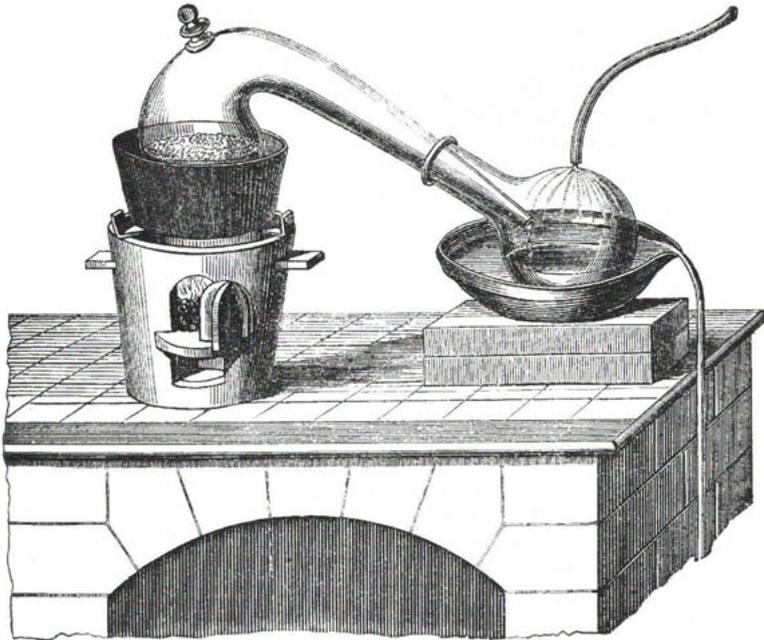
Einige lassen das hiezu nöthige essigsäure Natron, nachdem es im Krystallwasser geschmolzen und wieder fest geworden ist, so weit erhitzen, bis es als wasserfreies Salz wieder geschmolzen ist, was man den feurigen Fluss nennt. Ich halte diess nicht für nothwendig, denn das Salz wird vollkommen entwässert sein, wenn man es nur bis zum beginnenden feurigen Fluss erhitzt.

Damit der Eisessig die von der Pharmakopoe verlangte Stärke habe, mithin vom ungebundenen Wasser so wenig als möglich enthalte, ist es durchaus nothwendig zu seiner Bereitung eine Schwefelsäure von höchster Concentration, welche fast nur aus Schwefelsäurehydrat besteht, zu nehmen. Hiezu dient mir rauchendes Vitriolöl, von dem die wasserfreie Säure zum Zweck ihrer Gewinnung durch längeres Erhitzen in einer Retorte entfernt ist. Andere vermischen die käufliche englische Schwefelsäure mit so viel rauchendem Vitriolöl, dass die Mischung das specifische Gewicht von nahezu 1,845 bekomme. Durch die Entfernung des bei der Rectification zuerst übergehenden achten Theiles, der etwas schwächer ist als das Nachfolgende, wird die Aufgabe, einen sehr starken Eisessig herzustellen, auch erleichtert.

Die hier beigefügte Zeichnung versinnlichtet den einfachen Destillationsapparat, dessen man sich zur Destillation und Rectification des Präparates bedienen kann.

Es ist gut, den Destillationsapparat zusammenzustellen und die Retorte mit dem Salze etwas zu erwärmen, bevor man die Schwefelsäure durch einen Trichter hineingießt, denn bei der Berührung der Säure mit dem Salze findet sogleich starke Einwirkung und Wärmeentwicklung statt, wodurch die Retorte zerspringen könnte, wenn sie nicht schon zuvor erwärmt wäre. Auch muss man, was sich von selbst versteht, den Tubus der Retorte, sogleich nach dem Eintragen der Säure luftdicht verschliessen. Hat man laufendes Wasser zur Verfügung, so lasse man dieses durch einen Schlauch über die Vorlage fließen, wodurch für gehörige Abkühlung und Verdichtung der Essigsäuredämpfe hinreichend gesorgt ist. Derselbe Zweck wird erreicht, wenn man den Retortengehalt mit einer sogenannten Liebig'schen Kühlvorrichtung in Verbindung setzt, an welche dann erst die Vorlage zur Aufnahme des Destillats angefügt wird. Bei guter Abkühlung verdichten sich die Dämpfe der

Fig. 2.



Essigsäure so leicht, dass es gar nicht nothwendig ist, die Vorlage mittelst eines Lutums luftdicht an die Retorte anzufügen.

Manche pflegen die concentrirte Essigsäure aus einem Kolben zu destilliren, der mittelst einer durch einen durchbohrten Kork aufgesetzten spitzwinklig gebogenen Glasröhre mit einem Kühlapparat verbunden ist. Ich für meinen Theil bin für diese jetzt so allgemein angewandte Art der Destillation, wenn es sich um Flüssigkeiten handelt, deren Siedepunkt höher als derjenige des Wassers liegt, nicht sehr eingenommen, so sehr ich sie auch für die Destillation von leichter flüchtigen Flüssigkeiten zu schätzen weiss. Bei Anwendung eines Destillirkolbens mit aufgesetzter Röhre müssen die Dämpfe weit höher als in einer Retorte emporsteigen, bevor sie in die abwärts gehende Kühlröhre gelangen; es dauert lange, bis sich der Hals des Kolbens und der senkrecht damit verbundene Theil des Rohres soweit erwärmt haben, dass hier keine Verdichtung der Dämpfe mehr stattfindet und das Condensirte nicht wieder in den Kolben zurückfließt.

Verfährt man genau nach der oben mitgetheilten Vorschrift, so kann man sicher sein, einen Eisessig zu erhalten, der den Anforderungen der Pharmakopoe genügt. Die zuerst

überdestillirende Portion ist etwas wasserhaltiger als das später Uebergehende; wenn man bei der Rectification das erste Achtel des Destillats beseitigt, so wird das Nachfolgende stark genug sein, um  $\frac{1}{10}$  Gewichtstheil Citronenöl aufzulösen. Häufig wird diese Stärke schon erreicht, nachdem viel weniger als ein Achtel übergegangen ist; übrigens ist der erste Theil des Destillats nicht werthlos, denn er kann mit Wasser verdünnt als Acidum aceticum dilutum verwendet werden. Ein von Rüdorf\*) ausgemitteltes Verfahren, einen etwas ungebundenes Wasser enthaltenden Eisessig von diesem Wasser zu befreien, besteht darin, die Säure durch Stehenlassen in einem Raume, dessen Temperatur wenige Grade unter dem Erstarrungspunkt der Flüssigkeit liegt, zum theilweisen Erstarren zu bringen, so dass sich die Säure in blättrigen Massen ausscheidet, dann das Glas zu öffnen und umzukehren, um den flüssigen Theil, welcher eine wasserreichere Essigsäure ist als das Zurückbleibende, abtröpfeln zu lassen. Indem Rüdorf diese Procedur des theilweisen Gefrierens und Trennung des flüssig gebliebenen Theiles unter Beobachtung des Erstarrungs- und Schmelzpunktes wiederholte, bis hier keine Veränderung mehr stattfand, gelang es ihm, ein absolut reines Essigsäurehydrat darzustellen.

Um die Geschichte der Darstellung des Eisessigs zu vervollständigen, mögen hier noch ein Paar andere Bereitungsmethoden angedeutet werden.

Die eine dieser Methoden, welche früher von der Pharmacopoea borussica aufgenommen war, gründet sich auf die Zersetzung des wasserfreien essigsauren Natrons durch saures schwefelsaures Kali in der Hitze. Diese Methode ist so mangelhaft, dass Niemand mehr nach ihr arbeitet. Die Zersetzung erfordert eine hohe Temperatur und ist auch dann selten vollständig; in Folge einer secundären Zersetzung tritt schweflige Säure auf und das Destillat ist brenzlich.

Eine andere Methode ist diejenige, welche M e l s e n s\*\*) auf die Eigenschaft des Essigsäurehydrats, mit essigsaurem Kali eine krystallisirbare, bei  $148^{\circ}$  schmelzende und bei  $200^{\circ}$  wieder zersetzbare Verbindung zu bilden, gegründet hat. In einer wasserfreien Atmosphäre getrocknet, ist diese Verbindung so entwässert, dass sie bei  $120^{\circ}$  kaum mehr am Gewicht verliert, so dass die später übergehende Essigsäure das reine Hydrat ist. Das M e l s e n'sche Verfahren hat später in den chemischen

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 1870, S. 390.

\*\*) Journ. de Pharm. 3. sér. 6, 415; auch Liebigs Annalen 52, 273.

Fabriken zur Bereitung des Eisessigs im Grossen Eingang gefunden; einem nach demselben dargestellten und in der Londoner Industrieausstellung vom Jahre 1863 ausgestellten Eisessig wurde die Preismedaille zuerkannt.

Endlich will ich noch einer zwar originellen, aber unpraktischen Methode der Eisessigbereitung erwähnen, welche in der Dubliner Pharmakopoe vom Jahre 1850 enthalten ist. Diese Pharmakopoe lässt entwässerten und gepulverten Bleizucker durch darüber geleitetes salzsaures Gas zersetzen und das dadurch gebildete Essigsäurehydrat vom gebildeten Chlorblei abdestilliren. Das Bleizuckerpulver ist ziemlich schwer und wird, wie ich mich überzeugt habe, vom salzsauren Gas nur sehr schwierig durchdrungen, besonders später, wenn schon Chlorblei und Essigsäure entstanden sind, wodurch ein feuchter compacter, kaum mehr zu durchdringender Kuchen entsteht, so dass man bei weitem nicht die theoretische Menge Eisessig erhält. Ferner ist der abdestillirte Eisessig so sehr von salzsaurem Gas gesättiget, dass er an der Luft starke Nebel ausstösst und mehr nach Hydrochloresäure als nach Essigsäure riecht. Durch längeres gelindes Erwärmen kann daraus zwar der grösste Theil der Salzsäure entfernt werden, allein um diese vollkommen hinwegzubringen, ist eine Behandlung desselben mit wasserfreiem essigsäurem Blei oder gar essigsäurem Silber mit darauf folgender Rectification unerlässlich.

Die Pharmakopoe verlangt, dass die Essigsäure eine klare, farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruche sei, bei einer Wärme von etwas über 0° zu einer krystallinischen Masse erstarrend, welche bei einer Wärme von 16° wieder flüssig wird; bei + 118° unter vollkommener Verflüchtigung siedend, ferner dass 10 Theile davon einen Theil Citronenöl auflösen sollen.

Was den Erstarrungspunkt betrifft, so kann man auch den besten Eisessig sogar bis auf einige Grade unter 0° abkühlen, ohne dass er krystallinisch wird, wenn man die Flüssigkeit in einem verschlossenen Glase ruhig stehen lässt. Damit sie schon etwas über 0° erstarre, muss man die Flüssigkeit nach Hinwegnahme des Stöpsels etwas erschüttern und diess einigemal wiederholen. Auch dadurch wird die Krystallisation beschleunigt, dass man in die abgekühlte Flüssigkeit ein Körnchen der festen Säure wirft. Daraus, dass die Pharmakopoe + 16° als Schmelzpunkt der erstarrten Essigsäure angibt, ist ersichtlich, dass sie eine beinahe absolut wasserfreie Säure ( $C_2H_4O_2$ ) fordert, deren Schmelzpunkt Rüdorff bei seinen oben erwähnten Versuchen bei 16,7° C. gefunden hat. Dieser etwas strengen Forderung wird der Eisessig des Handels nie genügen, weil dieser immer ein Paar Procent Wasser enthält; man müsste ihn, wenn es durchaus verlangt werden sollte, nach Rüdorff's Verfahren

durch theilweises Gefrierenlassen und Abgiessen des flüssig gebliebenen Theiles entwässern; übrigens wird es keinem Apothekenvisitator einfallen, den Erstarrungs- und Schmelzpunkt des Eisessigs zu bestimmen. Die Erstarrungstemperatur eines Eisessigs, der nahezu 2 Proc. (1,961) Wasser enthält, ist nach Rüdorff 13,25°. Auch aus dem von der Pharmakopoe bezeichneten Kochpunkt (118°) ergibt sich, dass sie bei dieser Charakteristik ein fast absolut wasserfreies Essigsäurehydrat im Auge hatte, als dessen Siedepunkt Rüdorff unter normalem Luftdruck 117,8° C. bezeichnet. Was aber die Forderung betrifft, dass 10 Theile Essigsäure 1 Theil Citronenöl auflösen sollen, so ist dieselbe leicht zu erfüllen, weil diese Eigenschaft auch eine Säure mit 2 bis 2,5 Proc. Wassergehalt besitzt.

Weiter verlangt die Pharmakopoe, dass die Essigsäure auf einige hinzugemischte Tropfen aufgelösten übermangansauren Kalis nicht entfärbend wirke, dass sie also frei sowohl von schwefliger Säure als auch von brenzlichen Stoffen sei. Damit in dieser Beziehung kein Irrthum stattfinde, ist zu empfehlen, die Säure vor dem Hinzutropfen der Kalihypermanganatlösung mit dem gleichen Volumen Wassers zu verdünnen, denn Herr E. Merck\*) hat gefunden, dass auch eine reine unverdünnte Säure sehr rasch die Manganlösung entfärbte, während dieselbe Säure nach der Verdünnung die ihr von dem Hypermanganat ertheilte rothe Farbe mehrere Stunden lang behielt. Die etwaige Gegenwart der schwefligen Säure insbesondere kann noch nachgewiesen werden durch eine eintretende grüne Färbung nach Zusatz einiger Tropfen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von chromsaurem Kali und Erwärmen, oder durch die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und die dadurch bewirkte Schwärzung eines in die Probirröhre gehaltenen mit Bleilösung befeuchteten Papierstreifens, wenn in die mit Wasser verdünnte Säure etwas Schwefelsäure oder Salzsäure und ein Paar Stückchen reinen Zinkes gebracht werden, oder auch durch die unter Ausscheidung von Schwefel erfolgende weisse Trübung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser und Stehenlassen in einem verschlossenen Glase, oder endlich durch die Entfärbung eines durch sehr wenig Jodlösung gebläuten, in die zu prüfende Essigsäure eingerührten Stärkekleisters.

Die Essigsäure muss auch vollkommen frei von Schwefelsäure, von Salzsäure und von Metallen sein, denn die Pharmakopoe verlangt, dass sie weder durch Chlorbaryum, noch durch salpetersaures Silber, noch durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt werde.

Würde beim Verdampfen der Essigsäure ein Rückstand

---

\*) Neues Jahrbuch für Pharm. 39, 1.

bleiben, so wäre sie mit einem fixen Stoffe verunreinigt oder verfälscht, über dessen Natur seine nähere Untersuchung Aufschluss geben wird. Die Gegenwart von Zucker wird am besten auf die bei dem Artikel Acetum beschriebene Weise nachgewiesen.

Das reine Essigsäurehydrat hat bei  $+ 15^{\circ}$  ein spezifisches Gewicht von 1,0553. Die Pharmakopoe hat wohlgethan, diess nicht anzuführen, denn das nämliche spezifische Gewicht zeigt bei dieser Temperatur auch eine Essigsäure mit nahezu 57 Proc. Wasser. Bekanntlich nimmt das spezifische Gewicht der wässerigen Essigsäure mit dem Gehalt an Säure nur bis zu einem gewissen Grade zu, von da an aber steht es zu dem Gehalt im umgekehrten Verhältnisse, d. h. es nimmt in dem Masse ab als die Säure am Gehalt zunimmt und sich dem einfachen Hydrat nähert. Ueber die Beziehungen des spezifischen Gewichtes zu dem Wassergehalt der Essigsäure hat in neuerer Zeit A. C. Oudemann's\*) eine Reihe von sorgfältigen Versuchen unternommen. Die von ihm darauf entworfene Tabelle ist genauer als die älteren von Mollerat und van der Toorn; dieselbe wird bei dem Commentar des Artikels Acidum aceticum dilutum zum Abdruck gebracht werden.

Der Eisessig wird pharmaceutisch nur zur Bereitung des Acidum aceticum aromaticum verwendet. Hiezu ist ein Essigsäurehydrat, welches ein Paar Procent Wasser beigemischt enthält, gewiss ebenso tauglich wie ein wasserfreies. Dasselbe gilt in Beziehung auf seine viel ausgedehntere Anwendung in der Photographie.

Ausserdem wird der Eisessig bisweilen als Riechmittel benützt. Man pflegt ihn zu diesem Zwecke in Fläschchen zu verabreichen, die mit kleinen Krystallen von schwefelsaurem Kali oder auch mit Asbest gefüllt sind, welche Stoffe man mit concentrirter Essigsäure befeuchtet hat.

Was die Wirkungen der concentrirten Essigsäure auf den menschlichen Körper und ihre darauf gegründete therapeutische Anwendung betrifft, so mögen folgende Andeutungen hierüber genügen:

Die concentrirte Essigsäure wirkt an der Applikationsstelle besonders auf Schleimhäuten ätzend; an der betreffenden Stelle entsteht Entzündung, welche dieselben Erscheinungen hervorruft wie die durch starke Mineralsäuren erzeugte. Innerlich genommen erzeugt sie im Magen und Darne die bekannte Gastroenteritis. Die Essigsäure wird jedoch auch sowohl von Schleimhäuten als auch von Wunden aus resorbirt und wirkt

\*) Das spezifische Gewicht der Essigsäure und ihre Gemische mit Wasser, Bonn 1866.

vom Blute aus auf den Organismus in eigenthümlicher Weise ein. Man hatte bei Gelegenheit der Anwendung der sogenannten Villate'schen Lösung Material, Beobachtungen über diese allgemeineren oder entfernteren Wirkungen der Essigsäure anzustellen. Das Gesicht wird blass, der ganze Körper zittert, Zähneklappern; kühle Prominenz, starkes Frostgefühl, Puls klein und sehr beschleunigt. Unter diesen Erscheinungen, welche mit anfänglicher Steigerung und späterer Abnahme der Körpertemperatur einhergehen, kann der Tod erfolgen. Die Essigsäure zerstört nämlich die rothen Blutkörper, indem es den Uebertritt des Haemoglobins in das Blut-Plasma hervorruft, mit anderen Worten das Blut lackfarben macht; ferner bewirkt die Essigsäure eine Contraction der Gefäße der Haut, durch Contraction ihrer Muscularis wahrscheinlich vom vasomotorischen Centrum aus.

Die Herzarbeit wird durch die Essigsäure herabgesetzt, sowohl die Anzahl der Schläge, als auch die in der Zeiteinheit ausgetriebene Menge Blutes wird eine geringere; es sinkt deshalb der Blutdruck im Aortensysteme.

Essigsäure macht das Bindegewebe hell und durchsichtig, ebenso die Hornsubstanzen. Diese letzteren schwellen in ihr auf und werden theilweise von ihr gelöst; es erscheint somit die gebräuchliche Anwendung der concentrirten Essigsäure äußerlich angezeigt, wenn es sich darum handelt, Horngebilde z. B.: Schwielen der Haut zu verkleinern. Die innerliche Anwendung beschränkt sich auf die Verwendung des Essigs.

Aus den Lehrbüchern der organischen Chemie ist ersichtlich, dass durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäurehydrat unter Mithülfe gelinder Wärme und des Lichtes, indem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff als Chlorwasserstoff eliminirt werden und dafür 1, 2 oder 3 Atome Chlor in die Mischung treten, der Essigsäure analoge gechlorte Produkte entstehen, welche in den Lehrbüchern als Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure beschrieben sind. Um die Dichloressigsäure ( $C_2H_2Cl_2O_2$ ) insbesondere zu bilden, muss man wässrige Essigsäure zuerst mit Jod vermischen und in diese zum Sieden erhitzte Mischung Chlorgas einleiten.

Ich bringe diesen Gegenstand hier deshalb zur Sprache, weil Hr. Dr. Urner\*) die Chloressigsäure und namentlich die Dichloressigsäure durch zahlreiche Versuche als ein vortreffliches Aetzmittel gegen Warzen, Hühneraugen, Telangiectasien, ferner gegen Condylome und Papillome wie auch gegen Lupus

---

\*) Versuche mit der Chloressigsäure als Aetzmittel. Inauguralabhandlung von Dr. Med. Friedr. Albert Urner. Bonn 1868. S. auch Buchners neues Repertorium 17, 502 und 513.

erkannt hat. Hr. Dr. L. C. Marquart in Bonn verkauft das neue Aetzmittel in mit zu Glasstäbchen verlängerten Glasstöpseln verschlossenen Gläschen, welche sich in Etais befinden. Es bedarf weiterer Versuche, um zu entscheiden, ob in den erwähnten Fällen die Dichloressigsäure als Aetzmittel wirklich Vorzüge vor der reinen concentrirten Essigsäure besitze, oder ob man mit dieser nicht ebenso gut ätzen könne wie mit der Chloressigsäure?

Ich will daran noch die Bemerkung knüpfen, dass vor einigen Jahren der bei gelinder Wärme erzeugte Dampf aus einem Gemisch gleicher Theile Eisessig und Chloroform, auf die Haut geleitet, von Fournié\*) als ein ausgezeichnetes örtliches Anästheticum angepriesen worden ist.

### Acidum aceticum aromaticum. Gewürzhafte Essigsäure.

S. Bd. I, S. 4.

Dieses eine Auflösung angenehm riechender ätherischer Oele in Eisessig darstellende Riechmittel ist, wenn ich nicht irre, zuerst in England in Aufnahme gekommen und wurde von der Pharmacopoea Germaniae in unsere Pharmacopoe mit der geringen Abänderung aufgenommen, dass diese die gleiche Menge ätherischer Oele in 25 anstatt in 24 Theilen der concentrirten Essigsäure auflösen lässt. Indessen wird bei uns von der gewürzhaften Essigsäure viel weniger Gebrauch gemacht als in England und auch in Frankreich, wo man damit wie mit dem reinen Eisessig kleine Krystalle und Krystallfragmente von schwefelsaurem Kali befeuchtet, die in eleganten Riechfläschchen enthalten sind. Eigentlichen Heilwerth besitzt dieses Mittel nicht.

### Acidum aceticum dilutum. Verdünnte Essigsäure.

S. Bd. I, S. 4.

Die verdünnte Essigsäure wird am besten durch Destillation von krystallisirtem essigsauern Natron mit roher englischer Schwefelsäure erhalten. Will man diese Operation in einer

---

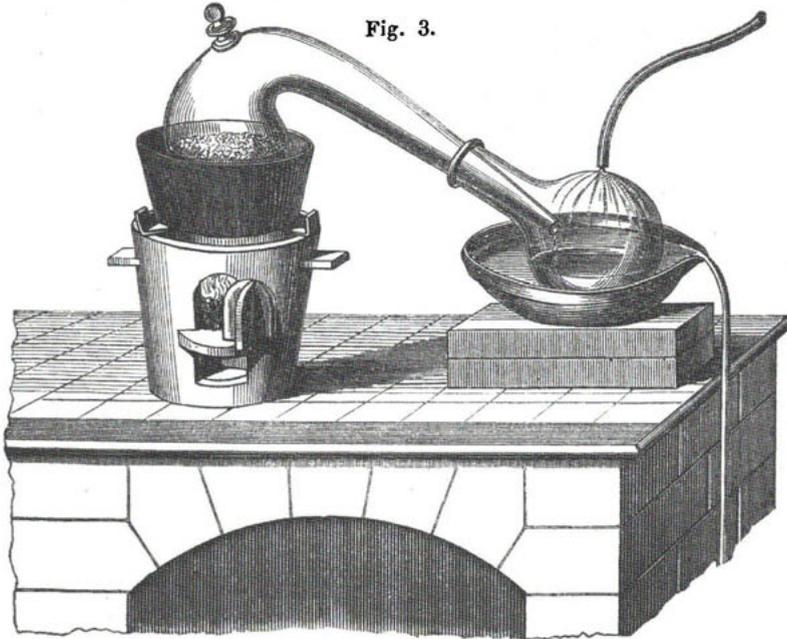
\*) Chloraceticisation, ein neues Mittel, örtliche Anästhesie zu erzeugen. Gazette méd. de Paris 1861, Nr. 51 und Buchners n. Repertorium 11, 34.

Retorte mit unmittelbar daran gefügter Vorlage ausführen, wie es durch die unten in Fig. 3 gegebene Zeichnung zur Anschauung gebracht ist, so verfähre man auf folgende Weise:

Krystallisirtes essigsäures Natron, *10 Theile*, werde in einer tubulirten Retorte übergossen mit roher Schwefelsäure, *6 Theilen*.

Man destillire aus dem Sandbade unter guter Abkühlung der angefügten Vorlage bei mässigem, zuletzt etwas verstärktem Feuer so lange als noch Essigsäure übergeht.

Das etwas über 8 Theile betragende Destillat werde noch mit so viel, ungefähr 6 Theilen, destillirten Wassers verdünnt, dass es genau das specifische Gewicht von 1,040 bekomme.



Nimmt man zu dieser Destillation 1 Kilogramm essigsäuren Natrons und 600 Grm. Schwefelsäure, so erhält man etwas über 1400 Grm. verdünnter Essigsäure, mit welcher Menge man in einem mittelgrossen Geschäfte einige Monate lang ausreicht.

Die Operation bietet nicht die geringste Schwierigkeit dar; hat man hiezu ein gehörig reines essigsäures Natron genommen,

so bekommt man sogleich ein vollkommen reines Destillat. Sollte aber dieses schweflige Säure, Schwefelsäure oder Salzsäure enthalten, so müsste es zur Reinigung mit ein wenig chromsaurem Kali behandelt und über etwas essigsames Natron rectificirt werden.

Die hier wie zur Destillation des Eisessigs gewählte Menge Schwefelsäure ist zur Zersetzung des essigsamen Natrons mehr als hinreichend, denn sie entspricht, wenn man die Stärke der rohen Schwefelsäure mit in Rechnung zieht, ein wenig über  $1\frac{1}{2}$  Mg., so dass man als Destillations-Rückstand ein Gemisch von nahezu gleichen Mischungsgewichten neutralen und sauren schwefelsamen Natrons erhält, dessen dünnbreige Beschaffenheit kein Stossen verursacht, so dass man die Destillation ganz gut aus einer Retorte vornehmen kann, ohne ein Ueberspritzen und eine dadurch verursachte Verunreinigung des Destillats befürchten zu müssen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass, wenn man die Zersetzung des essigsamen Natrons mit 2 Mg. Schwefelsäure vornimmt, die Destillation der Essigsäure auch vortrefflich von statten geht, allein die Anwendung einer grösseren Menge als  $1\frac{1}{2}$  Mg. Schwefelsäure zu diesem Zwecke ist nach dem oben Gesagten völlig überflüssig und, wenn man im Grossen arbeitet, sogar Verschwendung. Trotzdem haben noch neue Pharmacopöen, so die Pharmacopoea borussica in 7. Auflage und die Pharmacopoea Germaniae zur Destillation der Essigsäure mit essigsamem Natron 2 Mg. Schwefelsäure und letztere Pharmacopoe sogar noch etwas darüber vorgeschrieben. Die irrige Meinung, dass zur Abscheidung der Essigsäure aus essigsamem Natron 2 Mg. Schwefelsäure nicht nur nützlich, sondern sogar nothwendig seien, wird jetzt noch namentlich von Hager gehegt und verbreitet. Dieser sagt in seinem Commentar zur Pharmacopoea germanica bei dem Artikel Acidum aceticum, S. 23, über diesen Punkt:

Wenn einige Chemiker die Abscheidung der Essigsäure durch 1 Aeq. Schwefelsäure angeblich erreichen, so sprechen sie nicht aus der Praxis und leben in der bei Mohr zuerst erwachten Illusion, dass die Essigsäure als eine sehr schwache Säure sich auch durch gleich viel Aeq. einer starken Säure deplaciren lassen müsse. Bei diesem Verhältnisse destillirt, wie das Experiment erweist, die Hälfte der Essigsäure in der Nähe der Temperatur ihres Kochpunktes über, die Austreibung der anderen Hälfte aus dem Acetat erfordert jedoch eine Temperaturerhöhung bis zu  $180^{\circ}$  C. und darüber. Bei einer solchen Hitze ist gegen das Ende der Destillation eine Zersetzung der Essigsäure durch die Schwefelsäure und die Reduction der Schwefelsäure zu Schwefligsäure eine natürliche Folge. Ge-

schieht dagegen die Zersetzung eines Aeq. Natronacetats durch 2 Aeq. Schwefelsäure, so erfolgt nicht nur die Destillation leicht und bei einer Temperatur zwischen 120 und 130° C., das Destillat ist auch frei von secundären Produkten, wie da sind Brenzliches und Schwefligsäure, vorausgesetzt, dass das Natronacetat von Staub und Schmutz ziemlich frei war.“

Diese Meinung ist, wie schon erwähnt, eine irrige. Es hat gewiss noch kein Chemiker daran gezweifelt, dass essigsaurer Barryt, essigsaurer Kalk oder essigsaurer Bleioxyd von einem Mischungsgewicht Schwefelsäure und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen zersetzt werden. Warum sollte diess nicht auch mit dem essigsauren Natron der Fall sein?

Ich habe 12 Grm. krystallisirten essigsauren Natrons, entsprechend 4,323 Schwefelsäurehydrat, zerrieben, in einem Becherglase mit 4,4 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit unter bisweiligem Umrühren so lange gelinder Wärme ausgesetzt, bis der Rückstand trocken und pulverig erschien. Er wurde dann mit starkem Alkohol ausgewaschen und geglüht. Sein Gewicht betrug 6,111 Grm., während die Rechnung 6,264 verlangt, wenn man ihn als neutrales schwefelsaures Natron annimmt. Seine Untersuchung zeigte, dass er wirklich aus reinem neutralem schwefelsaurem Natron bestand. Das alkoholische Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen geringen ebenfalls ganz neutralen Rückstand, welcher der Zersetzung entgangenes essigsaurer Natron, vollkommen frei von Schwefelsäure war.

Aber eine nachträglich vorgenommene Bestimmung des specifischen Gewichtes der zu diesem Versuche angewandten Schwefelsäure ergab, dass dieselbe nur 91 Proc. Schwefelsäure enthielt, woraus sich genügend erklärt, warum 12 Grm. essigsaurer Natrons durch die genommene Menge Schwefelsäure nicht vollkommen zersetzt wurden. Es wurde daher obiger Versuch wiederholt, nur unterwarf man diessmal 12 Grm. des essigsaurer Natrons der zersetzenden Wirkung von 4,8 Grm. (berechnete Menge 4,75) Schwefelsäure von angegebener Stärke. Das zurückgebliebene geglühte schwefelsaure Natron wog nun 6,191 Grm (berechnete Menge 6,264); der Alkohol, womit das erzeugte Glaubersalz behandelt worden war, enthielt auch nicht die geringste Menge essigsaurer Natrons; beim Verdunsten desselben blieb sehr wenig geschwärzte Schwefelsäure zurück, welche bei stärkerem Erhitzen Spuren von schwefelsaurem Natron hinterliess.

Durch diese Versuche ist sicher bewiesen, dass 1 Mg. essigsaurer Natrons von 1 Mg. Schwefelsäure schon bei gelinder Wärme vollkommen zersetzt werde. Eine andere zu be-

antwortende Frage aber ist die, ob diese Thatsache in der chemischen Praxis vortheilhaft zur Destillation der Essigsäure verwerthet werden könne?

Diese Frage ist von Mohr schon vor einigen Jahren bei Gelegenheit der Bearbeitung der 3. Auflage seines Commentars zur preussischen Pharmakopoe zu Gunsten der Anwendung von 1 Mg. Schwefelsäure zur Destillation der verdünnten Essigsäure entschieden worden. Aber durch die seinen Erfahrungen widersprechende Behauptung Hagers veranlasst, hat er in neuester Zeit weitere Beobachtungen über diesen Gegenstand angestellt und diese in meinem neuen Repertorium für Pharmacie (22, 28) beschrieben. Das Dogma von den zwei Atomen Schwefelsäure ist, wie Mohr daselbst bemerkt, von Mitscherlich ganz richtig für die Salpetersäure (Poggendorffs Annalen 18, 152) aufgestellt worden und ist ohne Kritik durch alle folgenden Ausgaben der preussischen Pharmakopoe durchgelaufen. Es gilt aber nicht bei allen flüchtigen schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Blausäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure u. a. Selbst bei Salzsäure findet es nur dann Anwendung, wenn man nicht genug Hitze geben kann, denn im Sodaprocess wird alles Kochsalz durch 1 At. Schwefelsäure zersetzt. Um zu beweisen, dass Hager's Vorstellung auf einem Irrthum beruht und dass die Praxis dagegen spricht, unterwarf Mohr 120 Grm. krystallisirten essigsauren Natrons und 45 Grm. engl. Schwefelsäure in einem in das Sandbad gesetzten Destillirkolben der Destillation, wodurch 101,013 Grm. Destillat mit 50,2 Proc. Essigsäurehydrat und zwar im chemisch reinen Zustande erhalten wurden. Auf das ganze Destillat beträgt diess 50,729 Grm. anstatt der berechneten 52,9 oder 95,9 Proc. der vorhandenen Essigsäure. Die fehlenden 4,1 Proc. Essigsäurehydrat sind aber nicht der Abscheidung entgangen, sondern sind der unvermeidliche Verlust bei jeder Destillation. Der Destillationsrückstand im Kolben war eine ganz weisse, schwammartig aufgetriebene Salzmasse, welche in Wasser gelöst die schönsten Glaubersalzkrystalle lieferte.

Ich habe auf Mohr's Wunsch ebenfalls Versuche in dieser Richtung von Hrn. Studiosus Stelzer\*) anstellen lassen, welche auch ein ganz befriedigendes Resultat geliefert haben.

120 Grm. zerriebenen krystallisirten essigsauren Natrons wurden in einer tubulirten Retorte mit 50 Grm. roher Schwefelsäure übergossen, welche am spec. Gewichte einen Gehalt von 90 Proc. Schwefelsäurehydrat zeigte. Die Rechnung verlangt 48 Grm. einer Säure von solcher Stärke, um obige Menge des essigsauren Natrons in neutrales schwefelsaures Natron zu

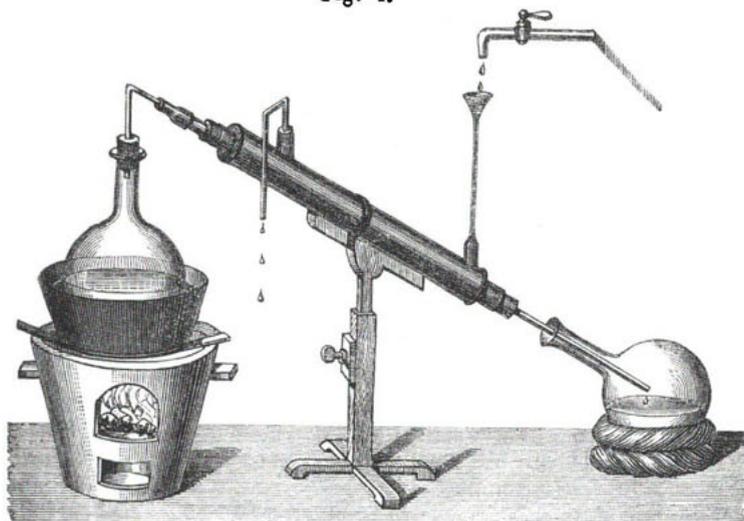
\*) Neues Repert. für Pharm. 22, 32.

verwandeln. Die hierauf im Sandbade vorgenommene Destillation ging regelmässig von statten, nur als in der zuerst ganz flüssig gewordenen Masse sich (wasserfreies) schwefelsaures Natron auszuscheiden anfang, fand einiges Stossen des Retorteninhaltes statt. Die Destillation wurde bei allmählig verstärktem Feuer fortgesetzt, bis der Retorteninhalt vollkommen trocken geworden war und vom Retortenhalse kein Destillat mehr herabtröpfelte. Die Menge des Destillates betrug 101,85 Grm.; durch Zusatz von wenig Wasser wurde es gerade auf 100 CC. gebracht. 5 CC. davon brauchten von der Normalkalilauge zur Neutralisation 1) 43,8, 2) 43,7 CC. mithin im Mittel 43,75 CC., woraus sich für das ganze Destillat 52,50 Grm. Essigsäurehydrat berechnen — eine Menge, welche der theoretischen Zahl 52,93, die 120 Grm. kryst. essigsauren Natrons entspricht, sehr nahe kommt. Die erhaltene Essigsäure war vollkommen frei von brenzlichem Geruche und von schwefeliger Säure, aber es war darin eine Spur Schwefelsäure wahrzunehmen, welche offenbar durch das verursachte Aufstossen und Ueberspritzen hineingekommen war. Es wurde deshalb, um ein Ueberspritzen zu vermeiden, eine zweite Destillation der oben angegebenen Menge von essigsaurem Natron und Schwefelsäure aus einem Kolben vorgenommen. Die überdestillirte Essigsäure, deren Menge 100,9 Grm. betrug, war diessmal vollständig frei von Schwefelsäure und überhaupt chemisch rein. Der Destillationsrückstand war in beiden Fällen weiss, porös und löste sich sehr schnell in Wasser auf.

Ich halte es also durch Mohrs und meine Versuche für vollkommen erwiesen, nicht nur, dass das essigsaure Natron vollständig und zwar ganz leicht von 1 Mg. Schwefelsäure zersetzt wird, sondern auch, dass bei Anwendung dieser Menge Schwefelsäure die Destillation der wässerigen Essigsäure sehr gut ausgeführt werden kann. Nur ist hier die Destillation aus einem Kolben angezeigt, damit bei dem bisweilen stattfindenden Aufstossen der Salzmasse kein Ueberspritzen stattfinde, was bei Anwendung eines Destillirkolbens wegen seiner grösseren Höhe leichter vermieden wird als bei der Destillation aus einer Retorte.

In nebenan stehender Fig. 4 sieht man den ins Sandbad gesetzten Destillirkolben mittelst einer spitzwinkelig gebogenen, durch einen durchbohrten Kork luftdicht aufgesetzten Glasröhre mit dem bekannten Liebig'schen Kühlapparat in Verbindung gesetzt; an die durch diese Kühlvorrichtung gehende Glasröhre ist zur Aufnahme des Destillats ein Kolben lose angefügt. Kaum braucht gesagt zu werden, dass während der Destillation das Wasser im Kühlapparat fleissig durch Nachgiessen oder Nachfliessen frischen Wassers erneuert werden muss.

Fig. 4.



Um die Essigsäure aus 1 Kilogramm krystallisirten essigsauren Natrons darzustellen, reicht man bei der Destillation aus einem Kolben mit 400 Grm. der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure vollkommen aus. Es wird, um es noch einmal zu wiederholen, Niemand bestreiten, dass die Destillation der Essigsäure aus essigsaurem Natron mit 2 und auch, wie oben dargethan wurde, mit  $1\frac{1}{2}$  Mg. Schwefelsäure ganz gut von statten geht; die flüssige oder breiige Beschaffenheit des Destillationsrückstandes erleichtert das vollständige Austreiben der Essigsäure unverkennbar. Auch ist es bei der Bereitung der Essigsäure im Kleinen, welche der Apotheker zum Unterricht seiner Zöglinge höchstens einmal im Jahre vornimmt, in Beziehung auf die Kosten nicht von besonderem Belang, ob man hiezu 2 oder  $1\frac{1}{2}$  Theile Schwefelsäure anstatt eines einzigen nimmt. Etwas anderes aber ist es beim Arbeiten im Grossen. Wenn der Fabrikant mit einem Centner Schwefelsäure denselben Effect erzielen kann, wie mit  $1\frac{1}{2}$  und 2 Centnern, so wird er sich aus pekuniären Rücksichten hüten, sich die Fabrikation ohne irgend einen erheblichen Vortheil so bedeutend zu vertheuern.

Die käufliche wässrige Essigsäure wird schon (seit einer Reihe von Jahren fast nur mehr aus Holzessig ganz im Grossen gewonnen. Als das Princip dieses sinnreichen, von Mollerat in die Industrie eingeführten Verfahrens der Umwandlung des

Holzessigs in reine Essigsäure muss die Eigenschaft des essigsauren Natrons bezeichnet werden, ohne Zersetzung einem hohen Hitzgrad ausgesetzt und als wasserfreies Salz in den sogenannten feurigen Fluss gebracht werden zu können, bei welchem die beigemischten Theerb Bestandtheile theils verflüchtigt und theils zerstört und als kohlige Substanzen unauflöslich gemacht werden. Der Holzessig wird, nachdem man davon einen Theil des Holzgeistes abdestillirt hat, entweder direct mit Soda oder, was billiger ist, mit Kalkhydrat oder mit Kreide gesättigt. Im letzteren Falle zersetzt man die concentrirte Lösung des holzessigsauren Kalkes mit einer proportionalen Menge von schwefelsaurem Natron, wodurch unter Ausscheidung von Gyps essigsaures Natron gebildet wird, welches hierauf durch Krystallisation aus der Lösung gewonnen, endlich durch Schmelzen vom Krystallwasser befreit und zum feurigen Fluss gebracht wird. Durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren wird das Salz vollends gereinigt, bevor man es mit Schwefelsäure zersetzt. Hiezu nimmt man für 100 Theile essigsauren Salzes nicht mehr als 35 bis 36 Theile concentrirter Schwefelsäure, was gerade 1 Mischungsgewicht entspricht. Denn es kommt hier gerade darauf an, neutrales schwefelsaures Natron zu bilden, dessen Unlöslichkeit in der frei gemachten Essigsäure geschickt benützt wurde, die Essigsäure ohne Destillation vom grössten Theil des pulverförmig sich ausscheidenden schwefelsauren Natrons zu isoliren, so dass sie, von diesem abgegossen, durch Destillation leicht gereinigt werden kann.

Früher wurde ein grosser Theil der wässrigeren Essigsäure durch Destillation von krystallisirtem Bleizucker mit Schwefelsäure in den chemischen Laboratorien dargestellt. Diese Methode ist nun aufgegeben; die Mängel derselben wurden schon bei dem Artikel *Acidum aceticum (concentratum)* hinreichend erörtert.

In Frankreich pflegt man noch immer eine sehr starke wässrige Essigsäure, die dort Radikalessig genannt wird, durch trockene Destillation des krystallisirten essigsauren Kupfers aus einer thönernen Retorte und darauf folgende Rectification zu bereiten. Auch die neue Pharmacopée française gibt hiezu noch die Vorschrift. Die so bereitete Essigsäure besitzt einen besonderen Geruch, der von Aceton herrührt, welches bei dieser Operation ebenfalls gebildet wird.

Die verdünnte Essigsäure muss ebenso rein sein wie die concentrirte; sie muss sich daher gegen Reagentien wie diese verhalten und ihre Prüfung auf brenzliche Stoffe, schweflige Säure, Schwefelsäure, Chlor, Metalle und auf andere fixe Stoffe werde ganz auf die bei *Acidum aceticum concentratum* beschriebene Weise ausgeführt. Eine zuckerhaltige Essigsäure

hat einmal Wittstein\*) angetroffen; wenn daher beim Verdampfen dieser Säure in einem ins Dampfbad gesetzten Porzellanschälchen ein süß schmeckender Rückstand bleibt, so hat man besondere Ursache, die Prüfung auf Zucker auf die bei dem Artikel Acetum genau beschriebene Weise vorzunehmen.

Die Pharmakopoe verlangt, dass die verdünnte Essigsäure ein specifisches Gewicht von 1,040 (bei + 15° C.) habe. Nach den unten in einer Tabelle mitgetheilten Bestimmungen von Oudemans entspricht aber dieses specifische Gewicht bei 15° C. nicht ganz dem von der Pharmakopoe angegebenen Gehalt von 30 Procent, sondern nur einem solchen von 29 Procent Essigsäurehydrat, denn das specifische Gewicht einer 30 procentigen Säure ist bei der angegebenen Temperatur ein wenig höher, nämlich 1,0412. Ferner sagt die Pharmakopoe, dass 1000 Theile der Säure genügen sollen, um 265 Theile wasserfreien kohlen sauren Natrons zu sättigen, was allerdings genau einer 30procentigen Säure entspricht. 30 Procent Essigsäurehydrat sind aber soviel wie 25,5 Essigsäureanhydrid, was der von früheren Pharmakopöen verlangten Stärke von 25 Procent an wasserfreier Säure so ziemlich gleichkommt. Um die Probe auf die Stärke zu machen, genügen 10 Grm. der gehörig mit Wasser verdünnten Säure, wozu man genau auf die bei Acetum beschriebene Weise verfahren kann. Will man die Stärke nach dem Titrirverfahren durch Neutralisation mit Normalkalilauge oder Normalbarytwasser bestimmen, so genügen hiezu schon 5 CC. Säure, deren specifisches Gewicht man kennt, damit man das Gewicht der zum Versuche genommenen 5 CC. festsetzen könne.

Es wurde schon bei der concentrirten Essigsäure auf die Anomalien aufmerksam gemacht, welche das specifische Gewicht der Essigsäure von verschiedener Stärke darbietet, indem das specifische Gewicht nur bis zu einem gewissen Grade mit dem Säuregehalt zunimmt, dann bei einem Gehalt von 77 bis 80 Procent constant bleibt, um von da bis zum reinen Essigsäurehydrat wieder abzunehmen. Daraus ergibt sich, dass das specifische Gewicht den Gehalt einer wässerigen Essigsäure an Essigsäurehydrat nur zu einer gewissen, nämlich 40 Procent nicht übersteigenden Stärke sicher anzeigt, dass es aber zur Bestimmung des Gehaltes einer stärkeren Säure nicht mehr zu gebrauchen ist.

Da es nützlich ist, die Beziehungen des specifischen Gewichtes zur Stärke der Essigsäure näher kennen zu lernen, so theile ich die schon bei dem Artikel Acidum aceticum erwähnten Bestimmungen von A. C. Oudemans, welche ge-

---

\*) Buchner's Repertorium 91, 354.

nauer als die älteren Bestimmungen sind, in folgender Tabelle mit. Dieselbe gibt die Menge Essigsäurehydrat an, welche in 100 Theilen Essigsäure von verschiedenem specifischem Gewicht bei + 15° C. enthalten ist.

Säure Procente	Specifisches Gewicht	Säure Procente	Specifisches Gewicht	Säure Procente	Specifisches Gewicht
0	0,9992	34	1,0459	68	1,0725
1	1,0007	35	1,0470	69	1,0729
2	1,0022	36	1,0481	70	1,0733
3	1,0037	37	1,0492	71	1,0737
4	1,0052	38	1,0502	72	1,0740
5	1,0067	39	1,0513	73	1,0742
6	1,0083	40	1,0523	74	1,0744
7	1,0098	41	1,0533	75	1,0746
8	1,0113	42	1,0543	76	1,0747
9	1,0127	43	1,0552	77	1,0748
10	1,0142	44	1,0562	78	1,0748
11	1,0157	45	1,0571	79	1,0748
12	1,0171	46	1,0580	80	1,0748
13	1,0185	47	1,0589	81	1,0747
14	1,0200	48	1,0598	82	1,0746
15	1,0214	49	1,0607	83	1,0744
16	1,0228	50	1,0615	84	1,0742
17	1,0242	51	1,0623	85	1,0739
18	1,0256	52	1,0631	86	1,0736
19	1,0270	53	1,0638	87	1,0731
20	1,0284	54	1,0646	88	1,0726
21	1,0298	55	1,0653	89	1,0720
22	1,0311	56	1,0660	90	1,0713
23	1,0324	57	1,0666	91	1,0705
24	1,0337	58	1,0673	92	1,0696
25	1,0350	59	1,0679	93	1,0686
26	1,0363	60	1,0685	94	1,0674
27	1,0375	61	1,0691	95	1,0660
28	1,0388	62	1,0697	96	1,0644
29	1,0400	63	1,0702	97	1,0625
30	1,0412	64	1,0707	98	1,0604
31	1,0424	65	1,0712	99	1,0580
32	1,0436	66	1,0717	100	1,0553
33	0,0447	67	1,0721		

Die verdünnte Essigsäure wird direct nie als Heilmittel verwendet. In der Pharmacie dient sie zur Darstellung mehrerer Präparate, insbesondere von *Acetum aromaticum*, *Acetum purum*, *Kali aceticum*, *Liquor Ammonii acetici*, *Liquor Ferri acetici*, *Liquor Kali acetici*, *Morphinum aceticum* und *Zincum aceticum*. Auch als chemisches Reagens muss sie in den Apotheken vorrätbig sein.

### Acidum arsenicosum. Arsenige Säure.

S. Bd. I, S. 4.

Wir haben hier die arsenige Säure nur als Heilmittel zu betrachten. Die Pharmakopoe schreibt vor, dass die zum arzneilichen Gebrauche dienende Säure als weissliche, mehr oder weniger undurchsichtige Stücke und nicht als Pulver vorrätbig gehalten und angewendet werde. Ich möchte lieber verlangen, dass die zu medicinischen Zwecken dienende arsenige Säure nur in Stücken und nicht als Pulver gekauft werde, weil die Stücke eine grössere Gewähr für die Reinheit der Waare darbieten als das häufig mit Schwerspath oder Gyps gemengte Pulver. Allcin es ist nicht einzusehen, warum man nicht gestatten sollte, die arsenige Säure, nachdem man sich von ihrer Reinheit gehörig überzeugt hat, auch im gepulverten Zustande vorrätbig zu halten und anzuwenden, da sie, wenn auch als trockenes Pulver noch so lange aufbewahrt, ihre Natur doch nicht ändert. Für den Apotheken-Visitor ist es allerdings eine Erleichterung, die arsenige Säure in Stücken oder Stückchen vor sich zu haben, weil diese die Zeichen der Reinheit schon gleichsam an der Stirne tragen und den Visitor oder Revisor einer weiteren Prüfung entheben. Indessen darf nicht verschwiegen werden, dass auch die arsenige Säure in Stücken nach Mohrs Erfahrungen bisweilen mit Schwefelarsenik verunreinigt ist und dass Streng\*) in der von Andreasberg am Harze stammenden glasigen arsenigen Säure 1,68 Procent Antimonoxyd gefunden hat, was daher kommt, dass dort antimonhaltige Erze geröstet werden.

Die arsenige Säure ist leicht auf ihre Reinheit zu prüfen. Ist sie weiss und in der Hitze vollkommen flüchtig, so besitzt sie auch meistens den gehörigen Grad der Reinheit. Ist sie gelblich gefärbt, so deutet diess auf eine Verunreinigung mit

\*) Berg- und Hüttenmänn. Zeit. 1860, Nr. 13.

Schwefelarsenik; beim Erhitzen in einer Probirrhöhre verwandelt sich das Schwefelarsenik zuerst in Dampf und das anfangs gebildete Sublimat erscheint dadurch röthlich gefärbt; erst bei stärkerem Erhitzen sublimirt dann reine arsenige Säure, welches Verhalten von Mohr benützt wird, um die arsenige Säure von beigemengtem Schwefelarsenik zu reinigen. Aber nicht immer ist eine gelbliche Färbung der arsenigen Säure von einer Beimengung von Schwefelarsenik bedingt, denn nach den Beobachtungen von Scheurer-Kastner kann dieselbe auch von einer organischen Substanz herrühren und dann bleibt, was häufig der Fall ist, beim Erhitzen in einer Probirrhöhre ein sehr geringer kohligter Rückstand zurück. Eine grössere Menge eines weissen Rückstandes, gewöhnlich aus gemahlenem Schwerspath, bisweilen auch aus Gyps bestehend, kann nur beim Erhitzen des käuflichen Pulvers der arsenigen Säure zurückbleiben, wenn man demselben absichtlich eines der genannten Mineralien beigemischt hat. Da aber der Apotheker gepulverten weissen Arsenik nicht kaufen darf, so kommt eine solche Verfälschung hier nicht näher in Betracht.

Reine arsenige Säure löst sich zwar schwierig aber ohne Rückstand im Wasser auf. Ein geringer Zusatz von Salzsäure zum Wasser erhöht die Löslichkeit; *Bacalagio*\*) hat sich überzeugt, dass die Löslichkeit schon vermehrt wird, wenn das Wasser nur Spuren von Salzsäure enthält; eine solche heiss gesättigte und dann einige Tage der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzte Lösung enthielt 3,8 Proc. arsenige Säure, während davon in einer unter gleichen Umständen bereiteten Lösung in reinem Wasser nur 2,25 bis 2,50 Proc. aufgelöst waren. Setzt man dem Wasser eine grössere Menge Salzsäure zu, so wird die Löslichkeit, besonders unter Mithilfe von Wärme noch mehr erleichtert und beim Erkalten der heiss bereiteten Lösung wird ein guter Theil des Aufgelösten und zwar häufig unter Lichtentwicklung in octaëdrischen Krystallen ausgeschieden. Je stärker die Salzsäure ist, desto vollständiger verwandelt sie in der Hitze die arsenige Säure in Arsenchlorid, welches mit den salzsauren Dämpfen verflüchtigt wird. In der mit verdünnter Salzsäure bereiteten Lösung muss Schwefelwasserstoff einen rein gelben Niederschlag hervorbringen, der nicht nur in ätendem Ammoniak, sondern auch in einer Lösung des anderthalb kohlen-sauren Ammoniak leicht und vollständig löslich ist. Ginge die Farbe des gefällten Schwefelarseniks ins Orange und würde der Niederschlag von der Lösung des Ammonsesquicarbonates nicht ganz, sondern mit Zurücklassung eines braunrothen oder orangerothen Pulvers gelöst werden, so wäre diess ein Beweis,

---

\*) Journ. für prakt. Chemie, 83, 111.

dass der arsenigen Säure Antimonoxyd resp. antimonige Säure beigemischt ist. Antimonoxyd würde aus der salzsauren Lösung auch beim Uebersättigen mit Ammoniak ausgeschieden werden. Ferner würde bei Gegenwart von Antimonoxyd dieses beim Auflösen der arsenigen Säure in einer kochenden Lösung von kohlen-saurem Natron zurückbleiben; beim Uebersättigen dieser Lösung mit Salzsäure darf keine gelbe Trübung entstehen, welche von beigemischtigem Schwefelarsenik herrühren würde.

Die arsenige Säure erscheint bekanntlich in zweierlei Zuständen, in einem glasigen durchsichtigen und in einem porzellanartigen undurchsichtigen oder, um mit Fuchs zu reden, im amorphen und im krystallinischen Zustande, abgesehen davon, dass sie im letzteren Zustande dimorph ist und wie die antimonige Säure (Antimonoxyd) bald in Octaëdern und Tetraëdern des tesseralen Systemes, bald in geraden rhombischen Prismen zu krystallisiren vermag.

Haben diese verschiedenen Modificationen der arsenigen Säure eine ganz gleiche Wirkung auf den menschlichen Organismus oder zeigen sich auch hierin Verschiedenheiten? Es wird zwar kaum angenommen werden können, dass die amorphe und die krystallinische arsenige Säure, wenn in Wasser oder in einer Lösung des kohlen-sauren Kalis gelöst, noch eine Verschiedenheit in den Eigenschaften überhaupt und in der Wirkung insbesondere besitzen, und folglich wird es ganz einerlei sein, ob man zur Bereitung der Fowler'schen Tropfen die glasige oder porzellanartige arsenige Säure nimmt. Allein da jene von Wasser und wässrigen Flüssigkeiten leichter gelöst wird als diese, so liegt der Gedanke nahe, dass, wenn die arsenige Säure im festen Zustande in den Körper gelangt, die amorphe Modification stärker resp. giftiger wirken müsse als die krystallinische.

Eine genaue Kenntniss der Löslichkeit der arsenigen Säure, worüber so viele sich widersprechende Angaben bestehen, hat gleiches Interesse sowohl für die Chemie, als auch für die Therapie und Toxikologie, und so viele Beobachtungen hierüber auch schon gemacht worden sind, so bedarf doch noch der eine und der andere Punkt dieses Gegenstandes einer näheren Aufklärung.

Von den bisherigen zahlreichen Versuchen über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser haben keine so viel Klarheit in die scheinbar verwickelte Sache gebracht als diejenigen, welche Bussy im Jahre 1847 hierüber veröffentlicht hat\*). Dieser genaue Beobachter fand, indem er seine Unter-

---

\*) Journ. de Pharm. et de Chim. 3. série, 12, 321. In vollständiger Uebersetzung in Buchners Repertorium 98, 301.

suchungen auf die beiden Varietäten der arsenigen Säure erstreckte, dass die glasige Säure sich nicht nur viel schneller, sondern auch, der früheren Annahme entgegen, in viel grösserer Menge als die porzellanartige Säure in Wasser löst, und zwar bei einer Wärme von  $13^{\circ}$  ungefähr um das Dreifache; während nämlich 1000 Theile Wasser von ersterer 40 Th. aufnehmen, lösen sie von letzterer nur 12 bis 13 Th. auf. Allein keine von beiden Säuren besitzt eine constante Löslichkeit, was daher kommt, dass während der Auflösung ein Uebergang von der einen in die andere Modification stattfindet, dass die undurchsichtige oder krystallinische Säure sich durch längeres Kochen mit Wasser in die durchsichtige oder amorphe Säure verwandelt, wodurch also jene ebenso löslich als diese wird, so dass davon bei  $100^{\circ}$  110 Grm. in 1 Liter Flüssigkeit gelöst sind, während umgekehrt die glasige Säure unter dem Einflusse des Wassers und einer niedrigen Temperatur nach und nach undurchsichtig und zur krystallinischen Modification wird, wodurch eine Auflösung der glasigen Säure binnen einer gewissen Zeit zum Sättigungspunkt der undurchsichtigen Säure herabsinkt. Es können demnach in einer Auflösung beide Modificationen der Säure, wenigstens vorübergehend, vorhanden sein, was die Anomalien erklärt, welche man in der Löslichkeit der arsenigen Säure beobachtet hat. Ferner hat Bussy gefunden, dass die Zertheilung, welche die Auflösung der undurchsichtigen Säure erleichtert, ohne ihre Löslichkeit zu vermehren, die der glasigen Säure beträchtlich vermindert, so dass die letztere Säure im sehr fein zerriebenen Zustande in der Kälte nicht merklich löslicher ist als die undurchsichtige, offenbar in Folge einer Veränderung entweder durch das Zerreiben oder durch die Berührung mit Wasser. Die durch langsame Umwandlung der glasigen Säure, sowie die durch Ammoniak undurchsichtig gewordene und die aus wässriger Lösung krystallisirte Säure verhalten sich nach Bussy gegen Wasser ganz gleich und scheinen demnach einer und derselben Varietät anzugehören. Auch in verdünnter Salzsäure löst sich die undurchsichtige Säure langsamer auf als die durchsichtige.

Um den Unterschied in der Löslichkeit der beiden Modificationen der arsenigen Säure unter gleichen Verhältnissen durch eigene Erfahrung an selbst dargestellten reinen Präparaten kennen zu lernen, liess ich von Hrn. Studiosus W. Stelzer aus Sachsen einige Versuche anstellen, für deren Genauigkeit ich bürgte. Die Menge der aufgelösten arsenigen Säure wurde nicht, wie es Bussy gethan, mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali, sondern auf die bekannte Weise mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung und dann zur Controle auch noch direct durch Eindampfen der Lösung und Wägung des

bei mässiger Wärme wohlgetrockneten Verdampfungsrückstandes bestimmt.

Um die arsenige Säure nicht bloss krystallinisch, sondern in ausgebildeten octaëdrischen Krystallen zu erhalten, wurde sie in heisser verdünnter Salzsäure aufgelöst und die filtrirte gesättigte Lösung zum langsamen Abkühlen hingestellt. Die gesammelten Krystalle wurden durch Abwaschen mit kaltem Wasser ganz von anhängender Salzsäure befreit, dann getrocknet und zerrieben.

Von dieser Säure übergoss man einen Theil in einem Kolben mit so viel reinem Wasser, dass etwas von der Säure ungelöst bleiben musste, dann überliess man die Mischung 24 Stunden lang unter bisweiligem Umschütteln einer Temperatur von  $+ 15^{\circ} \text{C}$ , worauf die entstandene Lösung filtrirt wurde.

Von dieser Lösung wurden je 10 CC. mit der gehörigen Menge reinen kohlen-sauren Natrons und etwas Stärkelösung vermischt; dann liess man von der  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung, wovon 1 CC. 0,00495 Grm. arseniger Säure entspricht, unter beständiger Bewegung der Flüssigkeit so lange aus einer Bürette hinzutropfeln, bis eine bleibende blaue Färbung der Flüssigkeit eingetreten war. In drei Versuchen waren hiezu jedesmal gerade 5,7 CC. Jodlösung erforderlich, welche mithin 0,028215 Grm. arseniger Säure entsprechen.

Folglich sind in 100 CC. dieser Lösung 0,28215 Grm. und in 1 Liter 2,8215 Grm. krystallisirter arseniger Säure gelöst.

Zur direkten Bestimmung wurden 50 CC. derselben Lösung in einem Schälchen bei gelinder Wärme zum Verdampfen gebracht, worauf der Verdampfungsrückstand bei  $75^{\circ} \text{C}$ . vollkommen ausgetrocknet und gewogen wurde. Seine Menge betrug 0,136 Grm., mithin für 100 CC. 0,272 und für 1 Liter 2,720 Grm., was mit dem durch Titrirung erhaltenen Resultat ziemlich genau übereinstimmt.

Bussy fand nach 24 Stunden und bei  $+ 13^{\circ}$  von dem feinen Pulver der undurchsichtigen Modification, welcher offenbar noch amorphe Säure beigemischt war, 4,65 und von dem der krystallisirten Säure 2,92 Grm. in 1 Liter Lösung aufgelöst.

Ein anderer Theil der zerriebenen krystallisirten Säure wurde dann mit destillirtem Wasser auf  $100^{\circ}$  erhitzt und die Flüssigkeit 20 Minuten lang im Kochen erhalten, wobei ein Theil der Säure ungelöst blieb. Dann wurde die Mischung bis auf  $15^{\circ}$  abgekühlt und 24 Stunden lang dieser Temperatur ausgesetzt, bevor man sie filtrirte.

Diessmal erforderten je 5 CC. der Lösung: 1) 22,0, 2) 22,2, 3) 22,1 CC, mithin im Mittel 22,1 CC. der  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung, entsprechend 0,109395 Grm. arseniger Säure.

Unter den angegebenen Verhältnissen, nämlich durch vor-

heriges Kochen und dann Abkühlenlassen auf 15° konnten also von der krystallisirten arsenigen Säure 2,1879 Grm. in 100 CC. oder 21,879 Grm. in 1 Liter Lösung verwandelt werden — eine Menge, welche beinahe die achtfache (genauer  $7\frac{1}{4}$ fache) von derjenigen ist, welche aus der nicht vorher zum Kochen erhitzten Mischung in Lösung überzugehen vermochte. Ein so grosser Unterschied in der Löslichkeit derselben Säure kann nur durch eine während des Kochens stattfindende molekulare Veränderung, welche offenbar in dem Uebergang des krystallinischen Zustandes in den amorphen besteht, erklärt werden.

Bussy fand in der in der Kochhitze mit undurchsichtiger Säure gesättigten und dann abgekühlten Lösung nach zweitägigem Stehen 32,225 Grm. und erst nach drei Tagen 20,840 Grm. Säure per Liter, allein die undurchsichtige oder porzellanartige arsenige Säure enthält, wie schon oben erwähnt, sicherlich noch mehr oder weniger von der amorphen, anfangs löslicheren Modification beigemischt. In 1 Liter der heiss bereiteten und dann auf 13° abgekühlten Lösung der krystallisirten Säure fand Bussy nach zweitägigem Stehen 18,00 Grm. derselben.

Um die krystallisirte Säure so gut als möglich in die amorphe Modification zu verwandeln, wurde ein Theil der sehr fein zerriebenen Krystalle in einem dünnwandigen Kölbchen so lange erhitzt, bis das weisse Pulver in eine gleichartige zähe Masse verwandelt war, wobei ein Theil der Säure sublimirte. Dann wurde das Kölbchen, um die erweichte Säure so rasch als möglich zum Erstarren zu bringen, sogleich in Eis gesetzt, wo sie zu einer glasigen etwas bräunlich gefärbten Masse erstarrte, die, vom Sublimat getrennt, zerrieben wurde.

Von dieser amorphen Säure wurde nun ebenfalls ein Theil auf die bei der krystallisirten Modification beschriebene Weise 24 Stunden lang mit reinem Wasser von +15° behandelt. 5 CC. der von der überschüssigen Säure abfiltrirten Lösung erforderte von der  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung im Mittel von drei fast ganz übereinstimmenden Versuchen 9,4 CC., entsprechend 0,04653 Grm. arseniger Säure.

Die so bereitete Lösung enthält demnach in 100 CC. 0,9306 und in 1 Liter 9,306 Grm. arseniger Säure.

Die direkte Bestimmung durch Abdampfen gab auch diessmal wieder etwas weniger arsenige Säure, nämlich 0,906 für 100 CC. und 9,06 Grm. für 1 Liter.

Diese Versuche bestätigen also die zuerst von Bussy gemachte Beobachtung, dass Wasser von mittlerer Temperatur eine viel grössere Menge amorpher als krystallisirter arseniger Säure und zwar von jöner beiläufig  $3\frac{1}{4}$ mal mehr als von dieser auflöst.

Bussy fand nach eintägiger Berührung von Säure und

Wasser bei gewöhnlicher Temperatur von der glasigen arsenigen Säure als feines Pulver 8,00 Grm., von der als gröbliches Pulver mehr als das doppelte, nämlich 18,235 und von der in ganzen Stücken nur 2,76 Grm. in 1 Liter gelöst.

Endlich liess man die amorphe Säure mehrere Minuten lang mit Wasser kochen, worauf die Mischung bis auf 15° abgekühlt und 24 Stunden lang bei dieser Temperatur erhalten wurde, bevor man die Flüssigkeit vom ungelösten Theil abfiltrirte und deren Gehalt bestimmte. Im Mittel von drei sehr gut übereinstimmenden Versuchen brauchten diessmal 5 CC. der Lösung 34,4 CC.  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung, welche 0,17028 Grm. arseniger Säure entsprechen.

Mithin enthält diese Lösung in 100 CC. 3,4056 und in 1 Liter 34,056 Grm. arseniger Säure.

Bussy ermittelte in 1 Liter der in der Kochhitze mit glasiger arseniger Säure gesättigten Lösung nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 38,7 Grm. Säure.

Nach obigem Versuche beträgt die Menge der in 1 Liter Lösung unter den beschriebenen Verhältnissen übergegangenen amorphen Säure nicht viel über das 1 $\frac{1}{2}$ fache von der bei gleicher Behandlung zur Lösung gekommenen krystallisirten Säure. Jedenfalls ist, wenn man die Säure mit Wasser kochen und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Modificationen der arsenigen Säure bei weitem nicht so gross als bei der Behandlung der zwei Varietäten mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, was wiederum für Bussy's Annahme spricht, dass die krystallinische Säure durch längeres Kochen mit Wasser in die amorphe Modification verwandelt wird.

Ich will hier die Resultate dieser neuen Versuche über die Löslichkeit der beiden Modificationen der arsenigen Säure in Wasser zusammenstellen.

Es sind in 1 Liter gefunden worden:

Von der krystallisirten Säure in der bei 15° bereiteten Lösung.	2,821 Grm.
Von der amorphen Säure in der bei 15° erhaltenen Lösung . . . . .	9,306 Grm.
Von der krystallisirten Säure in der kochend bereiteten und dann abgekühlten Lösung nach eintägigem Stehen bei 15° . . . . .	21,879 Grm.
Von der amorphen Säure in der kochend bereiteten, hierauf abgekühlten Lösung nach eintägigem Stehen bei 15° . . . . .	34,056 Grm.
Wenn man von dem specifischen Gewichte der Auflösungen	

der arsenigen Säure, welches, beiläufig gesagt, bei der kochend bereiteten Auflösung der amorphen Säure nach eintägigem Stehen bei 15° = 1,0273 gefunden wurde, abstrahirt, so kann man den beschriebenen Versuchen zufolge die zur Auflösung eines Theiles arseniger Säure erforderliche Wassermenge mit folgenden Ziffern bezeichnen:

1 Theil krystallisirter Säure löst sich in ungefähr 355 Theilen Wasser von 15° bei eintägiger Berührung.

1 Theil amorpher Säure braucht bei gleicher Behandlung nahezu 108 Theile Wasser zur Lösung.

1 Theil krystallisirter Säure ist gelöst in ungefähr 46 Theilen Wasser, wenn die Lösung in der Siedhitze bereitet und dann 24 Stunden lang einer Temperatur von 15° überlassen wurde.

1 Theil der amorphen Säure bleibt, auf dieselbe Weise behandelt, in nahezu 30 Theilen Wasser gelöst.

Bei der Wirkung der arsenigen Säure entweder als Heilmittel oder als Gift kann auch ihre Löslichkeit in Fetten in Betracht kommen. Dieser Gegenstand wurde im Jahre 1836 zu einer Preisaufgabe für den Verein studierender Pharmaceuten in München gemacht, welche von zwei strebsamen Pharmaceuten, den H. H. K. von Grundner\*), später Militärarzt, und J. Heimpel\*\*), jetzt Apotheker in Lindau, auf eine befriedigende Weise gelöst wurde. Beide fanden, von einander unabhängig, dass nicht nur wasserhaltige, sondern auch vollkommen entwässerte Oele und Fette, und zwar das Ricinusöl mehr als die übrigen, eine geringe Menge arseniger Säure, so wie auch Arsensäure aufzulösen vermögen, welche man diesen Körpern durch Schütteln mit Wasser, besonders mit salzsaurem Wasser wieder entziehen kann. Nach Blondlot soll die Gegenwart von Fetten die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser und somit auch deren giftige Wirkung vermindern, während aus den von Renault\*\*\*) schon am Anfang dieses Jahrhunderts angestellten Versuchen hervorgeht, dass der weisse Arsenik, mit Fett oder Butter abgerieben, schneller und sicherer tödtlich wirkt, als ausserdem. Auch Heimpel will durch allerdings noch der Erweiterung bedürftige Versuche an Tauben gefunden haben, dass kleine Quantitäten von arseniger Säure in ihren Vermengungen mit Fetten weit heftigere Symptome und weit schnelleren Tod herbeiführen, als wenn sie mit anderen Stoffen, z. B. Mehl, gemengt ist, während Fettarten aller Art, die sowohl über arsenige, als auch über Arsensäure gestanden und

\*) Buchners Repertorium, 61, 289.

\*\*) Ebendasselbst 62, 1.

\*\*\*) Nouvelles experiences sur les contre poisons de l'arsenic; par Casimir Renault. Paris 1801.

somit davon aufgelöst hatten, in kleiner Gabe den Thieren beigebracht, keine giftigen Wirkungen auf sie äusserten. Man sieht, dass dieser Gegenstand noch der weiteren Aufklärung durch neue Versuche bedarf.

Die arsenige Säure ist, was ihre Wirkungen auf den Körper betrifft, das Prototyp aller Arsenikverbindungen. Auf die äussere Haut wirkt die arsenige Säure ätzend ein durch Bildung von Arsenikalbuminaten, daher deren Anwendung als Aetzpaste. Auch auf die Schleimhäute übt sie denselben Einfluss, sie führt in grosser Menge eingeführt (über 0,15) leicht durch Gastroenteritis zum Tode; es erscheint dabei ein Symptomen-Complex, welcher dem der asiatischen Cholera sehr ähnlich ist. Dabei unterliegen aber auch, nachdem die arsenige Säure ins Blut aufgenommen ist, hauptsächlich die parenchymatösen Organe, Herz, Leber, Nieren einer fettigen Entartung, welche sich sogar auf die Gefässe erstrecken kann, in Folge welcher Affection Ecchymosen, Petechien etc. auf der Haut entstehen können.

In medicamentösen Gaben jedoch ist dieser Einfluss ohne besondere Bedeutung. Nur in den nüchternen Magen gebracht, erzeugt das Mittel gern Cardialgie und Magenkatarrh.

Beilängerem Gebrauche macht sich Trockenheit im Schlunde geltend, ein Symptom, welches wie die Erscheinungen vom Magen aus die weitere Anwendung des Mittels verbietet. Der Zerfall der stickstoffhaltigen Körperbestandtheile ist unter dem Einflusse des Arsens nicht alterirt; die unzweifelhaften günstigen Erfolge, welche er auf die Arsenikesser in Steiermark etc. ausübt, sind vorläufig nicht zu erklären. Möglicher Weise findet eine Verminderung des Verbrauchs an stickstofflosen Substanzen dabei im Organismus statt.

Die Körpertemperatur sinkt etwas unter dem Einflusse des Arsens.

Arsenik conservirt organische Substanzen für lange Zeit, z. B. Leichentheile; er wurde desshalb auch schon zum Einbalsamiren benützt. Einen eigenthümlichen Einfluss übt die arsenige Säure auf die Haut aus; Pferdehändler benützen sie, um ihren Pferden ein besseres Aussehen zu geben; auch auf die Haut des Menschen übt sie einen sehr günstigen Einfluss, indem die meisten chronischen Hautkrankheiten diesem Mittel wenigstens für eine Zeit lang weichen.

Arsenik bleibt sehr lange im Organismus zurück und wurde hauptsächlich in den drüsigen Organen der Bauchhöhle, besonders in der Leber nachgewiesen. Er wird durch den Harn wieder aus dem Organismus ausgeschieden.

Die arsenige Säure setzt ferner höchst wahrscheinlich durch Einwirkung auf das Rückenmark die Reflexerregbarkeit herab,

daher die rationelle Anwendung des Mittels bei nervösen Personen und bei Neuralgien.

Wichtig ist ferner noch die gänzlich unverständliche Thatsache, dass Arsenik manche Fälle von Malaria-Intermittens zur Heilung bringt, welche selbst dem Chinin erfolgreichen Widerstand geleistet haben.

Maximaldosis: pro dosi 0,005, pro die 0,01 Grm.

Rp. Acid. arsenicosi 0,05

Rp. Acid. arsenicos. 0,3.

Mucilag. Gumm. arabic. q. s.

Cinnabaris 1,0.

Pulv. Radic. Liquiritiae 1,0

Ungt. lenient. 8,0.

f. pilul Nr. 10.

M. f. pasta.

Consperg. Lycopod.

Hebra; als Aetzmittel.

D. S. Täglich 1 Pille zu nehmen.

Hebra; bei Hautkrankheiten,

z. B. Psoriasis.

Rp. Acid. arsenicos.

Morph. acetic. aa 0,3

Kreosoti q. s.

ut f. massa pultacea.

Abbot's Paste zum Cauterisiren

der Zahnerven.

## Acidum benzoicum. Sublimirte Benzoesäure.

S. Bd. I., S. 4.

Die zu medicinischen Zwecken dienende Benzoësäure muss, was die Pharmakopoe ausdrücklich vorschreibt, aus Benzoë durch Sublimation bereitet werden, also auf dieselbe Weise, wie zuerst im Jahre 1608 Blaise de Vigenère seine Benzoëblumen erhalten hat.

Um die Säure im Kleinen zu sublimiren, kann am besten auf folgende Art verfahren werden:

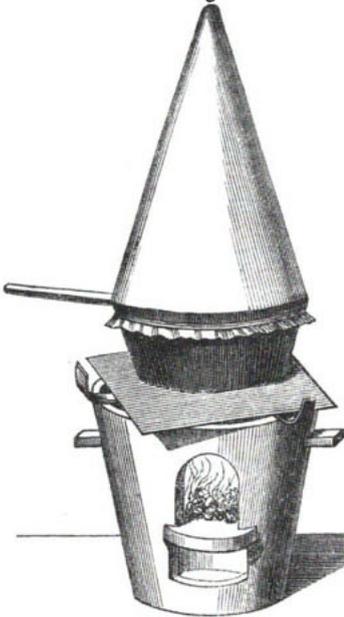
Gröblich gepulverte, vollkommen trockene Benzoë,  
etwa *ein Pfund*,

werde auf den flachen Boden einer runden eisernen, ungefähr 20 Centimeter weiten und 5 Centimeter hohen Pfanne gleichmässig gestreut. Ueber die Oeffnung der Pfanne werde ein Bogen lockeren Fliesspapieres ausgespannt, welches man am

Rande mit Stärkekleister befestige. Darüber setze man einen aus dichtem geleimtem Papier kegelförmig geformten Hut, der etwas über den Rand der Pfanne ragt und daran ebenfalls angeklebt oder mittelst eines Bindfadens gut befestiget werde.

Die so hergerichtete Pfanne erhitze man auf einem mit Sand bestreuten Eisenbleche einige Stunden lang gleichmässig, damit die Sublimation der Säure so regelmässig als möglich stattfinde. Hierauf lasse man erkalten, nehme den Papierhut ab, und entferne die darin befindliche, sowie die auf der Fliess-

Fig. 5.



papierscheibe angesammelte sublimirte Säure mittelst einer Feder.

Fig. 5 veranschaulicht den zur Sublimation der Benzoëssäure im Kleinen dienenden einfachen Apparat, der keiner weiteren Beschreibung bedarf. Es versteht sich von selbst, dass man dem Papierhut auch eine cylindrische Form geben kann. Mohr empfiehlt in seinem Commentar zur Pharmacopoea Germanica, dem Hut die Form eines umgekehrten, sich nach oben erweiternden Kegels zu geben, weil dadurch die Abkühlungsfläche grösser wird und die Benzoëssäure auf der schiefen Fläche mehr Halt hat.

Man hat an dem alten Verfahren, die Flores Benzoës darzustellen, noch mehrere andere Verbesserungen anzubringen gesucht, z. B. Glasscheiben an der Seite des Apparates,

um den Gang der Sublimation beobachten zu können, Zwischenböden im Hute zur leichteren Verdichtung der Dämpfe und zum bequemeren Anlegen des Sublimats etc., allein ein geübter Arbeiter wird solche Vorrichtungen für überflüssig halten, weil er auch ohne sie bei gehöriger Regelung des Feuers dieselbe Ausbeute von der nämlichen Güte zu erzielen weiss als wie bei Anwendung complicirterer Apparate. Ich habe bei Schering in Berlin die Sublimation grosser Quantitäten von Pyrogallussäure, welche Operation mit der Bereitung der Benzoëblumen so grosse Aehnlichkeit hat, vornehmen gesehen und war erstaunt über die Einfachheit der dazu gebräuchlichen Vorrichtung.

Die Gefässe, worin die Gallussäure zu ihrer Umwandlung in Pyrogallussäure erhitzt wird, stehen nicht einmal auf Sand, sondern sind dem freien Steinkohlenfeuer ausgesetzt, aber ein gewöhnlicher Arbeiter, dem diese Operation anvertraut ist, weiss das Feuer so geschickt zu regieren, dass die Sublimation einer blendend weissen Pyrogallussäure mit der grössten Regelmässigkeit vor sich geht. Auch der Hut, worin sich das Sublimat anlegt, ist da von der grössten Einfachheit.

Man hat ferner empfohlen, das Harz mit Quarzsand oder grob zerstoßenem Bimsstein zu mengen, um die geschmolzene Harzmasse mehr aufzulockern und die Entwicklung der Benzoësäuredämpfe zu erleichtern, aber auch dieses bietet keinen erheblichen Vortheil dar. Dasselbe ist der Fall mit der früheren Gewohnheit, den Harzrückstand von der ersten Sublimation zu pulvern und ihn einer nochmaligen Sublimation zu unterwerfen. Die dabei erzielte Ausbeute ist zu gering, als dass sie die für diese wiederholte Operation gehabte Mühe aufwägen könnte.

Von allen Verbesserungen, welche an dem Verfahren zur Bereitung der Benzoësäure durch Sublimation gemacht worden sind, hat die im Jahre 1839 von Mohr\*) bei Gelegenheit seiner Bearbeitung der Pharmacopoea universalis ausgedachte die meiste Anerkennung gefunden. Sie besteht in der Anwendung eines über das Sublimationsgefäss gespannten, mit hin zwischen der Pfanne und dem Hute angebrachten Diaphragmas von sehr lockerem Löschpapier, welches den Dämpfen der Benzoësäure gleichsam als Filtrum dient, an welchem die hindurchgehenden Dämpfe den grössern Theil des färbenden brenzlichen Oeles absetzen, so dass die auf diese Weise gereinigten Benzoëblumen weisser als sonst erscheinen. Der Hauptvortheil, den diese Vorrichtung darbietet, besteht aber darin, dass der papierene Zwischenboden das Zurückfallen der sublimirten Säure auf den Harzkuchen verhindert, dass sie das schon verdichtete Sublimat vor dem Einfluss der strahlenden Wärme des unteren Bodens schützt, so dass die Condensation mit der grössten Leichtigkeit geschieht. Man hat an dieser Vorrichtung getadelt, dass damit der Zweck nur unvollkommen erfüllt werde, weil die zuerst entwickelten Säuredämpfe an der Papierscheibe sich verdichten, wo dann die Säure schmilzt und vom Papier aufgesaugt wird, was für die weitere Sublimation hinderlich wäre und einen Verlust an Säure verursachen würde. Aber einen richtigen, durch gehörige Feuerung bedingten Gang der Operation vorausgesetzt, habe ich diesen Nachtheil nie beobachten können; ich fand im Gegentheile nach beendigter Sublimation das Fliesspapier so porös wie zuvor und frei von

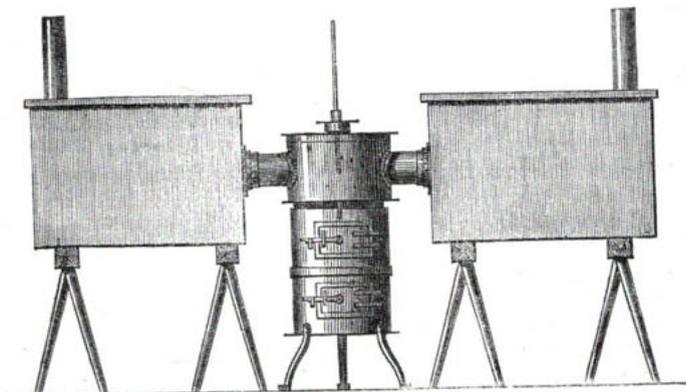
---

\*) *Annal. d. Pharm.* 29, 178.

geschmolzener Säure; nur manchmal, wenn Ueberhitzung stattfand, war die Papierscheibe am Rande von geschmolzener Masse etwas durchzogen.

Zur Bereitung der sublimirten Benzoësäure im Grossen kann der unten abgebildete Apparat empfohlen werden, welcher im Jahre 1868 von Herrn Droguisten Chr. Rump in Hannover unter Mithilfe des Herrn Apothekers Prollius daselbst construirt und beschrieben worden ist \*).

Fig. 6.



Dieser Sublimirapparat besteht aus einem runden Kessel von Eisenblech, gefalzt und genietet, also weder luft- noch wasserdicht gearbeitet, von 43,5 Centim. Durchmesser und 29 Centim. Höhe, mit flachem Boden, gerader Wandung und mit einem übergreifenden Deckel zu verschliessen, an zwei gegenüber liegenden Seiten mit einem 14,5 Centim. weiten und ebenso langen Rohre versehen. In dem Deckel ist oben eine 10 Centim. weite, mit einem Rande versehene Oeffnung angebracht, worauf eine Kappe von Eisenblech gestülpt wird, die ihrerseits mit einem Tubus zur Aufnahme eines durchbohrten Korkes versehen ist, um ein Thermometer anzubringen, welches 7—10 Centim. weit in den Apparat hineinragt, um die Sublimation reguliren und beobachten zu können. An diesen Apparat nun schliessen sich die Kästen zur Aufnahme des Sublimates an, bestehend aus zwei leichten mit Papier ausgeklebten und mit

\*) Buchners n. Repertorium 17, 671

einem auffallenden Deckel verschlossenen Holzkisten von 106 Centim. Länge und 66 Centim. Breite, in deren eine Schmalseite in der Mitte ein 14,5 Centim. weites Loch geschnitten ist, woran zur Aufnahme der correspondirenden Rohre des Apparates ein 7,25 Centim. langes Rohr genagelt wurde, was der leichteren Dichtung wegen zweckmässiger ist, als ein unmittelbares Einfügen in die Kästen. Oben im Deckel befindet sich am entgegengesetzten Ende eine 10 Centim. weite Oeffnung, worauf ein circa 29 Centim. langes Rohr von Pappe gesteckt wird, dessen obere Oeffnung mit einer Düte lose verschlossen ist.

Der Apparat wird auf einen Windofen gestellt, worauf man die Kisten in gehöriger Lage anfügt. Anstatt das Harz unmittelbar in den Apparat zu geben, kommt dieses in einen möglichst weiten eisernen Topf, der dann, mit dem Harz gefüllt, auf etwas Sand in den Apparat gestellt wird. Will man aber in diesem Apparat auf nassem Wege dargestellte Säure sublimiren, so gebe man diese in eine irdene Schale, weil die Säure das Eisen angreifen und diess Verlust verursachen würde. Der Gang der Operation, um schon fertige Säure zu sublimiren, ist ganz einfach folgender:

Man erhitze zuerst den ohne alles Lutum etc. zusammengestellten Apparat mit der auf etwas Sand hingestellten glasierten irdenen Schale auf mehr als 100°, dann werfe man durch den kleinen Deckel die Säure hinein, am besten in Portionen von  $\frac{1}{2}$  Pfund, und erhitze, bis das Thermometer 200 bis 240° zeigt, bei welcher Temperatur die Sublimation ohne Störung vor sich geht. Dabei wird der Deckel oben ebenfalls mit glühenden Kohlen belegt, damit, wenn die Hitze unten etwas nachlässt, die Säure sich nicht in dem Sublimirgefäss niederschlagen kann. In Zeit von 40 Minuten ist fast ein halbes Pfund Säure verraucht, so dass man wieder durch den kleinen Deckel nachfüllen kann. Ob noch Säure sublimirt, sieht man leicht durch Lüften des Korkstöpsels und durch Oeffnen des Deckels einer der beiden Kisten kann man sich von dem schönen Gange der Operation überzeugen. Ein Lutiren oder Verkleben braucht nicht vorgenommen zu werden, denn durch die Einrichtung der zwei gegenüber liegenden Oeffnungen kann nicht allein keine Spannung eintreten, sondern es entsteht bei der Verdichtung in den Kästen ein luftverdünnter Raum, so dass die äussere Luft auf den Apparat drückt und deshalb nichts entweicht. Noch Ungeübten kann es wohl begegnen, dass die Säure sich in dem Rohr verdichtet und bei erhöhtem Hitzgrade dann ins Schmelzen geräth, was aber bei einiger Uebung leicht zu vermeiden ist.

Bei der Sublimation aus dem Harze steigt die Temperatur nicht über 140° und die Ausbeute ist eine überraschend reiche.

Bei der Darstellung der Benzoëssäure kommt es auf die Wahl der Benzoë sehr viel an. Es kommen nämlich jetzt im Handel Benzoësorten vor, welche nur wenig oder fast gar keine Benzoëssäure, dafür aber Zimmtsäure enthalten. Diess ist namentlich mit der schön aussehenden Mandelbenzoë von Sumatra, auch Penang-Benzoë genannt, der Fall, während die wohlfeilere, mit Rindentheilen etc. verunreinigte Siam- und auch Surinam-Benzoë viel reicher an Benzoëssäure ist, wesshalb nur diese sich zur Bereitung der Flores Benzoës eignet. Es geht hier wie bei manchen anderen Drogen, dass die theuerere und schöner aussehende Waare nicht immer die bessere ist.

Von der in der Benzoë vorhandenen Säure wird durch Sublimation auf die gewöhnliche Weise nur ein Theil, in der Regel nur ein Drittel oder 4, höchstens 6 Procent, diese auf die Menge des Harzes bezogen, gewonnen. Der grössere Theil der Benzoëssäure wird von der sehr zähen schmelzenden Harzmasse so eingeschlossen und zurückgehalten, dass es selbst durch abermalige Sublimation des wieder gepulverten Harzkuchens nicht möglich ist, alles davon zu gewinnen und diess um so weniger als ein Theil der Säure durch die Hitze zerstört wird. Der zurückbleibende Harzkuchen ist übrigens nicht werthlos, denn er kann zur Bereitung von Ofenlack und anderen Räucherungsmitteln benützt werden, wenn man nicht vorzieht, ihn zur Gewinnung der darin noch befindlichen Benzoëssäure auf nassem Wege zu verwenden.

Um die Benzoëssäure aus der Benzoë auf nassem Wege zu gewinnen, wird noch immer die Methode befolgt, welche Scheele im Jahre 1775 zuerst angegeben hat. Dieselbe besteht in der Bildung von löslichem benzoësauren Kalk bei Behandlung der Benzoë mit Kalkmilch und in der darauf folgenden Zersetzung des benzoësauren Kalkes mit Salzsäure. Später wurden zum Ausziehen der Säure aus der Benzoë auch Lösungen von kohlensaurem Kali und von kohlensaurem Natron empfohlen und benützt und zur Zersetzung des gebildeten benzoësauren Alkalis, sowie zur Präcipitation der Benzoëssäure verdünnte Schwefelsäure. Vielleicht könnte zur Darstellung der Benzoëssäure auf nassem Wege auch die Digestion des gepulverten Harzes mit verdünntem Salmiakgeist Vortheile darbieten. Der Salmiakgeist ist jetzt billig; das benzoësaure Ammoniak gehört auch zu den leicht löslichen Salzen; der ammoniakalische Auszug wird sich vom ungelösten Harze leicht trennen lassen; durch Eindampfen lässt er sich ebenfalls concentriren und dürfte beim Vermischen mit Salzsäure eine ziemlich reine Benzoëssäure ausscheiden.

Die letzte Ausgabe der Pharmacopoea Borussica enthielt neben der sublimirten Benzoëssäure auch eine auf nassem Wege

mittelst Kalkmilch bereitete, die sie von jener sonderbarer Weise durch die Benennung *Acidum benzoicum crystallisatum* unterschied, als wenn die sublimirte Säure nicht auch krystallisirt wäre. Da zu Heilzwecken nur die aus der Benzoë sublimirte Säure gebraucht werden soll, so wurde von der Pharmacopoea Germanica die auf nassem Wege bereitete Säure nicht aufgenommen. Trotzdem dürfte es nützlich sein, auch in diesem Commentar die Bereitungsweise für Benzoësäure auf nassem Wege mittelst Kalkes näher zu beschreiben.

Gebraannter Kalk, *1 Theil*.

Nachdem er mit Wasser gelöscht und zu einem gleichmässigen Brei angeführt worden ist, werde unter Umrühren hinzugesetzt

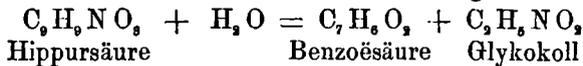
fein gepulverte Benzoë, *4 Theile*.

Man lasse das Gemenge unter öfterem Umrühren und Ersetzen des verdampften Wassers einige Zeit, ungefähr vier Tage lang, bei gelinder Wärme digeriren. Hierauf bringe man es in einen eisernen Kessel und lasse es, nachdem noch 30 Theile Wasser hinzugossen worden sind, unter flüssigem Umrühren so lange kochen, bis ungefähr ein Viertel des Wassers verdampft ist. Dann werde colirt und der Rückstand noch zweimal mit je 10 Theilen Wassers kurze Zeit gekocht. Die colirten und vereinigten Flüssigkeiten dampfe man in demselben Kessel bis auf ungefähr den vierten Theil ihres Volumens ein, dann filtrire sie in eine Porzellanschale und vermische sie mit so viel Salzsäure, dass von dieser ein kleiner Ueberschuss vorhanden sei, was man an dem deutlich sauren Geschmack der Flüssigkeit und auch daran erkennt, dass diese Säure auch in der vollkommen erkalteten Flüssigkeit keine Ausscheidung von Benzoësäure mehr bewirkt. Nach vollkommenem Erkalten werde die ausgeschiedene Benzoësäure auf Leinwand gesammelt, mit ein wenig kaltem Wasser abgewaschen und gepresst, dann in 20 Theilen kochenden destillirten Wassers, zu welchem man etwas gereinigte Knochenkohle gegeben hat, gelöst. Die heiss filtrirte Lösung lasse man erkalten, worauf die herauskrystallisirte Säure auf einem Filtrum gesammelt und bei ganz gelinder Temperatur getrocknet werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann man die noch darin gelöste Benzoësäure gewinnen, wenn sie mit kohlenurem Natron gesättigt, durch Eindampfen concentrirt und zuletzt mit überschüssiger Salzsäure vermischt wird. Die dadurch abgeschiedene Benzoësäure kann auf die so eben angeführte Weise gereinigt werden.

Einige lassen, um die Benzoësäure aus dem Harze mittelst Kalkes auszuziehen, einen grösseren Ueberschuss an Kalk nehmen, um das Zusammenkleben des Harzes noch besser zu

verhindern. Allein dieser Zweck wird auch bei der oben angegebenen Kalkmenge erreicht, wenn man die Digestion nur bei gelinder, 35° nicht übersteigender Wärme vornimmt. Das dem Kochen vorausgehende Digeriren der Benzoë mit der Kalkmilch wurde besonders von Frickhinger\*) empfohlen, die Benzoë bleibt hierbei pulverförmig, wodurch das Ausziehen der Benzoësäure ungemein erleichtert wird.

Von der im Handel vorkommenden Benzoësäure ist ein grosser Theil aus dem Harn der Pferde und der Rinder dargestellt und diess nun um so mehr als die Benzoësäure in neuerer Zeit auch in der Technik, zur Herstellung moderner Theerfarben etc. Eingang gefunden hat. Es ist bekannt, dass der frische Harn dieser und anderer pflanzenfressender Säugethiere keine Benzoësäure enthält, dass aber die darin vorhandene Hippursäure unter dem Einflusse verschiedener Agentien, namentlich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien und in alkalischer Flüssigkeit, z. B. im faulenden Harn, durch Einwirkung eines Fermentes\*\*) unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und in Leimsüss zerlegt wird:



Die Fäulniss von Pferde- oder Kuhharn, wobei aber das entstehende Glykokoll selbst wieder unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt wird, scheint zur Bereitung der Benzoësäure im Grossen für industrielle Zwecke am geeignetsten zu sein. Wird der gefaulte Harn nach Zusatz von etwas Kalkhydrat auf ein kleines Volumen eingedampft, heiss filtrirt und mit überschüssiger Salzsäure vermischt, so erhält man während des Erkaltes eine reichliche Ausscheidung von Benzoësäure, welche dann weiter gereinigt werden muss. Um sie von dem hartnäckig anhaftenden Harngeruch zu befreien, pflegt man sie mit Chlorkalklösung oder auch mit verdünnter Salpetersäure und mit Thierkohle zu kochen und wiederholt umzukrystallisiren. Auch unterwerfen Fabrikanten chemischer Produkte diese Säure mit einem Zusatz von etwas Benzoë der Sublimation, um sie als Flores Benzoës zu verkaufen, allein auch dann kann man der Säure dieses Ursprungs nicht ganz den angenehmen Geruch ertheilen, welcher den echten Benzoëblumen zukommt.

In neuester Zeit hat man die Benzoësäure für industrielle

\*) Buchners Repertorium 57, 399.

\*\*) L. A. Buchner: Ueber einige neue Gährungs- und Verwesungs-Erscheinungen. Annalen d. Chem. u. Pharm. 78, 203 und Buchners Repertorium, 3. Reihe 8, 1.

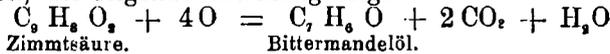
Zwecke sogar aus Naphtalin darzustellen versucht. Dieses wird durch Erhitzen mit Salpetersäure in Phtalsäure umgewandelt, welche beim mässigen Erhitzen mit überschüssigem Kalk in Benzoësäure und Kohlensäure resp. in die Kalksalze dieser beiden Säuren zerfällt, worüber die Lehrbücher der organischen Chemie näheren Aufschluss geben. Auch über andere Bildungsweisen der Benzoësäure, wie z. B. durch Oxydation des Bittermandelöles an der Luft, aus der Zimmtsäure etc., sowie über das anderweitige Vorkommen der Benzoësäure belehrt ebenfalls die organische Chemie. Uebrigens hat man früher mehrere andere, von der Benzoësäure verschiedene, sublimirbare und krystallisirbare Pflanzenstoffe für Benzoësäure gehalten und namentlich hat man die Zimmtsäure lange damit verwechselt.

Die Prüfung der Benzoësäure auf ihre Güte ist sehr leicht auszuführen. Die Pharmakopoe beschreibt sie als weisse, später gelblich werdende, seidenartig glänzende, nach Benzoë riechende Krystalle. Die frisch nach obiger Vorschrift sublimirte Säure ist immer fast ganz weiss, aber das den Krystallen anhängende wohlriechende Empyreuma färbt sich unter Lufteinfluss nach und nach, wesshalb man, um diess so viel als möglich zu verhüten, das Präparat in wohlverschlossenen Gläsern, am besten auch vor Lichteinfluss geschützt, aufbewahren soll. Die aus Benzoë sublimirte Säure besitzt einen sehr angenehmen Benzoë- oder vanilleartigen Geruch; ein urinöser Nebengeruch würde anzeigen, dass die Säure aus Pferde- oder Kuhharn dargestellt worden ist. Eine unverfälschte Benzoësäure muss sich in 25 Theilen kochenden Wassers, in Weingeist, Aether (auch in Chloroform) und Ammoniak vollkommen lösen. Würde bei der Behandlung mit dem einen oder dem anderen dieser Lösungsmittel ein Rückstand bleiben, so wäre diess ein sicheres Zeichen ihrer Verunreinigung oder Verfälschung mit einem anderen Körper, dessen Natur dann durch eine nähere Untersuchung auszumitteln ist. Ebenso darf beim Erhitzen der Säure auf einem Platinblech oder in einem Porzellanschälchen kein Rückstand bleiben. Bei Gelegenheit einer Apothekensitation gab mir einmal die Benzoësäure bei dieser Prüfung einen nicht unbedeutenden Rückstand, der auch beim Glühen nicht verschwand und aus Gyps bestand. Offenbar war dieses Präparat durch Ausziehen der Benzoë mit Kalkmilch und Fällen aus der erhaltenen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt worden.

Eine heiss bereitete Auflösung der Benzoësäure darf, wie die Pharmakopoe angibt, auf Zusatz von übermangansaurem Kali und bei weiterem Erwärmen keinen Geruch nach Bittermandelöl entwickeln. Würde bei dieser Behandlung oder auch

beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ein solcher Geruch wahrzunehmen sein, so wäre diess ein Beweis der Gegenwart von Zimmtsäure, daher rührend, dass man zur Darstellung der Benzoësäure ein zimmtsäurehaltiges Benzoëharz genommen hat. Die Eigenschaft der Zimmtsäure, beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung mit übermangansaurem Kali oder Chromsäure Bittermandelöl zu entwickeln, wurde von Kolbe und Lautemann\*) in Vorschlag gebracht, um sich rasch zu vergewissern, ob ein Benzoëharz Zimmtsäure enthält oder nicht. Zu diesem Zwecke braucht man eine Probe davon bloss mit Kalkmilch zu kochen, die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure zu fällen und mit übermangansaurem Kali zu versetzen. Ist dann kein Bittermandelgeruch wahrzunehmen, so enthält das Harz keine Zimmtsäure und umgekehrt.

Die empirische Formel der Benzoësäure ist bekanntlich  $C_7H_6O_2$ , diejenige der Zimmtsäure aber  $C_9H_8O_2$ . Indem auf diese 4 Atome Sauerstoff wirken, wird sie unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasser in Bittermandelöl verwandelt, wie folgende Gleichung zeigt:



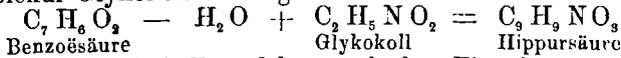
Eine Hippursäure enthaltende Benzoësäure, wovon in manchen Büchern die Rede ist, dürfte kaum vorkommen. Die Hippursäure unterscheidet sich von der Benzoësäure, abgesehen von manchen anderen Verschiedenheiten, dadurch, dass sie beim Erhitzen nicht zu einer farblosen oder gelblichen, sondern zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt und einen kohligen, nicht leicht verbrennlichen Rückstand hinterlässt. Als stickstoffhaltiger Körper entwickelt die Hippursäure Ammoniak, wenn sie mit Kalk oder Natronkalk gemengt und das Gemenge in einer Probiröhre erhitzt wird.

Es herrscht noch immer die Meinung, dass der angenehm riechende flüchtige Stoff, welche den Benzoëblumen anhängt, vieles zur arzneilichen Wirkung dieses Mittels beitrage, ja Manche sind sogar der Meinung, dass diese Wirkung der Flores Benzoës wesentlich dem flüchtigen Stoffe zukomme und dass reine Benzoësäure wenig oder gar keine Wirkung habe. Ich weiss hierüber nichts Bestimmtes zu sagen, aber so viel ist gewiss, dass auch die reine Benzoësäure im Organismus eine nun wohlbekannte chemische Veränderung erleidet, woraus man schliessen darf, dass durch diese chemische Wirkung eine, wenn auch nicht besonders starke, Abänderung in der normalen Umsetzung und Ausscheidung der thierischen Stoffe bedingt werde.

Wöhler war der erste, welcher (1831) die Vermuthung aussprach, dass die Benzoësäure bei der Verdauung in Hip-

\*) Annalen d. Chem. u. Pharm. 119, 141.

pursäure umgewandelt werde. Später (1841) wurde dann von Ure in dem Harn eines Patienten, der Benzoësäure eingenommen hatte, wirklich Hippursäure gefunden, was Hrn. Wilhelm Keller in Göttingen veranlasste, auf Wöhler's Vorschlag an sich selbst Versuche über die Verwandlung der Benzoësäure in Hippursäure im Körper\*) anzustellen, wodurch Wöhlers Vermuthung vollkommen bestätigt wurde. Damit aber die Benzoësäure im Körper in Hippursäure verwandelt werde, muss sie unter Ausscheidung von 1 Molekül Wasser sich mit 1 Molekül Glykokoll vereinigen:



Ist das Glykokoll, welches nach dem Einnehmen von Benzoësäure sich als Hippursäure im Harne findet, ein Zersetzungsprodukt des Leimes der leimgebenden Gewebe oder der Glykocholsäure der Galle oder eines anderen thierischen Stoffes? Jedenfalls findet nach dem Einnehmen von Benzoësäure eine Umsetzung statt, welche ausserdem im menschlichen Körper nicht oder nur in sehr geringem Masse stattfindet, denn im normalen menschlichen Harn findet man nur geringe Spuren von Hippursäure. Die Ansicht Ures, dass die Harnsäure zur Umwandlung der Benzoësäure diene und dass man diese als ein Mittel gegen vermehrte Harnsäure-Bildung benützen könne, hat sich als unrichtig erwiesen; hingegen will Baring-Garr od auf den Gebrauch der Benzoësäure eine verminderte Harnstoff-Ausscheidung beobachtet haben, was noch der Bestätigung bedarf.

Ueber die Wirkung der Benzoësäure und deren therapeutische Anwendung hat mir Herr Dr. v. Böck Folgendes mitgetheilt:

Die Benzoësäure wirkt erregend auf die sensiblen Nerven der Schleimhäute, es erfolgt starkes Niesen beim Schnupfen derselben (per reflexum). Es wird per reflexum die Thätigkeit der Respirationsmuskeln vermehrt, welche als Erfolg unter bestimmten Voraussetzungen eine vermehrte Expectoration erzielen kann. Darauf beruht die Anwendung des Mittels als Expectorans bei schwächlichen oder durch Krankheit geschwächten Menschen.

In Pulvern, Pillen und Trochiscen anzuwenden zu 0,05 pro dosi bis 0,5 pro die.

Rp. Acid. benzoic. sublimat. 1,0	Rp. Stibii sulphurat. aurant. 0,03
Pulv. Radic. Liquiritiae	Acid. benzoic. subl. 0,3
Succi Liquiritiae dep. aa 1,5	Sacch. alb. 0,5
M. f. pilul. Nr. 30.	M. f. pulv. Dent. tal. dos. Nr. VI.
Consperg. Pulv. Rhiz. Irid. flor.	S. 4 Mal täglich 1 Pulver in
DS. Stündlich 1 Pille.	Haferschleim. Als Expectorans bei Pneumonie (Horn).

\*) Annalen d. Chem. u. Pharm. (1842) 43, 108.

**Acidum boricum. Borsäure.**

S. Bd. I, S. 5.

Wie würde sich der alte Homberg freuen, wenn er erfahren könnte, dass sein *Sal sedativum* einen Platz unter den Arzneimitteln der Pharmakopoe des neuen deutschen Reiches erhalten hat. Es hat sich nämlich bei den Berathungen der zur Bearbeitung dieser Pharmakopoe niedergesetzten Commission herausgestellt, dass es in einigen Gegenden Deutschlands und namentlich in Württemberg noch Aerzte gibt, welche an die gute beruhigende Wirkung der Borsäure bei Fieberdelirien, Epilepsie, Neuralgien, Krämpfen glauben und dieses Mittel verordnen, wesshalb man sich entschloss, dasselbe gleich vielen anderen veralteten Mitteln aufzunehmen. Aber die medicinische Fakultät der Universität München war in diesem Punkte schon lange anderen Glaubens und sie hat, um jeden Zweifel hierüber zu beschwichtigen, im Jahre 1844 folgende Preisfrage gegeben: „Die pharmakologischen Eigenschaften der Borsäure und des Borax sollen in ein möglichst klares Licht gestellt werden, theils durch Prüfung der vorhandenen Thatsachen und theils durch physiologische und chemische Versuche zur Erforschung der Veränderungen, welche durch diese Arzneimittel in den organischen Functionen und Mischungen bewirkt werden.“

Drei Preisbewerber haben die Lösung dieser Aufgabe versucht und diese auch mit mehr oder weniger Glück gelöst, am befriedigendsten aber der Candidat Ludwig Binswanger, welcher später einer der geachtetsten Irrenärzte wurde. Herr Binswanger hat seiner Abhandlung, welche darauf als Doctor-Dissertation im Buchhandel erschienen ist\*), das passende Motto vorangestellt: „So lange das Dicitur, Traditur in der Arzneimittellehre noch gang und gebe ist, so lange wird man über die Arzneiwirkung eines Mittels nie ins Klare kommen, vielmehr kann nur eine gewissenhafte physiologische Prüfung auch therapeutischerseits zu einem sicheren Resultate führen.“ Aus den von Binswanger theils an sich selbst, theils an anderen Personen angestellten zahlreichen Versuchen muss gefolgert werden, dass die Borsäure unter allen arzneilich angewandten Säuren die geringste nützliche, aber auch die ge-

\*) Pharmakologische Würdigung der Borsäure, des Borax und anderer borsaurer Verbindungen. München 1846. Joh. Palm'sche Hofbuchhandlung. Im Auszuge in Buchners Repertorium 99, 33 und 159.

ringste schädliche Wirkung hat. Zwar verursacht sie in einer einigermassen beträchtlichen Gabe von 4 bis 12 Grammen verschluckt, als fremder, dem Organismus nicht befreundeter Körper Reiz, Druck, Schwere im Magen, Aufstossen, Brechneigung und selbst Erbrechen. Aber in kleineren Gaben und nach allmählicher Angewöhnung wird sie vom Magen aus schnell weiter befördert, um auf kürzestem Wege durch die Venen des Magens und Darmkanals resorbirt und in das Harnsystem übergeführt zu werden. Wenn der Kreislauf des Blutes beim Menschen in einer Minute vor sich geht und die Borsäure nach ihrem ersten Eingang durch den Mund für ihren Uebergang ins Blut und für den Durchgang durch dasselbe in den tropfenweise sich abscheidenden Urin in den Nieren, sowie für das Verweilen in der Harnblase bis zur Entleerung nach Aussen nur 10 Minuten bedarf, wie der Versuch zeigte, so ist gewiss, dass sie wenigstens zum Theil unangeeignet als fremder Stoff auch wieder auf naturgemässestem Wege durch die Urinsecretion eliminiert werde. Ich habe mich selbst überzeugt, dass die Borsäure sich sehr kurze Zeit nach dem Einnehmen und zwar im freien Zustande im Harn wiederfindet, wo man sie nach dem Eindampfen des Harnes sehr leicht nachweisen kann. In der Asche des Darmkothes konnte aber keine Borsäure entdeckt werden; sie scheint also vollständig resorbirt und mit dem Harn wieder ausgeschieden zu werden. Auf diesem Wege der Ausscheidung bedarf aber die Borsäure, um leicht resorbirt werden zu können und in das Blut zu gelangen, viel Wasser, welches sie den organischen Geweben selbst entzieht. Auf die qualitative Beschaffenheit des Blutes wirkt sie übrigens nur sehr schwach; ihre Hauptwirkung besteht in vermehrter Urinsecretion.

Trotzdem dass die Borsäure in der Pharmakopoe enthalten ist, wird sie doch kaum von einem der deutschen Staaten in die Series medicaminum d. h. in die Reihe derjenigen Arzneimittel aufgenommen worden sein, welche in den Apotheken vorrätzig gehalten werden müssen. Sollte sie aber hin und wieder als Arzneimittel, mithin im reinen Zustand verlangt werden, so kann sie in jedem pharmaceutischen Laboratorium sehr leicht durch Zersetzung des Borax mit einer der stärkeren Säuren dargestellt werden.

Früher hat man diese Zersetzung allgemein mit Schwefelsäure vorgenommen. Die fünfte Ausgabe der Pharmacopoea Borussica, welche die Borsäure auch enthielt, liess 4 Theile gepulverten Borax in 10 Th. kochenden destillirten Wassers auflösen und der noch heissen Flüssigkeit tropfenweise 1 Th. rectificirter Schwefelsäure hinzusetzen. Da das Mischungsgewicht des Schwefelsäurehydrates sich zu dem des Borax nahezu

wie 1:4 verhält, so wird bei diesem von der genannten Pharmakopoe gewählten Mengenverhältniss von Schwefelsäure und Borax, welcher ein Biborat ist, unter Ausscheidung von 2 Mg. Borsäure 1 Mg. neutrales schwefelsaures Natron gebildet. Allein der auf diese Weise dargestellten Borsäure hängt etwas Schwefelsäure so hartnäckig an, dass man diese selbst durch verlängertes Auswaschen und nochmaliges Lösen in heissem Wasser und Umkrystallisiren nicht vollkommen entfernen kann. Wackenroder hat sich durch Versuche überzeugt, dass der durch Schwefelsäure frei gemachten Borsäure jene Säure nicht als schwefelsaures Natron, sondern frei beigemischt ist und dass man dieselbe selbst durch Glühen, welches von der preussischen Pharmakopoe vorgeschrieben war, nicht vollkommen entfernen kann.

Um eine von Schwefelsäure vollkommen freie Borsäure zu erhalten, hat Wackenroder\*) im Jahre 1840 die Zersetzung des Borax mit Salzsäure zu bewerkstelligen versucht, worauf die Anwendung dieser Säure anstatt der Schwefelsäure zu genanntem Zwecke allgemein Eingang fand. Um die Auflösung von 4 Theilen gepulverten Borax in 10 Th. heissen destillirten Wassers zu zersetzen, so dass Borsäurehydrat und Chlornatrium gebildet werden, reichen gerade 3 Th. der officinellen reinen Salzsäure hin, welche 25 Procent wasserfreier Hydrochloresäure enthält. Wenn unsere Pharmakopoe weniger rigoros wäre und eine Spur Salzsäure in der Borsäure dulden würde, so wäre gegen das Wackenroder'sche Verfahren nichts einzuwenden. Allein die Pharmakopoe verlangt, dass die wässrige Lösung der Borsäure nicht nur nicht durch Chlorbaryum, sondern auch nicht durch salpetersaures Silber getrübt werde. Allein Wackenroder hat sich überzeugt, dass die nach seinem Verfahren dargestellte Borsäure, nachdem sie auf einem Filtrum gesammelt, einige Male mit kleinen Mengen kalten Wassers abgewaschen, dann durch Auflösen in wenigem heissem Wasser, Umkrystallisiren und Abwaschen mit kaltem Wasser gereinigt worden war, noch eine, wenn auch unbedeutende Spur Salzsäure enthielt, weil ihre Lösung mit salpetersaurem Silber ganz schwach opalisirte und nach längerem Stehen einige höchst geringe Flocken von Chlorsilber absetzte. Derselbe Chemiker hat indessen auch gefunden, dass schon das blosses Verwitternlassen der Borsäure durch allmähliges Erhitzen in einer Porzellanschale bis zu einigen Graden über 100° hinreiche, um sie auch von der letzten Spur Salzsäure zu befreien, so dass es möglich ist, bei Anwendung von Salzsäure eine chemisch reine Borsäure zu erhalten.

\*) Archiv d. Pharm. 2. Reihe 21, 313.

Dieses nachträgliche Erhitzen der Borsäure, um sie vollkommen frei von Salzsäure zu bekommen, macht das Verfahren Wackenroders etwas umständlich. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man zur Zersetzung des Borax reine Salpetersäure nimmt. Ein Mischungsgewicht Borax (191) erfordert zur Zersetzung 1 Mg. Salpetersäurehydrat (63), wodurch unter Bildung von 1 Mg. leicht löslichen salpetersauren Natrons 2 Mg. Borsäurehydrat (124) ausgeschieden werden. Da die officinelle reine Salpetersäure von 1,185 specifischem Gewichte 30 Procent Salpetersäurehydrat enthält, so gehören davon zur Zersetzung von 1 Mg. Borax 210 Theile, denn

$$30 : 100 = 63 : x \\ x = 210$$

Mithin sind zur Zersetzung von 100 Theilen Borax nahezu 110 Theile der officinellen reinen Salpetersäure erforderlich:

$$191 : 210 = 100 : x \\ x = 109,94.$$

Auf Grundlage dieser Erörterungen lässt sich folgende Vorschrift zur Bereitung der Borsäure geben:

Gepulverter Borax, *100 Theile*,  
werde in einem Glaskolben aufgelöst in  
siedend heissem destillirtem Wasser, *250 Theilen*.

Die noch heisse Lösung mische mit  
reiner Salpetersäure, *110 Theilen*,  
und lasse sie dann, in kaltes Wasser gestellt, 24 Stunden lang stehen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Kryställchen von Borsäure sammle auf einem Trichter, dessen Hals mit einem Glasstöpsel oder mit Baumwolle lose verstopft ist, und lasse die Flüssigkeit ablaufen, was zuletzt durch bisweiliges gelindes Erschüttern des Trichters durch Daranklopfen mit dem Finger vervollständigt wird. Nachdem der Krystallbrei noch ein paarmal mit ein wenig kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen worden ist, bringe man ihn auf ein Blatt Filtrirpapier, welches man auf einer porösen Thonplatte ausgebreitet hat, und lasse ihn da so gut als möglich trocken werden. Hierauf löse man ihn in der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge kochenden destillirten Wassers, filtrire die Lösung kochend heiss und lasse sie erkalten. Die in der Kälte ausgeschiedene Borsäure werde auf einem Filtrum gesammelt und, nachdem die Flüssigkeit so gut als möglich abgelaufen ist, bei gelinder Wärme getrocknet.

Aus den von der herauskrystallisirten Borsäure abgelaufenen Flüssigkeiten, kann durch Abdampfen bis zur Bildung eines Salzhäutchens und Abkühlen noch ein Theil der aufgelöst ge-

bliebenen Säure gewonnen werden. Die theoretische Menge Borsäure, welche aus 100 Theilen Borax auf die beschriebene Weise frei gemacht wird, beträgt nahezu 65 Th., davon erhält man aber nur 40 und als Maximum 50 Theile; die übrigen 15 Procent bleiben in der Flüssigkeit gelöst. Nimmt man also 100 Grm. Borax in Arbeit, so gewinnt man 40 bis 50 Grm. Borsäure — eine Menge, welche, wenn sie nur zu arzneilichen Zwecken dienen soll, für lange Zeit mehr als hinreichend ist.

Die nach der gegebenen Vorschrift bereitete Borsäure wird den Anforderungen der Pharmakopoe vollkommen entsprechen. Sie stellt weisse schuppenförmige, perlmutterartig glänzende, fett anzufühlende, kaum sauer schmeckende Kryställchen dar, welche beim Erhitzen ihre 3 Mg. Wasser verlieren und zu beim Erkalten glasartig erstarrender wasserfreier Borsäure schmelzen. Die Borsäure ist in kaltem Wasser schwierig, aber schon in 3 Theilen kochenden Wassers löslich; diese Lösung röthet Lackmuspapier nur schwach; damit befeuchtetes Curcumapapier erscheint nach dem Trocknen lebhaft bräunlichroth gefärbt und beim Benetzen mit verdünnter Aetzlauge geht diese Farbe ins Blaue über. Auch in Weingeist ist die Borsäure löslich; diese Lösung brennt angezündet mit grüner Flamme. Die wässrige Lösung der officinellen Borsäure muss, wie schon erwähnt, vollkommen frei von Chlor resp. Salzsäure und von Schwefelsäure sein; sie darf daher weder durch salpetersaures Silber noch durch Chlorbaryum getrübt werden. Auch darf sie kein Eisenoxyd enthalten; die geringste Spur davon würde sich in der wässrigen Lösung durch eine durch Schwefelcyankalium (Rhodankalium) bewirkte rothe Färbung zu erkennen geben.

Die Borsäure wird bisweilen in Apotheken und pharmaceutisch-chemischen Laboratorien zu Löthrohrversuchen, zu Kunstfeuern und zu anderen technischen Zwecken verlangt, wozu sie in der Regel nicht chemisch rein zu sein braucht. Zu den meisten dieser Zwecke genügt die durch den Handel beziehbare toskanische Borsäure, nachdem man sie einer gehörigen Reinigung unterworfen hat.

Wittstein\*) war meines Wissens der erste, welcher die in Toskana auf die in den chemischen Werken beschriebene Weise gewonnene rohe Borsäure einer genauen Analyse unterworfen hat. Da man, um ein solches Product gehörig reinigen zu können, vor allem die Natur seiner Beimengungen kennen muss, halte ich es für nützlich, das Resultat dieser Analyse hier mitzutheilen. In 100 Theilen der rohen toskanischen Borsäure wurden gefunden:

---

\*) Buchners n. Repertorium 72, 145.

Organische Matricie . . . . .	Spuren
Schwefelsaures Manganoxydul . . . . .	Spuren
"    Eisenoxyd . . . . .	0,365
"    Thonerde . . . . .	0,320
"    Kalk . . . . .	1,018
"    Magnesia . . . . .	2,632
"    Ammoniak . . . . .	8,508
"    Natron . . . . .	0,917
"    Kali . . . . .	0,369
Chlorammonium . . . . .	0,298
Kieselsäure . . . . .	1,200
Schwefelsäure (an Borsäure gebunden) . . . . .	1,322
Krystallisirte Borsäure . . . . .	76,494
Wasser (den Salzen angehörend) . . . . .	6,557
	100,000

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass in der ungerinigten Waare die Menge der Borsäure nicht viel über drei Viertheile beträgt, und dass der grösste Theil der Verunreinigungen aus in Wasser löslichen schwefelsauren Salzen, besonders aus schwefelsaurem Ammoniak besteht. Aber die jetzt im Handel vorkommende Borsäure ist weniger unrein, denn sie enthält nur mehr 8 bis 12 Procent fremder Stoffe, auch grösstentheils schwefelsaure Salze, und zwar in wechselnder Menge, wie die in neuerer Zeit von Vohl\*) gemachten Analysen verschiedener Proben roher toskanischer Borsäure gezeigt haben.

Um die rohe Toskanische Borsäure zu reinigen, wird es am besten sein, sie zuvor mit etwas kaltem Wasser auszuwaschen, dann in nicht zu viel kochendem Wasser, welches man mit Salzsäure angesäuert hat, aufzulösen, die Flüssigkeit kochend heiss zu filtriren und dann abzukühlen. Die herauskrystallisirte Borsäure sammle man auf Leinwand, presse den Krystallbrei aus, wasche ihn ein paarmal mit kaltem destillirtem Wasser ab, presse wieder aus, worauf die Säure in gelinder Wärme getrocknet werde. Die so dargestellte Säure ist für die meisten technischen Verwendungen rein genug; sollte sie noch reiner verlangt werden, so müsste sie noch einmal in kochendem destillirtem Wasser gelöst und umkrystallisirt werden.

\*) Dinglers polytechn. Journ. 182, 173.

**Acidum carbolicum crudum. Rohe Carbonsäure.**

S. Bd. I, S. 5.

Dieses Produkt hat der Handel als Kreosot in die Apotheken eingeschmuggelt lange bevor man von den desinficirenden Eigenschaften der Carbonsäure und von deren auf diesen Eigenschaften beruhenden Anwendung etwas wusste. Es wurde nämlich von Fabrikanten, welche sich mit der Verarbeitung des Steinkohlentheers befassen, aus diesem auf ähnliche Weise, wie man das Kreosot aus Buchenholztheer darzustellen pflegt, gewonnen und den Droguisten als Kreosot angeboten, welche es ihrerseits unter diesem Namen an die Apotheker verkauften, so dass sich in vielen Apotheken gar kein echtes Kreosot mehr vorfand und beide Produkte längere Zeit mit einander verwechselt wurden. Mein seliger Vater wurde auf diese Verwechslung dadurch aufmerksam gemacht, dass ein Apotheker, welcher Kreosot kommen liess, anstatt dessen eine krystallinische Masse erhielt, denn es war Winter und sehr kalt, so dass die Flüssigkeit während des Transportes erstarrte. Diese Thatsache veranlasste meinen Vater, Hrn. Prof. v. Gorup-Besanez in Erlangen zu ersuchen, eine vergleichende Untersuchung des Kreosotes und der Carbonsäure anzustellen. Durch diese Untersuchung\*) ist dieser Gegenstand wesentlich aufgeklärt und der Unterschied zwischen echtem Kreosot und dem sog. Steinkohlentheer-Kreosot bestimmt nachgewiesen worden.

Um die rohe Carbonsäure zu gewinnen, wird der Steinkohlentheer in grossen eisernen Destillirblasen einer fractionirten Destillation unterworfen. Das zuerst bis ungefähr 170° C. übergehende Destillat ist das leichte Steinkohlentheeröl, ein Gemisch von Benzol (Benzin), Toluol und anderen derartigen unter sich homologen Kohlenwasserstoffen (Xylol, Cumol, Cymol), welches für die Benzinproduction zum Zweck der Anilinfabrikation und für andere industrielle Zwecke ein schätzbares Material ist. Hierauf folgt unter fortwährender Temperaturerhöhung bis zu 220° und darüber das schwere Steinkohlentheeröl von dunkelbrauner Farbe, dickflüssiger als das leichte Oel und von einem specifischen Gewichte von 0,9 bis 1,2. Als Rückstand bleibt das Steinkohlentheerpech.

Im schweren Steinkohlentheeröl ist die Carbonsäure in verschiedener Menge enthalten, gemischt mit zahlreichen anderen Produkten, wie Cresol, Naphtalin, Paraffin, Anilin und ähnlichen Basen etc. Am reichsten daran ist das zwischen 180

---

\*) Buchners Repertorium, 3. Reihe 3, 359; dann ausführlich in den Annal. d. Chem. u. Pharm. 86, 223.

und 210° Uebergende, Kreosotöl genannt. Dieses wird dann noch einmal in einem Destillirapparat einer fractionirten Destillation unterworfen. Dieser Apparat hat im cylinderförmigen Helme übereinander stehende Teller, worauf sich die Stoffe von hohem Siedepunkt verdichten, um von da wieder in die Blase zurückzuffliessen, während die an Carbolsäure reichen Dämpfe sich erst im Kühlrohr verdichten. Das auf diese Weise gewonnene Destillat kann als die rohe Carbolsäure der Pharmakopoe gelten; es enthält 50 bis 60 Procent Carbolsäure nebst Cresol, ein wenig Naphtalin, färbenden Stoffen etc.

Die Pharmakopoe schildert die rohe Carbolsäure als eine röthlichbraune, mehr oder minder durchsichtige Flüssigkeit von starkem empyreumatischem Geruche, in Wasser wenig, leichter in Weingeist und zum grössten Theile in heisser Aetznatronlauge löslich. Dann verlangt die Pharmakopoe, dass die rohe Carbolsäure wenigstens 50 Procent reiner Carbolsäure enthalte. Diese Forderung ist zwar ganz billig, aber die Pharmakopoe gibt kein Mittel an die Hand, wodurch man erkennen kann, dass ihr Verlangen erfüllt sei. Wenn das Produkt einen ziemlich reinen castoreumartigen Geruch hat und in der Gefrierkälte Krystallnadeln ausscheidet oder gar krystallinisch erstarrt, oder wenn es sich auch in ziemlich stark verdünnter Kalilauge oder Natronlauge beim Zusammenschütteln zum grössten Theile löst, so lässt sich daran schon ungefähr erkennen, dass es Carbolsäure in genügender Menge enthält. Zum Glück kommt es bei der Anwendung der rohen Carbolsäure nicht so sehr darauf an, ob sie einige Procent Phenol mehr oder weniger enthält, wesshalb auch die Prüfung auf ihren Gehalt nicht besonders genau zu sein braucht. Vielleicht liesse sich zu seiner beiläufigen Schätzung der Grad der Intensität der violetten Färbung benützen, welche in der wässrigen Lösung durch Eisenchlorid bewirkt wird. Wenn man z. B. von der rohen und von der krystallisirten Carbolsäure je 4 oder 5 Grm. in einem Liter Wasser löst und jede Lösung mit der gleichen Menge verdünnter Eisenchloridlösung versetzt und man müsste dann, um in beiden Flüssigkeiten einen gleichen Grad der Färbung herzustellen, die Lösung der krystallisirten Säure noch mit 1 Liter Wasser verdünnen, also auf das doppelte Volumen bringen, so könnte daraus wohl annähernd geschlossen werden, dass die rohe Säure um die Hälfte weniger Phenol als die krystallisirte, mithin 50 Procent davon enthält.

Hager\*) hat sich die Mühe gegeben, ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes der rohen Carbolsäure auszumitteln, welches angewendet werden kann, wenn der Gehalt 70 Procent

\*) Commentar zur Pharm. Germ. S. 53.

nicht übersteigt. Er bereitet sich eine starke Kalilauge von 1,35 bis 1,40 spec. Gewicht durch Auflösen von geschmolzenem Aetzkali in Wasser, 10 Vol. derselben mischt er dann mit 10 Vol. starken Weingeistes durch Zusammenschütteln. Dieser Mischung, welche sich in der Ruhe wieder in zwei Schichten scheidet, wird nun so viel Wasser hinzugeträpelt, bis unter sanftem Schütteln beide Schichten verschwinden, wozu gewöhnlich  $2\frac{1}{2}$  Vol. Wasser hinreichen. Eine 5 Cm. hohe Schicht dieser Lauge wird in einem circa 20 Cm. langen und 1,4 Cm. weiten Reagircylinder mit einer ebenfalls 5 Cm. hohen Schicht der rohen Carbolsäure übergossen; man schüttelt gut durcheinander, erhitzt bis zum Sieden und lässt erkalten. Die Mischung hat sich nun in zwei Schichten geschieden, eine untere rein schwarzbraune und eine obere trübe, etwas hellere. Die Gränze zwischen beiden Schichten lässt sich, von oben betrachtet, recht gut erkennen und die Vermehrung der unteren Schicht mittelst eines angelegten Centimeterstabes abschätzen. Um aber die Höhe der unteren Schicht noch sicherer zu erkennen, lässt Hager eine 5 bis 8 Cm. hohe Schicht Petroleumbenzin dazu geben, sanft durchschütteln, kurze Zeit gelind erwärmen und nach dem Erkalten die untere Schicht wieder messen. Ihre Zunahme gibt die Menge Carbolsäure in dem zu prüfenden Kreosotöle annähernd an. Hat z. B. bei einem Volumen von 5 Cm. Höhe die alkalische Schicht um 1 Cm. zugenommen, so enthält das Kreosotöl  $\frac{1}{5}$  Vol. oder 20 Vol. Procent noch nicht ganz reiner Carbolsäure. Dafür erhält man, wie durch Versuche gefunden ist, die Menge reiner Carbolsäure, wenn man  $\frac{1}{5}$  der Vol. Procentzahl abzieht. Im gegebenen Beispiele würde also der Gehalt an reiner Carbolsäure annähernd 16,7 Procent betragen.

Ein anderes Verfahren zur Prüfung der rohen Carbolsäure auf ihren vorschriftsmässigen Gehalt beschreibt Herr Apotheker Hirsch in seinem neuesten Werke: „Die Pharmacopoea Germanica verglichen mit den jüngsten Ausgaben der Pharmacopoea Borussica etc.“ Dieses Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft der Carbolsäure, mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die Carbolschwefelsäure zu bilden, welche mit Baryt ein lösliches Salz gibt. Zur Ausführung desselben erwärmt man 2 bis 3 Grm. der rohen Säure im Wasserbade zur Austreibung von etwa vorhandenem Weingeist oder Holzgeist, fügt darauf vorsichtig und unter Umrühren eine gleiche Menge reiner concentrirter Schwefelsäure zu, lässt eine Weile bei 50 bis 60° C. stehen, verdünnt dann mit Wasser, digerirt mit kohlen-saurem Baryt im Ueberschuss, filtrirt das gebildete carbolschwefelsaure Salz vom unlöslichen kohlen- und schwefelsauren Salze ab, fällt aus dem Filtrat den Baryt durch

verdünnte Schwefelsäure und berechnet endlich aus dem Gewicht des ausgewaschenen, getrockneten und geglühten schwefelsauren Baryts den Gehalt der Probe an Carbolsäure. 100 Theile schwefelsauren Baryts entsprechen 80 Th. Carbolsäure.

Die rohe Carbolsäure wird als Desinfectionsmittel anstatt der krystallisirten in allen den Fällen angewendet, in welchen man grösserer Massen davon zum Desinficiren von Abritten, Senkgruben, Nachtstühlen, Viehställen, Transportwägen für Vieh auf Eisenbahnen bedarf, wo es sich darum handelt, dass die Desinfection nicht nur wirksam, sondern auch so wohlfeil als möglich geschehe. Um das Mittel zu diesem Zwecke bequem versenden und gebrauchen zu können, pflegt man es durch Vermengung mit Kalkhydrat, Gyps, Kieselerde, Steinkohlen- oder Holzkohlenpulver etc. in feste pulverige Form zu bringen. Die zu desinficirenden Lokalitäten oder Gegenstände werden entweder mit einem solchen Pulver, welches ungefähr 5 Procent roher Carbolsäure enthält, bestreut oder damit gespült, nachdem man es mit Wasser angerührt hat. Ich halte den carbolsauren Kalk, d. h. die Mischung der rohen Carbolsäure mit Kalk nicht für so wirksam wie die freie Carbolsäure, wesshalb ich dem mit Gypsmehl oder Kieselerde (Kieselguhr) bereiteten Desinfectionspulver den Vorzug gebe. Zu derartigen Gemengen gehört das Douglas'sche Desinfectionspulver, welches der Hauptsache nach aus carbolsaurem und schwefligsaurem Kalk besteht. Auch die Süver'sche Desinfectionsmasse, bestehend aus 100 Kalkhydrat, 30 Gypsmehl oder schwefelsaurer Magnesia, 20 Kochsalz oder rohem Chlormagnesium und 20 Steinkohlentheer kann hierher gerechnet werden.

Man hat getadelt, dass die Pharmakopoe nicht ausdrücklich verlangt, dass die rohe Carbolsäure vorsichtig aufbewahrt werde, und dass sie in der Tabelle C nicht bei den Arzneimitteln verzeichnet ist, welche von den übrigen zu trennen sind. Muss denn alles befohlen werden, was zu thun sich gleichsam von selbst versteht? Kein Apotheker wird die unangenehm riechende rohe Carbolsäure in Reihe und Glied mit den übrigen Arzneistoffen stellen; auch ist am Schlusse der Tabelle C deutlich gesagt, dass andere in den Apotheken vorkommende Arzneistoffe, welche eine ähnliche Wirkung haben wie die in der Tabelle aufgeführten, gleichfalls von den übrigen Arzneistoffen zu trennen und in den abgesonderten Räumen aufzubewahren sind wie die Arzneimittel der Tabelle C. Ein vorsichtiger Apotheker weiss, was er in dieser Hinsicht zu thun hat.

**Acidum carbolicum crystallisatum. Carbonsäure.**

S. Bd. I, S. 5.

Um die rohe Carbonsäure weiter zu reinigen und in krystallisirte Carbonsäure oder Phenylsäure zu verwandeln, benützt man zunächst ihre Eigenschaft, von ziemlich verdünnter Aetzlauge gelöst zu werden, während andere Beimischungen darin unlöslich sind. Die Operation des Auflösens in Aetznatronlauge von geringer Stärke geschieht in grossen Behältern und wird durch eine Rührvorrichtung so wie durch Wärme unterstützt. Aus der von den ungelösten Stoffen abgezogenen Lauge werden durch Eintragen von dicklicher Kalkmilch und fortgesetztem Erwärmen noch einige Verunreinigungen entfernt, namentlich Naphtalin, Brandharze, Farbstoffe, welche sich in Verbindung mit Kalk auf der Oberfläche abscheiden. Die davon getrennte klare Lauge versetzt man mit ein wenig Schwefelsäure, um zuvor noch aufgelöstes Naphtalin, Brandharz und Cresol auszuscheiden, und erst nach Ausscheidung und Entfernung dieser Stoffe wird, um die Carbonsäure frei zu machen, noch mehr Schwefelsäure zugesetzt, so dass eine concentrirte Lösung von Glaubersalz entsteht, worauf die Carbonsäure ölartig schwimmt. Diese wird, nachdem die Glaubersalzlösung abgezogen ist, mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen und dann einer fractionirten Destillation unterworfen. Zuerst geht grösstentheils Wasser über; was bei 180 bis 200° destillirt, ist Carbonsäure, welche, um noch dabei befindliche färbende Stoffe zu oxydiren resp. zu zerstören und auszuscheiden, abermals nach Zusatz einer angemessenen Menge doppelchromsauren Kalis und Schwefelsäure destillirt wird. Bisweilen pflegt man die Carbonsäure vor dieser Behandlung, um unangenehm riechende flüchtige Schwefelverbindungen (Schwefelphenyl etc.) zu beseitigen, mit Bleioxyd und Natronlauge zu erwärmen, bis der üble Geruch verschwunden ist, worauf man Schwefelsäure zusetzt und die Carbonsäure vom gebildeten Schwefelblei, schwefelsauren Bleioxyd und schwefelsauren Natron trennt. Zuletzt wird das Produkt in gläsernen Retorten rectificirt und in Gefässen an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Der flüssig gebliebene, von den Krystallen abgegossene Theil kann, wenn er einer fractionirten Destillation unterworfen wird, wobei das zuerst Uebergehende zu entfernen ist, noch eine Portion krystallisirter Carbonsäure liefern.

Aus den von der Pharmakopoe beschriebenen Eigenschaften der krystallisirten Carbonsäure ist ersichtlich, dass jene kein vollkommen reines Produkt verlangt, denn die reine Carbonsäure ist nicht im mindesten röthlich gefärbt, sondern bildet

vollkommen farblose Nadeln, die erst bei 42° schmelzen, während die officinelle Carbonsäure schon bei 25 bis 30° flüssig wird. Die reine Carbonsäure riecht auch bei weitem nicht so stark und unangenehm wie die noch nicht ganz gereinigte; ihr Geruch erinnert an Castoreum, worin Wöhler wirklich Carbonsäure nachgewiesen hat. Die reine Säure siedet erst bei 185°, die officinelle schon bei 180°. Das specifische Gewicht der letztern im geschmolzenen Zustande ist ungefähr 1,060; die geschmolzene reine Säure hat ein specifisches Gewicht von nahezu 1,066. Die Carbonsäure der Pharmakopoe braucht sich erst in 50 bis 60 Theilen kalten Wassers klar zu lösen, aber die reine Säure ist schon in 17 bis 20 Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur löslich. Uebrigens ist die officinelle Säure für alle die Fälle, in welchen sie therapeutisch benützt wird, hinlänglich rein, aber es kommt jetzt schon eine Säure im Handel vor, welche die von der Pharmakopoe verlangte an Reinheit übertrifft.

Wissenswerth ist ferner, dass die Carbonsäure eine gewisse Menge Wasser aufnimmt und damit die Fähigkeit verliert zu krystallisiren; schon ein Gehalt bis zu 7 Procent bewirkt, dass die Carbonsäure auch bei mittlerer Temperatur ölig flüssig bleibt. Da die Verwendung der festen Carbonsäure in der Receptur unbequem ist, so lässt sich diese Eigenschaft, sich mit einer bestimmten Menge Wasser zu verflüssigen, benützen, um ihren Gebrauch zu erleichtern. Zu demselben Zwecke hält man in einigen Apotheken eine Mischung aus gleichen Theilen Carbonsäure und verdünnten Weingeistes vorräthig. Um auf ärztliche Vorschrift eine Auflösung von Carbonsäure in Wasser zu bereiten, muss die Mischung gut geschüttelt werden, bis sich am Boden der Flasche keine Tröpfchen mehr zeigen.

Die Carbonsäure hat einen so schwachen sauren Charakter, dass ihre wässerige Lösung nicht einmal Lackmus röthet, und dass sie die Kohlensäure aus ihren Verbindungen nicht auszutreiben vermag, dass sie im Gegentheil durch Kohlensäure aus ihren salzigen Verbindungen, welche sehr wenig Beständigkeit haben, in Freiheit gesetzt wird. Auch schmeckt die Carbonsäure nicht im mindesten sauer, sondern sehr brennend, und dieser Geschmack ist schon ein Fingerzeig für ihre starke ätzende Wirkung. Andererseits zeigt die Carbonsäure einige Analogie mit dem Alkohol, wesshalb sie auch Phenylalkohol genannt wird. Den Namen Carbonsäure hat ihr Runge gegeben, der sie zuerst im Steinkohlentheer aufgefunden hat, um an ihre Abkunft aus Kohlen und an ihre ölige Beschaffenheit zu erinnern. Laurent nannte sie Phenylhydrat auch Phensäure von  $\varphi\alpha\iota\nu\omega$ , ich leuchte, weil sich das Benzin, welches er mit Phen bezeichnete und welches als

Phenylhydrür betrachtet werden kann, im Leuchtgase findet. \*) Von Gerhardt endlich hat die Verbindung den Namen Phenol bekommen.

Durch die Eigenschaft der wässerigen Lösung, auf Zusatz einiger Tropfen flüssigen Eisenchlorides eine einige Zeit andauernde violette Farbe anzunehmen, unterscheidet sich die Carbonsäure vom Kreosot, sowie auch dadurch, dass ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan davon dunkelblau gefärbt wird, welche Reaction aber nicht besonders empfindlich ist. Eine sehr empfindliche Farbenreaction, welche zur Erkennung der Carbonsäure benützt werden kann, erhält man nach Lex\*\*), wenn carbonsaures Ammoniak der oxydirenden Wirkung unterchlorigsaurer Salze, des Chlors, Broms etc. ausgesetzt wird, wodurch auch eine blaue Färbung eintritt. Um diese deutlich hervorzurufen, erwärmt Flückiger\*\*\*) die zu prüfende Flüssigkeit mit ungefähr  $\frac{1}{4}$  Volum Ammoniak und gibt sie in eine geräumige Porzellanschale, so dass diese gut davon befeuchtet wird. Dann giesst er die Flüssigkeit wieder aus der Schale und neigt über letztere ein Gefäss mit Brom, so dass die sich senkenden Bromdämpfe in Berührung mit den von den Wänden der Schale herabfliessenden Tropfen kommen. Hat man mit reinem Phenol zu thun, so entstehen an den Berührungsstellen schöne reinblaue Zonen, während Kreosot entweder braune Produkte oder doch nur schmutzig grüne Färbungen zeigt. Von den übrigen Reactionen, welche in neuester Zeit zum Nachweis von Carbonsäure in Vorschlag gebracht worden sind, will ich noch der von Landolt†) beobachteten erwähnen, darin bestehend, dass Bromwasser, im Ueberschuss zu einer verdünnten wässerigen Phenollösung gefügt, sogleich einen gelblich-weissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Tribromphenols ist diese Reaction ungemein empfindlich, aber Brom muss im Ueberschuss vorhanden sein, denn bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet anfangs die Fällung. Es muss aber bemerkt werden, dass diese Reaction, wodurch Phenol im Harne nachgewiesen werden konnte, auch in anderen Flüssigkeiten und namentlich in solchen, welche Kreosot enthalten, eintritt, allein der Niederschlag von Tribromphenol unterscheidet sich von ähnlichen Niederschlägen dadurch, dass er beim Erwärmen mit etwas Natriumamalgam und Wasser zu Phenol reducirt wird, welches beim Ansäuern mit ver-

\*) Annal. d. Pharm. 23, 70.

\*\*) Berichte der Berliner deutschen chem. Ges. 1870, Nr. 9, 457.

\*\*\*) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1873, Nr. 11.

†) Berichte d. Berliner deutschen chem. Ges. 1871, Nr. 14, 770.

dünnter Schwefelsäure sich als ölige Tröpfchen ausscheidet und auch durch den charakteristischen Geruch erkannt werden kann. Da ein Molekül Phenol ( $C_6H_6O = 94$ ) 1 Molekül Tribromphenol ( $C_6H_3Br_3O = 331$ ) liefert (erhalten wurden 326,5 und 328,1 Bromverbindung), so kann dieses Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols benützt werden. Auch der Beobachtung von Plugge\*) sei hier gedacht, dass selbst in einer sehr verdünnten Carbolsäure-Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul, vorausgesetzt, dass Spuren von salpetriger Säure dabei sind, beim Erwärmen eine intensiv rothe Färbung entsteht.

Die Carbolsäure ist wegen ihrer Beziehungen zu zahlreichen anderen wichtigen organischen Stoffen, z. B. zum Benzol (Phenylhydrür), zum Brenzcatechin (Oxyphensäure) und zur Pyrogallussäure, sowie zur Salicylsäure und dadurch zum Salicin, ferner zum Anilin (Phenylamin) und zur Pikrinsäure (Trinitrophenylsäure) etc. zu grosser theoretischer Bedeutung gelangt. Indem nun daraus die Pikrinsäure im Grossen für die Färberei bereitet wird, hat sie auch an technischem Interesse gewonnen. Aber die III. Aerzte und Apotheker interessiert am meisten die Eigenschaft der Carbolsäure, niedere Organismen zu zerstören, ihre fäulnisswidrige Eigenschaft und ihre sonstigen Wirkungen auf den Körper, wodurch sie eines der wichtigsten Heilmittel geworden ist.

Die Carbolsäure wird in der neueren Zeit vielfach angewendet als Verbandwasser bei stark eiternden und übel riechenden Geschwüren und Wunden, oder auch bei ganz frischen Wunden und Geschwüren, um jeder Verunreinigung derselben durch Pilze und Infusorien zuvorzukommen. In der That vernichtet auch die Carbolsäure die niederen Organismen selbst in grosser Verdünnung noch. Es schützt ferner diese Säure sehr energisch die organischen Substanzen vor Fäulniss, vernichtet und unterdrückt Gährungsvorgänge.

Die Carbolsäure wurde, um vermuthete Pilzbildungen im Blute, oder um einen vermutheten Gährungsvorgang im Blute zu unterdrücken, z. B. bei Pyaemie etc. auch innerlich gegeben. In concentrirter Lösung ätzt die Carbolsäure sehr stark, in verdünnter Lösung oder von Wunden aus wird sie ins Blut aufgenommen und durch den Harn ausgeschieden, letzterer wird dabei dunkelgrün. In etwas grösserer Menge, zu 1,0 Grm. innerlich genommen, treten heftige Vergiftungserscheinungen auf: Eingenommensein des Kopfes, vollständige Gefühl- und Bewusstlosigkeit mit Delirien und Convulsionen, welchen Collapserscheinungen folgen: weite Pupillen, blasse kalte Haut, Ver-

\*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1872, 137.

langsamung der Respiration und des Herzschlages und Erniedrigung der Körpertemperatur. Eine Anzahl Todesfälle wurden schon durch diesen Körper erzeugt. Als Gegenmittel ist Zuckerkalk empfohlen.

Äusserlich bei Wunden, Schlangen- und Insektenbiss etc. in wässriger Lösung in dem Verhältniss von 1 : 30. Innerliche Maximalgabe 0,05 pro dosi, 0,15 pro die.

Dass man auch bei äusserlicher Anwendung der Carbolsäure in gesättigter Lösung sehr vorsichtig sein muss, beweisen zwei von Hrn. Prof. Köhler in Tübingen im medic. Correspondenzblatte des württemberg. ärztlichen Vereins, 1872, Nr. 6 und 7, erzählte Fälle von Vergiftungen durch Carbolsäure als Mittel gegen Scabies, wovon der eine binnen wenigen Minuten tödtlich verlief.

Hier sei auch einer Mischung gedacht, welche Hager gegen den Schnupfen empfohlen und Olfactorium anticatarrhoicum genannt hat. Dieses Mittel besteht aus 5 Theilen reiner Carbolsäure, 6 Theilen Salniakgeist, 10 Theilen Wasser und 15 Theilen Weingeist. Damit tränkt man Baumwolle, womit ein 30 bis 45 Grm. fassendes Glasgefäss mit weiter Oeffnung halb gefüllt ist. Das Glas muss mit einem Glasstöpsel verschlossen werden, trotzdem färbt sich die Mischung, wenn Luft hinzutritt, in Folge von Anilinbildung nach und nach intensiv veilchenblau. Dieses Mittel soll bei beginnendem Schnupfen und auch bei ausgebildetem Katarrh gute Dienste leisten, wenn man täglich mehrere Male, besonders Morgens und Abends kräftig daran riecht. E. Brand\*) hat von diesem Coryzarium bei einer Reihe von Versuchen ebenfalls gute Wirkung beobachtet.

Die Carbolsäure muss nicht nur als stark wirkender Körper vorsichtig, sondern auch in einem mit Glasstöpsel wohlverschlossenem Gefässe aufbewahrt werden, denn in Berührung mit feuchter Luft zieht sie nach und nach Wasser an und zerfließt dadurch zu einer bei 0° noch nicht erstarrenden Flüssigkeit.

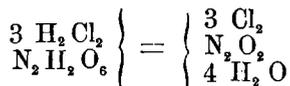
### Acidum chloro-nitrosum. Königswasser.

S. Bd. I, S. 6.

Die Pharmakopoe lässt das Königswasser unmittelbar vor der Abgabe durch Mischen von 3 Theilen Salzsäure mit 25 Proc. wasserfreier Hydrochlorsäure und von 1 Th. Salpeter-

\*) Berliner klin. Wochenschr. 1872, Nr. 12 ; auch neues Repert. f. Pharm. 21, 628.

säure mit 30 Proc. Salpetersäurehydrat bereiten. Damit diese beiden Säuren sich wechselseitig zersetzen, muss 1 Mg. Salpetersäurehydrat (63) auf 3 Mg. Salzsäure (109,5) wirken nach dem Schema:



Die Menge der Salpetersäure verhält sich zu derjenigen des Chlorwasserstoffes demnach nahezu wie 1 : 1,74, während das Verhältniss dieser beiden Agentien in den von der Pharmakopoe vorgeschriebenen Quantitäten der genannten officinellen Säuren wie 1 : 2,5 ist, so dass sich ein nicht unbedeutender Ueberschuss von Salzsäure in der Mischung befindet, was aber deren Güte keineswegs beeinträchtigt.

Nach obigem Schema sollten bei der Einwirkung von 1 Mg. Salpetersäure auf 3 Mg. Salzsäure aus dieser alle 3 Mg. oder Doppelatome Chlor unter Bildung von Stickoxyd und Wasser frei werden und ihre auflösende Kraft auf Gold und Platin so gut wie auf andere Metalle äussern können. Diess ist aber in Wirklichkeit nicht so, wie zuerst E. Davy, dann Baudrimont beobachtet und zuletzt insbesondere Gay-Lussac\*) durch eine Reihe schöner Experimente bewiesen hat. Aus den Untersuchungen Gay-Lussac's muss mit Bestimmtheit gefolgert werden, dass bei der Bildung des Königswassers nicht alles Chlor der Salzsäure ungebunden auftritt, sondern nur ein Theil davon, während ein anderer Theil sich mit Stickoxyd zu Verbindungen vereinigt, wovon die eine als salpetrige Säure betrachtet werden kann, deren drittes Mg. Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt ist, während die andere, der Untersalpetersäure entsprechend, auf 1 Mg. Stickoxyd 2 Mg. Chlor enthält. Die eine dieser in wechselnden Verhältnissen auftretenden Verbindungen wird chlorsalpetrige Säure und die andere Chloruntersalpetersäure genannt. Beide Verbindungen entweichen beim Erwärmen des Königswassers nebst dem freien Chlor als Gas, welches beim Hindurchleiten durch eine stark abgekühlte Röhre sich zu einer schon bei  $-7^\circ$  siedenden tief röthbraunen Flüssigkeit verdichtet. Beim Eintragen von Gold in Königswasser wirkt nur das freie Chlor, aber nicht das vom Stickoxyd gebundene auflösend auf dieses Metall; die Chloruntersalpetersäure entweicht hierbei mit der chlorsalpetrigen Säure als rothe Dämpfe, welche, in Wasser geleitet, in salpetrige Säure, Salpetersäure und Chlorwasserstoff zerfallen.

\*) Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. 23, 203; auch Annal. der Chem. u. Pharm. 66, 213.