Gewicht des Glases mit dem Korke.	Weingeist von 84 Proc.	Zeitdauer.	Gewichts- differenz.
b) 15,294 Grm. (bei 20°)	71,165 Grm.	24 Stunden	+ 0,001 Grm.
	Weingeist von 20 Proc.	32 "	0
c) 30,482 " (bei 22°)	20,491 Grm.	48 "	+ 0,001 " (bei 21°).

Die völlige Unveränderlichkeit des Gewichts in den ersten beiden Versuchen unter völligem Gleichbleiben des Niveaus der Flüssigkeit zeigt evident den vollständigsten Verschluss mittelst des Korkes. In den andern beiden Versuchen zeigte sich selbst eine Gewichtsvermehrung um 4 Milligrm., die in dem einen Falle durch die Temperaturerniedrigung sich erklärt, in dem andern Falle aber darauf hinweist, dass die Temperatur der umgebenden Luft nicht immer genau die der Gefässe und Flüssigkeiten ist. Diese Abweichungen treten weit merklicher hervor, wenn die Wägungen in einem künstlich erwärmten Zimmer vorgenommen werden. Wie stark aber auch die Volumänderung der Flüssigkeit eintreten mag, eine von Verdunstung des starken Weingeistes abzuleitende Gewichtsverminderung findet selbst binnen mehreren Tagen nicht im Mindesten statt.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber Spiritus aetheris nitrosi Pharm. boruss.;

von

B. Sandrock.

Es ist von verschiedenen Seiten in diesem Archive der unzweckmässigen Vorschrift der Pharmakopöe zur Bereitung dieses Medicaments Erwähnung gethan, nachdem schon Mohr im Commentar dieselbe beleuchtet und mit Recht deren Mangelhaftigkeit dargelegt hat. Die Pharmakopöe lässt zunächst 24 Unzen *Spirit. vini alcoholisatus* mit 3 Unzen *Acid. nitr. fumans* mischen und der Destillation unterwerfen, bis 20 Unzen übergegangen sind. Hier ist die Destillation nicht weit genug getrieben; destillirt

man weiter, was ohne Gefahr geschehen kann, so ist die jetzt übergehende Flüssigkeit viel gehaltreicher an Salpeteräther, als die bereits erhaltene, denn dieser bildet sich erst grösstentheils zu Ende der Operation, wie unten an einem Beispiel dargelegt werden soll. Jene 20 Unzen sollen mit *Magnesia usta* entsäuert, dann die abgegossene Flüssigkeit rectificirt werden. Die erste Unze des Uebergehenden soll verworfen werden. Hier steckt der zweite Fehler, denn diese Unze ist gehaltreicher an Salpeteräther, als das folgende Destillat. Zur Nachweisung eines gewissen Gehalts an Salpeteräther habe ich mich einer höchst einfachen Methode bedient, einfacher als die von Mohr befolgte, beruhend auf Mischen des betreffenden Products mit Wasser und event. Abscheiden des Aethers auf diese Weise. Aus dem officinellen *Spir. aetheris nitr.* kann man durch Wasser keinen Aether abscheiden, weil er zu wenig davon enthält, wohl aber aus dem gedachten spätern Destillat bei der Nachdestillation, und ebenfalls aus dem bei der Rectification zu verwerfendem ersten Destillat. Mit dem grössern Gehalt an Salpeteräther correspondirt denn auch eine Zunahme des spec. Gewichts und gleichzeitig eine Erniedrigung des Siedepuncts, da das spec. Gewicht des Salpeteräthers höher als das des Alkohols, dagegen der Siedepunct niedriger ist, wie bekannt, und weiter noch geprüft werden soll.

Es möge hier nur ein Beispiel aufgeführt werden, da es zu weit führen würde, eine Reihe von ausgeführten Versuchen vorzuführen, die im Wesentlichen dieselbe Richtung hatten und dasselbe Endresultat ergaben.

6 Pfd. *Spir. vini alcoholisat.* wurden mit 12 Unzen *Acid. nitr. fum.* von 1,520 spec. Gew. gemischt, und vorschriftsmässig 5 Pfd. abgezogen. Die ersten Quantitäten des Destillats zeigten durch Geruch und spec. Gewicht, dass sie fast reiner Alkohol waren. Die in Summa erhaltenen 5 Pfd. hatten ein spec. Gew. 0,835. Wasser schied aus demselben keinen Aether ab. Bei fortgesetzter Destillation wogen die weiter übergegangenen 4 Unzen 0,864. Mit Wasser gemischt schied sich eine bedeutende Schicht Salpeteräther ab. Durch fortgesetzte ruhige Destillation

wurden noch 8 Unzen von denselben Eigenschaften erhalten. Die zuerst erhaltenen 5 Pfd. *Spir. aeth. nitr.* wurden mit $\frac{1}{2}$ Unze Magnesia behandelt, und später vorschriftsmässig der Rectification unterworfen. Die zuerst übergezogenen 4 Unzen wurden besonders aufgefangen; sie zeigten das spec. Gew. 0,850. Mit gleichen Theilen Wasser gemischt, schied sich aus denselben eine bedeutende Schicht Aether ab. Das fernere Destillat wurde fractionirt, die ersten $3\frac{1}{2}$ Pfund hatten das von der Pharmakopöe verlangte spec. Gew. 0,823, desgleichen das folgende Pfund. Durch Wasser konnte aus beiden Theilen kein Aether abgeschieden werden. Der Umstand, dass die beiden Fractionen ein gleiches spec. Gewicht hatten, lässt auf den geringen Gehalt derselben an Aether schliessen. Dass die in den erwähnten Fällen durch Wasser abgeschiedene Flüssigkeit wirklich Salpeteräther war, wird im Folgenden noch dargelegt werden.

Es kann nun die Frage aufgestellt werden: was bestimmte die Pharmakopöe, dass sie beim Nachdestillat die Destillation nicht weiter treiben liess, und später bei der Rectification jenen Antheil verwerfen liess? Dem nicht Inspirirten bleibt es ein Räthsel, warum ein solcher Verlust an Aether resp. an *Spir. aeth. nitr.* herbeigeführt wurde. Dem Vernehmen nach soll auf diese Weise ein Spiritus gewonnen werden, der weniger leicht sauer wird. Dieser Zweck ist freilich relativ erreicht, insofern alle Körper weniger hervortretende Reactionen zeigen, je verdünnter sie sind. Allein man hätte zweckmässiger die Nachdestillation weiter treiben, vom rectificirten Destillat nichts zu verwerfen brauchen, und mit Alkohol verdünnen können, um dasselbe Resultat zu erreichen, wenn anders man nicht vorzog, dem Präparat ein höheres spec. Gewicht zu geben durch einen grössern Gehalt an Aether. Man hätte ein Präparat zu erzielen trachten können und sollen, welches so reich an Aether wäre, dass derselbe durch Wasser zum Theil, wenn auch geringer hätte abgeschieden werden können, was ein gutes Kriterium für die Güte desselben gegeben hätte, da das spec. Gewicht beim officinellen

Aetherspiritus nichts beweist, und eben so gut vom Aethergehalt, als vom Wassergehalt herrühren kann.

Man wird leicht auf die Vermuthung geführt, dass jenes Fractioniren bei der Rectification dazu dienen solle, das sich bei der Rohdestillation bildende Aldehyd zu beseitigen; allein diese Voraussetzung ist thatsächlich unbegründet. Aldehyd siedet bei derselben Temperatur als *Aether nitrosus*. Der *Spir. aeth. nitr.* nach der Pharmakopöe enthält so gut Aldehyd, als der Nachlauf bei der Rohdestillation und der Vorlauf bei der Rectification. Alle diese Flüssigkeiten bräunen sich sofort durch Aetzkali.

Aus den oben erwähnten Flüssigkeiten, die nach der Pharmakopöe zu verwerfen sind, habe ich durch Abscheiden mittelst Wassers den *Aeth. nitr.*, so rein dies hieraus möglich ist, dargestellt. Dies Abscheiden musste in einer Kältemischung geschehen, um grosse Verluste zu vermeiden. Der so gewonnene Aether wurde, um Alkohol und Aldehyd zu entfernen, wiederholt mit Wasser gewaschen, dann über Magnesia und zuletzt über *Kali aceticum* rectificirt. Diese Rectificationen geschehen aus einem Wasserbade von 20—25° R., während die Vorlage in einer Kältemischung auf 0° R. gehalten wurde. Der so erhaltene Aether wog bei 41° R. 0,901, sein Siedpunct lag bei 46° R. Er war gelb von Farbe und von bekanntem, aber höchst penetrantem Geruch. So viel auch mit Wasser gewaschen, so war er doch nicht absolut frei von Aldehyd, denn Kali färbte denselben noch, wenn auch wenig.

Ein interessanter Versuch wurde von mir ausgeführt, um diesen Aether in Alkohol und salpetrige Säure zu zerlegen. Ein Quantum desselben wurde nämlich mit gleichen Theilen Kalilauge von 1,340 spec. Gew. in ein Glas gegeben, luftdicht verschlossen und neun Monate lang unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die obere Schicht, den Aether haltend, abgegossen. Der Siedepunct dieser Flüssigkeit lag bei 30° R. Da der angewendete Aether bei 46° kochte, so liess sich auf eine Zerlegung schliessen. Bei fortgesetztem Sieden stieg das Thermometer endlich

auf 60° R. nahe dem Siedepunct des Alkohols. Der so erhaltene Rest verhielt sich ganz wie Alkohol, brannte namentlich angezündet mit Alkoholflamme, ohne einen Rückstand von Wasser zu hinterlassen. Die untere Kalischicht, bei jenem Versuche erhalten, wurde im Wasserbade erwärmt, bis aller Geruch nach Aether verschwunden war, hierauf in Wasser gelöst, und theilweise mit Chlorwasserstoffsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Die erhaltene Flüssigkeit roch stark nach salpetriger Säure, und auf Zusatz von gelöstem Harnstoff entwickelte sich mit Heftigkeit Kohlensäure, so dass die Anwesenheit der salpetrigen Säure hinreichend constatirt schien. Indessen war auch Salpetersäure vorhanden, wenn auch wenig, was durch Indigsolution angezeigt wurde. Ein anderer Theil jener Kalilösung wurde abgedampft und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es entwickelten sich sofort mit Heftigkeit rothe Dämpfe. Ein dritter Theil derselben wurde mit Salpetersäure gesättigt und nun Silbernitrat hinzugefügt. Es entstand ein Niederschlag von schmutzig-weißer Farbe — schmutzig, weil die Lösung etwas gefärbt war — von salpetrigsaurem Silberoxyd, etwas Chlorsilber haltend. Auf einem Filtrum gesammelt, wurde letzteres durch Ammoniak weggenommen. Der bleibende Rückstand verhielt sich wie ein salpetrigsaures Salz, entwickelte mit Schwefelsäure rothe Dämpfe etc. Aus den oben angeführten Thatsachen scheint denn wohl mit Sicherheit der Schluss gezogen werden zu können, dass der *Aeth. nitr.* als salpetrigsaures Aethyloxyd angesehen werden muss, obschon die in dieser Beziehung angestellten Elementaranalysen keine hinreichende Bürgschaft hierfür bieten. Liebig hat ebenfalls den genannten Aether durch Kali in salpetrige Säure und Alkohol zerlegt. Da er sich aber einer Lösung dieser Körper in Alkohol bediente, also letzterer in der Probe schon vorhanden war, so hat man seine hieraus gefolgerten Schlüsse in Frage stellen wollen, namentlich auch Mohr.

Es ist mir nicht bekannt, dass die sich im *Spir. aeth. nitr.* bildende Säure schon genauer festgestellt wäre, weshalb die Mittheilung meiner Versuche hierüber von Inter-

esse sein möchte. Im Allgemeinen scheint man der Meinung zu sein, dass durch den Zutritt der Luft aus der salpetrigen Säure Salpetersäure gebildet werde. Diese Annahme ist jedoch sehr willkürlich, wenn nicht grundlos; denn ein *Spir. aeth. nitr.*, der vollständig vor dem Luftzutritt geschützt ist, wird nach Monaten sauer. Folgender Versuch mag entscheiden. Ein Quantum dieses Spiritus, circa 44—42 Pfd., der bei der Bereitung vorschriftmässig entsäuert und aufbewahrt war, reagirte wieder sauer. Es wurde mit Magnesia behandelt, von dem grössten Theil der Magnesia abgegossen, und nun rectificirt. Der Rückstand in der Retorte bestand aus Magnesia, etwas Aldehydharz, essigsaurer, ameisensaurer, salpetersaurer und salpetrigsaurer Magnesia, woraus folgt, dass die mit der Zeit eintretende saure Reaction von den resp. Säuren jener Verbindungen herrührte. Wurde nämlich jener Rückstand mit Wasser behandelt, und die neutrale Lösung abfiltrirt, so bewirkte Eisenchlorid in derselben eine hochrothe Färbung, Silbernitrat wurde von der Flüssigkeit verdickt, desgleichen salpetersaures Quecksilberoxydul. Wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt, so entfärbte sie die Indiglösung und bräunte Eisenvitriol-Krystalle. Harnstofflösung bewirkte in dieser angesäuerten Flüssigkeit ein heftiges Aufbrausen. Wurde jene Lösung mit Schwefelsäure destillirt, so roch das Destillat entschieden nach Ameisensäure; wurde das Destillat mit überschüssigem Bleioxyd digerirt, so reagirte die abfiltrirte Flüssigkeit stark alkalisch, auf Essigsäure deutend, welche letztere in geringeren Quantitäten vorhanden zu sein schien, als die Ameisensäure. Diesen Reactionen nach ist also die im *Spir. aeth. nitr.* entstehende Säure, Ameisensäure, Essigsäure, Salpetersäure und salpetrige Säure, und man sieht, dass diese das Product einer Selbstzersetzung jener Flüssigkeit sind, bei welcher das anwesende Aldehyd eine Hauptrolle zu spielen scheint. In Folge dessen scheint es auch sehr übel angelegt, wenn man auf die neutrale Reaction des Arzneimittels bei Revisionen etc. ein zu grosses Gewicht legt.