Ueber *Empl. adhaesivum*;

von

Feldhaus,

Apotheker in Horstmar.

Bei genauer Befolgung der Vorschrift der Pharmakopöe wird das Heftpflaster bisweilen von so weicher Consistenz erhalten, dass es im Sommer nur schwierig ausgerollt werden kann und leicht zusammenfliesst. Der Grund dieses Uebelstandes liegt nicht in der Vorschrift, die meistens ein ganz vorzügliches Heftpflaster giebt, sondern muss anderweitig gesucht werden. Die Darlegung der hierher gehörigen Thatsachen, die vielleicht theilweise der Aufmerksamkeit mancher 'Collegen entgangen sind, dürfte von einigem praktischen Interesse sein.

Ich beginne damit, eine kurze Beschreibung der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen von fetten Säuren mit Bleioxyd, die hierbei in Betracht kommen, nach Berzelius' Lehrbuch der Chemie, Band 5, zu geben.

Neutrales ölsaures Bleioxyd ist eine graue, durchscheinende Masse, die zwischen den Fingern erweicht und bei 65° C. schmilzt.

Zweifach ölsaures Bleioxyd ist unter 25° C. weich, klebrig, terpentinartig, über 25° C. flüssig wie Oel.

Neutrales margarinsaures Bleioxyd ist eine leicht zu pulverisirende, graue Masse, die bei 172° C. schmilzt.

Zweifach margarinsaures Bleioxyd ist weiss, leicht zu pulvern, schmilzt zwischen 75 bis 81° C. Beide Verbindungen sind im geschmolzenen Zustande durchscheinend gelblich.

Neutrales stearinsaures Bleioxyd ist geschmolzen durchsichtig und opalisirend, nach dem Erstarren weiss und hart, Schmelzpunct bei 150° C.

Zweifach stearinsaures Bleioxyd ist dem neutralen ähnlich, schmilzt bei 100° C.

Ausser diesen neutralen und sauren Salzen bestehen

auch basische, die im Allgemeinen eine grössere Härte und hellere Farbe zeigen, als die neutralen, und deren Schmelzpunkte denen der neutralen Verbindungen nahe liegen.

Was hier von den margarinsauren Bleisalzen gesagt worden, ist in so weit ungenau, als die Margarinsäure durch die Untersuchungen von Heintz als ein Gemisch von 10 Theilen Stearin- und 90 Theilen Palmitinsäure erkannt worden ist. Dies vermindert indess die Brauchbarkeit dieser Angaben für den vorliegenden Zweck durchaus nicht.

Es giebt demnach Bleioxydverbindungen, deren Schmelzpunkte sehr bedeutend von einander abweichen, von 250 C. bis 1720 C. und welche dennoch wirkliche Bleipflaster sind. Dass man aus verschiedenen Fetten, Bleipflaster von sehr verschiedenen Eigenschaften erhalten muss, liegt klar auf der Hand.

Zur Darstellung des Heftpflasters werden nach der Pharmakopöe 6 Pfund Baumöl und 54 Unzen Bleiglätte unter Wasserzusatz zu Pflaster gekocht, alles Wasser verdampft und darauf 4 Pfd. geschmolzenes Colophonium und 4 Unzen Terpentin zugesetzt und noch eine Zeitlang erwärmt.

Das Baumöl enthält nach Berzelius im Mittel 25 Proc. Margarin, und da nach Heintz das Margarin aus 10 Theilen Stearin und 90 Th. Palmitin besteht, so enthalten 6 Pfund Baumöl in runden Zahlen 2 Unzen Stearin, 16 Unzen Palmitin und 54 Unzen Olein, oder 1,87 Stearinsäure, 14,71 Unzen Palmitinsäure und 50,03 Unzen Oelsäure. Um neutrale Salze zu bilden, erfordern diese Mengen an Bleioxyd 0,758 Unzen, 6,640 Unzen und 20,440 Unzen, im Ganzen 27,838 Unzen. Es bleiben mithin noch 26,162 Unzen Bleiglätte übrig, welche bis zu dem Zusatze des Harzes die Verbindungen zu basischen machen.

Das Colophonium ist der eigentliche Repräsentant aller aus dem Terpentinöl abstammenden Harze. Die

Resina pini, *Terebinth. cocta*, der *Gallipot* und der gemeine Terpentin sind als Gemenge von Colophonium mit Wasser und Terpentinöl zu betrachten. Man darf annehmen, dass das Colophonium aus dem Terpentinöl, $C^{40}H^{32}$, durch Substitution von 2 H durch 2 O entstanden ist, wornach demselben die Formel $C^{40}H^{30}O^2$ zukommt. Die aus dem Colophonium dargestellte Pinin- und Sylvinsäure können hier unberücksichtigt bleiben. Das Colophonium hat entschieden die Eigenschaften einer Säure, da es sich mit Basen verbindet und schwache Säuren, wie die Essigsäure und die Kohlensäure, aus ihren Verbindungen ausscheidet. Die Verbindungen des Colophonium mit dem Kali und Natron finden in der Industrie unter dem unrichtigen Namen „Harzseifen“, bekanntlich vielfache Anwendung. Nach der obigen Formel hat das Colophonium ein Atomgewicht von 286 und da das Bleioxyd 111,5 hat, so würden 100 Th. Colophonium beinahe 39 Th. Bleioxyd zu einer neutralen Verbindung aufnehmen und man kann in der That sehr leicht diese Menge Bleiglätte in geschmolzenes Colophonium auflösen.

Aus dem geringen Zusatz von Terpentin wird das Terpentinöl gewiss ziemlich vollständig bei dem Schmelzen des Colophoniums, welches bei 112 bis 115° C. statt findet, und der weiteren Erwärmung des Pflasters verdampfen, so dass man diese 4 Unzen Terpentin etwa 2 Unzen Colophonium gleich rechnen darf. Demnach würde die ganze Menge Colophonium 50 Unzen betragen, welche in runder Zahl 19,5 Unzen Bleioxyd binden werden. Da die fetten Säuren des angewandten Baumöls 27,838 Unzen Bleioxyd aufnehmen, um neutrale Verbindungen zu geben, so bleiben noch $6\frac{2}{3}$ Unzen Bleioxyd disponibel, um einen Theil derselben basisch zu machen, wenn die Bleiglätte reines Bleioxyd ist. Dies ist jedoch bekanntlich nicht der Fall, da die käufliche geschlämmte Bleiglätte ausser kleinen Mengen von Mennige und Wasser, sehr veränderliche Quantitäten kohlensaures Bleioxyd enthält.

Die fettsauren Lipyloxyd-Verbindungen zerlegen sich mit dem kohlensauren Bleioxyd nicht, der ganze Gehalt an kohlensaurem Salz in der Bleiglätte bleibt dem Bleipflaster beigemengt. Das Colophonium zerlegt beim Schmelzen das kohlensaure Bleioxyd unter starkem Aufschäumen, wie es die freien Fettsäuren thun; dennoch wird das kohlensaure Bleioxyd, welches dem basischen Bleipflaster beigemengt ist, durch den Zusatz des Colophoniums nicht zersetzt werden. Das Colophonium entzieht den basischen Bleisalzen der fetten Säuren, den Ueberschuss der Basis, ehe es auf das kohlensaure Salz einwirkt. Erst wenn die basischen Bleisalze in neutrale umgeändert sind, wird das Colophonium auf das kohlensaure Bleioxyd einwirken, indess scheint in diesem Falle auch saures fettsaures Bleioxyd zu entstehen.

Enthält die Bleiglätte, welche man zum Heftpflaster verwendet, etwa 12 Proc. kohlensaures Bleioxyd, so wird man aus den Gewichtsverhältnissen der Pharmakopöe ein Gemenge von neutralem stearin-, palmitin- und ölsau-rem Bleioxyd und neutralem Bleiresinat erhalten. Ist noch mehr kohlensaures Bleioxyd vorhanden, so entstehen saure Verbindungen, und da kalter Alkohol aus einem solchen Gemenge kein Colophonium auflöst, so darf man auf die Bildung von saurem ölsau-rem Bleioxyd schliessen, welches, wenn auch nur wenig davon entstanden sein sollte, das Pflaster unfehlbar bedeutend erweichen muss.

Eine andere Ursache der zu weichen Beschaffenheit des Heftpflasters kann eine erhebliche Abweichung von dem mittleren Gehalt des Baumöls an Stearin und Palmitin sein und es kommen wirklich, abgesehen von absichtlichen Verfälschungen, bedeutende Schwankungen vor. Diese Schwankungen mögen zum Theil in der verschiedenen Beschaffenheit der Oliven ihren Grund haben, zum grösseren Theil werden sie in dem Umstande zu suchen sein, dass der feste Bestandtheil des Baumöls bei Erniedrigung der Temperatur ausscheidet und zu Boden sinkt; da nun aber ein gehöriges Vermischen beim Ver-

kauf nicht erwartet werden darf, so muss bald oleinarmes, bald oleinreiches Baumöl in die Hände der pflasterkochenden Apotheker gelangen.

Die Ursachen der zu weichen Consistenz des Heftpflasters sind also ein zu geringer Gehalt an freiem Bleioxyd in der Bleiglätte, wodurch saure Bleioxydverbindungen von niedrigem Schmelzpunct entstehen und zweitens ein zu geringer Gehalt des Baumöls an Stearin und Palmitin und dadurch ein Ueberwiegen des bei 67° C. schmelzenden ölsauren Bleioxyds.

Man kann einem zu weichen Bleipflaster sehr leicht die nothwendige Consistenz geben, wenn man eine passende geringe Menge des harten Bleipflasters von hohem Schmelzpunct zusetzt, welches man aus Schweineschmalz und Bleioxyd unter Wasserzusatz erhält. Da das Schweinefett reich an Stearin und Palmitin ist, so muss das daraus bereitete Pflaster in hohem Grade die Eigenschaften der entsprechenden Bleioxydverbindungen haben. Ich mache jedoch darauf aufmerksam, dass diese Verbindungen bei der Hautwärme noch nicht erweichen, also auch der Haut nicht ankleben, und dass man folglich nicht mehr als nothwendig von dem harten Pflaster zusetzen darf. Man findet durch eine oder andere Probe leicht das Richtige. Setzt man zu viel zu, so wird das Heftpflaster sehr spröde und verliert an seiner Haupteigenschaft, welche es dem ölsauren Bleioxyd und dem Bleiresinat verdankt.

Zu einer sicheren Bereitung des Heftpflasters würde sich hiernach die Anwendung kohlensäurefreier Bleiglätte empfehlen und im Falle man Ursache hat, anzunehmen, dass das Baumöl zu arm an festen Fetten ist, ein geringer Zusatz von Schweineschmalz, der aber 10 Proc. des Baumöls nicht übersteigen darf.