Bestimmung des Gehaltes an Blausäure im Kirschlorbeerwasser zu verschiedenen Zeiten der Destillation;

von M. E. Falières.

Das Kirschlorbeerwasser zeigt eine ausserordentlich wechselnde Zusammensetzung, veranlasst durch eine grosse Menge von Umständen. Um dieses Arzneimittel immer gleichmässig, von derselben Wirksamkeit, von gleichem Gehalte des Hauptbestandtheiles zu haben, muss man die Formel des Codex verlassen, welche den Ergebnissen der Erfahrung nicht Rechnung trägt, die fatale Vorschrift: aus 1 Kilogr. Blätter 1 Kilogr. des Productes zu gewinnen. Wäre es nicht besser, folgende Vorschrift zu substituiren: aus einer beliebigen Menge Kirschlorbeerblätter so viel Wasser abzudestilliren, dass jedes Cubikcentimeter genau 1 Milligr. Blausäure enthält. Zwischen die Angaben Geiger's: 36 Milligr. Blausäure in 30 Grm. Kirschlorbeerwasser oder 1,2 im Liter, und die Beobachtungen Soubeiran's, der nur 25 Milligr. in 30 Grm. oder 0,83 in 1000 Grm. findet, stellt sich ganz natürlich der Gehalt 30 Milligr. in 30 Grm. oder einfacher 1 Milligr. in 1 Cubikcentim. des Wassers.

Diese Angabe hätte den Vortheil, dass sie vielleicht praktisch nützlicher ist und im Gedächtniss besser haftet.

Um diesen constanten, gesetzlichen Gehalt zu allen Zeiten und aus allen Blättern zu erhalten, bietet sich ein einfaches Mittel dar: die fractionirte Destillation. Man erhält so Destillate, die nach und nach ärmer an Blausäure sind, die, einzeln untersucht, in verschiedenen Verhältnissen gemischt werden; die Endproducte sind einander immer gleich.

Falières stellte zwei Versuche an:

1. In eine Destillirblase, wie man sich deren zur Rectification des Weingeists bedient, brachte er 4 Kilogr. zerschnittene Kirschlorbeerblätter und 8 Kilogr. Wasser. Er erhielt in 4 einzelnen Portionen 4000 C. C. des destillirten Wassers. Das erste Product, sehr milchig, sehr reich an Oel im Uebermaass 6.5 Grm., wurde auf ein feuchtes Filter gebracht und so völlig klar und durchsichtig erhalten. Die zweiten, dritten und vierten 1000 C. C. gingen völlig frei von dem wirksamen Stoffe und ganz durchsichtig in die Vorlage über.

Die Bestimmung der Blausäure wurde in jeden 1000

C. C. einzeln nach der Methode von Buignet*) vorgenommen. Diese sehr leichte und schnell auszuführende Bestimmung besteht in Uebersättigen des bestimmten Volumens der Flüssigkeit mit Ammoniak und im Zugies- sen einer vorher titrirten Lösung von Kupfervitriol; es bildet sich ein Doppelcyanür mit Ammoniak und farbloses Kupfercyanür. Die blaue Farbe erscheint, durch Ein- wirkung des Ammoniaks auf das Kupfer, erst dann wie- der, wenn alle Blausäure in Doppelcyanür übergeführt ist. In diesem Augenblicke liest man von der Bürette die Zahl der C. C. ab, die man verbrauchte, bevor die Fär- bung eintrat, und indem man diese Zahl mit der Quan- tität der Blausäure multiplicirt, welche 1 Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit entspricht, erhält man den Blausäure- gehalt der Flüssigkeit.

Mit Hülfe der Formeln des Ammoniakdoppelcyanürs, des Kupfers und der Blausäure bereitete sich Falières eine kupferhaltige Flüssigkeit, von welcher jeder C. C. genau einem Milligrm. Blausäure entsprach. (Reine Kupfer- drehspäne 0,58 Grm., reine Schwefelsäure 20 Tropfen, in der Wärme gelöst und bis zu 1000 C. C. destillirtes Wasser zugefügt.)

Von dem ersten Destillate wurden 25 C. C. in eine lange und enge Proberöhre gegeben, die 30—40 Grm. destillirtes Wasser fassen konnte, und mit reinem Am- moniak übersättigt; dazu wurde die Probeflüssigkeit vor- sichtig aus einer Gay-Lussac'schen Bürette, in C. C. und zehntel C. C. getheilt, getropfelt; es wurden 44 C. C. ver- braucht, bevor die blaue Farbe wieder eintrat: es ent- hielten also die 25 C. C. des Destillates genau 44 Milligrm. wasserfreie Blausäure.

Die Versuche ergaben:

für die ersten 1000 C. C.	1,76 Grm. Blausäure
" " zweiten " "	0,20 " "
" " dritten " "	0,08 " "
" " vierten " "	0,06 " "

Zusammengemischt wurden die Destillate im Mittel einen Gehalt von 0,525 auf 1000 C. C. geben oder sehr annähernd 16 Milligrm. auf 30 Grm. des Destillats. Die 4 Destillate nach gleichem Volumen gemischt gaben nach

*) Diese Methode ist mit einer Fehlerquelle behaftet, welche dar- in besteht, dass ein Theil der Blausäure durch den Sauer- stoff des Kupferoxyds in Harnstoff verwandelt wird, wie Liebig zeigte.

H. Ludwig.

8 Tagen jedoch nur einen Gehalt von 0,516 Grm. Blausäure in 1000 C. C. Wasser.

Der Gehalt von 16 Milligramm in 30 Grm. Wasser differirt sehr von den Angaben Geiger's und auch Soubeiran's. Was war nun zu thun, um ein Destillat mit einem Gehalt von $\frac{1}{1000}$ reiner Säure zu erhalten? Der Gehalt der beiden ersten Destillate

$$1,76 + 0,20 = \frac{1,96}{2}$$

gibt im Mittel einen Gehalt von 0,98 auf 1000 C. C., während es darauf ankam, genau 1 auf 1000 zu erhalten. Es war die algebraische Aufgabe zu lösen: Wieviel C. C. einer Flüssigkeit von b Blausäuregehalt in 1000 C. C. würden dazu gehören, um mit einer Flüssigkeit von a Blausäuregehalt in 1000 C. C. eine Mischung zu bilden, die c Blausäure enthält? Die unbekannte Menge ist y genannt.

$$y = \frac{1000 (a - c)}{c - b}$$

$$a = 1,76; b = 0,20; c = 1 \text{ Grm.}$$

$$y = \frac{1000 (1,76 - 1)}{1 - 0,20} = 950 \text{ C. C.}$$

Demnach: 1000 C. C. des 1. Destillats vom Gehalt 1,76

950	"	"	2.	"	"	"	0,19
1950	C. C.	der Mischung		"	"		1,95
1000	"	"	"	"	"		1,00.

2. Es wurden 2 Kilogramm Kirschchlorbeerblätter mit Wasser destillirt und gaben 2 Kilogramm Destillat in 4 Portionen.

Die Analyse ergab im:

1. Destillate	1,82	Blausäure in 1000 C. C.
2. "	0,30	" " "
3. "	0,18	" " "
4. "	0,05	" " "

oder 0,567 Grm. Blausäure in 1000 C. C. = 17 Milligramm in 30 Grm. Der Gehalt der beiden ersten Destillate zusammen war 2,12, der mittlere Gehalt 1,06. Nach der obigen Formel wurden von dem dritten Destillate zugefügt:

$$y = \frac{1000 (1,06 - 1)}{1,06 - 0,18} = \frac{1000 \cdot 0,06}{0,88} = 68 \text{ C. C.}$$

Probe: 1000 C. C. der Mischung der beiden ersten Producte
enthalten 1,06

68 „ des dritten Destillates	„	0,012
1068 C. C. des officinellen Productes	„	1,072
1000 „	„	1,00.

Schlussfolgerungen.

1. Es ist nöthig, einen legalen und obligatorischen Gehalt des Kirschchlorbeerwassers an Blausäure anzunehmen. Dieser könnte und müsste sein 1 reine Blausäure auf 1000 des Destillates.

2. Durch fractionirte Destillation und indem man sich der Formel $y = \frac{1000(a-c)}{c-b}$ bedient, gelangt man

dahin, dem Producte den medicinisch festgesetzten Gehalt zu geben. (*Bull. des trav. de la soc. de pharm. de Bordeaux.*)
H. Reich.

Cyanverbindungen der Platinmetalle.

C. A. Martius hat folgende Cyanverbindungen der Platinmetalle dargestellt und untersucht:

Osmiumcyanür, OsCy , fällt beim Kochen irgend eines Osmiumdoppelcyanürs mit concentrirter Salzsäure als dunkelvioletter Niederschlag heraus, indem Blausäure frei wird.

Wasserstoffosmiumcyanür, 2H Cy, OsCy , setzt sich beim Vermischen einer kalt gesättigten Lösung von Osmiumcyankalium mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure in kleinen weissen Schüppchen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt in wasserhellen, glänzenden, säulenförmigen Kryställchen gewonnen werden.

Kaliumosmiumcyanür, $2\text{K Cy, OsCy} + 3\text{HO}$, zeigt gleiche chemische Eigenschaften, gleiche Zusammensetzung und Krystallgestalt mit dem Kaliumeisencyanür. Man erhält die Verbindung am einfachsten durch Behandlung von osmiumsaurem Kali mit Cyankalium.

Baryumosmiumcyanür, $2\text{Ba Cy, OsCy} + 6\text{HO}$. Das Salz entsteht, wenn man den violetten Niederschlag, welchen Eisenchlorid in Osmiumcyankaliumlösung hervorbringt, mit Barytwasser übergiesst, wobei Eisenoxydhydrat sich abscheidet und Baryumosmiumcyanür in Lösung bleibt. Durchsichtige, luftbeständige Krystalle von röthlichgelber Farbe, isomorph mit dem Ferrocyanbaryum.

Baryum-Kalium-Osmiumcyanür, $\text{K Cy, Ba Cy, OsCy} + 3\text{HO}$, durch Mischung der concentrirten kochenden