Verdienste erworben, da er der erste war, welcher 1781 die für damalige Zeiten sehr zweckmässige Methode, in einer Arbeit aus essigsauerm Kali, Schwefelsäure und Weingeist Essigäther zu bereiten, im Götting'schen Almanach für Scheidekünstler und Apotheker mittheilte, nachdem schon zuvor mein Grossonkel, der Bergrath Dr. Bucholz in Weimar, mit diesem Gegenstande sich vielfach beschäftigt hatte. Man wolle meine obige Darlegung auch aus diesem Gesichtspuncte geneigtest beurtheilen.

Ueber die Reinigung des Weinstein's von Kalksalz, und darauf bezügliche Fragen;

von
Dr. Mohr.

Die Reinigung des Weinstein's von seinem Gehalte an weinsaurem Kalk ist von der neuen preuss. Pharmacopöe für denjenigen Weinstein angenommen worden, der *ad usum pharmaceuticum* bestimmt ist. Ausserdem enthält die Pharmacopöe noch einen ungereinigten Weinstein im gepulverten Zustande als *Tartarus depuratus pulveratus*. Es leuchtet nicht vollkommen ein, was unter *usus pharmaceuticus* zu verstehen sei, da jeder Gebrauch des Weinstein's in der Apotheke ein pharmaceutischer ist und ein anderer gar nicht vorkommen kann, man müsste denn den Handverkauf darunter verstehen, der aber kein *usus* ist. Die naturgemässeste Auslegung scheint die zu sein, dass man unter *usus pharmaceuticus* die Receptur verstehe, weil man in allen andern Fällen sich des weinstein-sauren Kalkes auch auf andere Weise entledigen kann. Dagegen finden wir unter *Kali tartaricum* und *Natro-Kali tartaricum*, dass man sich zur Darstellung dieser Präparate eines von Kalk befreiten Weinstein's bedienen solle, und es geht also daraus hervor, dass unter *usus pharmaceuticus* die Defectur zu verstehen sei.

Es wird Niemand in Abrede stellen, dass man auch bei Anwendung von ungereinigtem Weinstein klare und klarlösende weinsaure Neutralsalze darstellen könne. Die vorherige Befreiung des Weinstein von Kalk ist also nur eine Nützlichkeitsfrage, ob man auf die eine oder die andere Weise sich leichter, wohlfeiler oder mit geringer Arbeit und geringerem Verlust die genannten beiden Präparate in tadelfreiem Zustande darstellen könne. Wir wollen zunächst diese Frage übergehen, und die praktische und theoretische Seite dieser Operation genauer betrachten.

Die Pharmakopöe lässt behufs der Entziehung des weinsteinsäuren Kalkes den gepulverten Weinstein mit seinem gleichen Gewichte destillirten Wassers anrühren, dann $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Weinstein an roher Salzsäure beimischen, das Gemenge dem Dampfbade aussetzen, über Nacht stehen, und das mit destillirtem Wasser ausgewaschene Pulver trocknen. Diese Vorschrift ist ganz zweckmässig, und ich will nur hinzufügen, dass man bei der Operation des Auswaschens viel Zeit und Weinstein retten kann, wenn man sich der Deckungsmethode, wie bei dem Meliszucker bedient. Man bringt den nassen Weinsteinbrei in thönerne Zuckerhutformen, die unten mit einem Pausch Baumwolle verstopft sind, ebnet ihn oben vollständig und bedeckt ihn mit einer runden Scheibe mit aufstehenden Rändern von einem dichten schlecht filtrirenden Papiere, auf welches man das verdrängende destillirte Wasser giesst. Es dringt nur sehr langsam in den Weinstein ein, an allen Stellen vollkommen gleichmässig, und durchläuft ihn in horizontal bleibenden Schichten, bis es unten sowohl mit Weinstein gesättigt, als mit der salzsauren Lösung beladen wieder herauskömmt.

Wenn man den Weinstein mit einem rasch durchlassenden Papier, oder mit einem Tuche oder gar nicht bedeckt, so läuft das Wasser zu schnell hindurch, frisst sich hohle Canäle und löst sehr viel Weinstein auf, ehe die ganze Masse vollkommen ausgewaschen ist. In noch höherem Maasse findet dies in einem Spitzbeutel (*manica*)

statt. Hier läuft das aufgegossene Wasser oberhalb des Niederschlags seitlich durch die Wände des Spitzbeutels durch und rinnt rasch an den bereits ausgewaschenen äusseren Theilen herunter, von denen es natürlich beständig auflöst. Die Langsamkeit, womit es durch die ganze Höhe des Weinstein schlammes durchdringt, nöthigt den Laboranten, diese äusseren Begiessungen ungebührlich lange fortzusetzen. Aus diesem Grunde darf man den Weinstein, wenn man ihn auf Trichtern auswaschen will, nicht auf Filtra bringen, sondern man muss die Spitze des Trichters mit einem kleinen Filtrum verstopfen, und die grosse Masse des Weinstein auf den unbedeckten Trichter bringen. Man kann das Deplaciren auf diese Weise ganz leicht so weit treiben, dass das abfliessende Wasser selbst keine Reaction auf Silbersalze mehr giebt, denen man etwas Salpetersäure zugesetzt hat.

Bei einem dieserhalb mit 10 Unzen Weinsteinpulver angestellten Versuche wurden 9 Unzen reiner und getrockneter Weinstein erhalten. Die ganze Waschflüssigkeit wog 16,6 Unzen, also ungefähr $1\frac{2}{3}$ mal das Gewicht des Weinstein. Die Waschflüssigkeit gab mit kleesaurem Ammoniak und reinem Ammoniak versetzt einen starken Niederschlag von kleesaurem Kalk.

Eine Probe des ausgewaschenen Weinstein wurde geglüht, in Salzsäure gelöst, filtrirt, und das Filtrat mit Ammoniak und kleesaurem Ammoniak versetzt. Es entstand selbst nach längerer Zeit nicht die kleinste Spur eines Niederschlags. Der Weinstein war also vollkommen kalkfrei.

Mit diesem reinen Weinstein wurden nun die folgenden Versuche gemacht, um das Verhalten des Weinstein zur Salzsäure zu ermitteln.

Verhalten des Weinstein zur Salzsäure.

Reiner Weinstein löst sich in Salzsäure in grosser Menge auf. Setzt man etwas Ammoniak zu, um nur die Salzsäure abzustumpfen, so fällt der Weinstein grosskrystallinisch nieder. Besonders wird diese Erscheinung

durch Schütteln begünstigt. Geriebene Stellen des Glases beschlagen so dick mit Weinstinkrystallen, dass diese durch ihre Schwere, wie dünne Stäbchen zusammenhängend, von den Wänden abfallen. Wenn die Flüssigkeit wegen Verdünnung zuweilen die Erscheinung nicht sogleich zeigt, so wird sie durch das Hineinstreuen einiger Stäubchen Weinstein augenblicklich hervorgerufen.

1 Unze officinelle reine Salzsäure von 1,445 spec. Gew. löste bei mittlerer Temperatur 55 Gran reinen Weinstein auf, und es fand dabei eine Abkühlung von $4\frac{1}{2}^{\circ}$ R. statt. In einem Kölbchen zum Kochen erhitzt, löste sich 4 Unze 4 Drachme und 24 Gran Weinstein auf, und die entweichenden Wasserdämpfe enthielten keine Salzsäure, indem sie auf einer mit Silberlösung bestrichenen Glasplatte keine Spur einer Trübung erzeugten. Die Salzsäure war also in der Lösung gebunden, und folglich der Weinstein zersetzt worden.

Eine Unze rohe rauchende Salzsäure löste scheinbar nicht so viel Weinstein auf, als die verdünntere officinelle, indem die Flüssigkeit sehr bald trübe wurde. Allein diese Ansicht beruhte auf einer Täuschung, indem das trübmachende Salz Chlorkalium war, welches in der starken Salzsäure nicht gelöst bleiben konnte. Goss man die Flüssigkeit ab und tröpfelte den Niederschlag in destillirtes Wasser, so verschwand er im Augenblick, was Weinstein nicht gethan haben würde. Es liess sich deshalb nicht genau bestimmen, bei welchem Zusatz von Weinstein in der Kälte die Löslichkeit in der starken Salzsäure aufhöre, da man Chlorkalium und Weinstein in einer Flüssigkeit schwebend nicht unterscheiden kann.

Beim Erwärmen klärte sich die Flüssigkeit wieder auf, und bei einem Zusatze von $4\frac{1}{2}$ Unzen und 2 Scrupel blieb sie erst im Sieden trüb. Die heisse concentrirte Salzsäure löst also mehr als ihr anderthalbfaches Gewicht von Weinstein.

Die concentrirte Flüssigkeit ist dicklich von Consistenz und schmeckt ziemlich rein nach Weinsteinsäure.

Nachdem diese Flüssigkeit 24 Stunden gestanden

hatte, war eine feste Kruste eines Salzes herauskrystallisirt. Dasselbe bestand aus Weinstein und Chlorkalium. Ein Theil des Salzes löste sich mit der grössten Leichtigkeit in kaltem destillirtem Wasser und gab mit Silber- und Quecksilberoxydullösung die bekannten Niederschläge sehr reichlich. Der Rest verbrannte im Tiegel mit Weinsteinengeruch und hinterliess eine Kohle, welche kohlen-saures Kali enthielt. Die Flüssigkeit etwas eingeeengt, setzte nochmals Krystalle ab, welche fast ganz aus Chlorkalium bestanden. Die abgegossene Flüssigkeit entwickelte beim Kochen reichlich salzsaure Dämpfe, ging beim Verkochen der Salzsäure in einen zähflüssigen Zustand über und erstarrte beim Erkalten.

Der Vorgang der ganzen Erscheinung ist also folgender: Wenn Weinstein mit Salzsäure erhitzt wird, so wird derselbe zersetzt, die Salzsäure bildet Chlorkalium und wird fixirt, und die Weinsteinsäure ist ausgeschieden. Beim Erkalten geht aber zum grossen Theile die umgekehrte Zersetzung vor sich, es entsteht wieder Weinstein, und Salzsäure befindet sich im freien Zustande in der überstehenden Flüssigkeit. Es krystallisirt Weinstein und Chlorkalium heraus. Eine dem Chlorkalium entsprechende Menge freier Weinsteinsäure findet sich in der Lösung neben der Salzsäure, und bewirkt beim Einkochen das Zähwerden und Erstarren.

Löslichkeit des weinsauren Kalkes.

Wenn man gemeinen kalkhaltigen Weinstein zum Kochen erhitzt, so löst er sich bei genügender Wassermenge vollkommen auf. Diese Lösung giebt mit klee-saurem Ammoniak sogleich einen Niederschlag von klee-saurem Kalk, an seinem eigenthümlichen Flittern erkennbar. Setzt man zu dieser Lösung einige Tropfen Salzsäure, so scheidet sich sogleich viel krystallisirter Weinstein aus. Die überstehende Flüssigkeit giebt mit Ammoniak keinen Niederschlag, wohl aber einen sehr reichlichen, wenn man noch klee-saures Ammoniak zusetzt.

Reiner weinsaure Kalk wurde durch Fällung von

Chlorcalcium mit *Tartarus natronatus* erzeugt, und mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis Silbersalze im Filtrat keine Reaction auf Chlormetalle mehr gaben.

Dieser weinsaure Kalk mit destillirtem Wasser bei mittlerer Temperatur angesetzt und filtrirt, gab eine Flüssigkeit, in der kleesaures Ammoniak im ersten Augenblicke keinen, nach einigen Minuten aber einen geringen Niederschlag erzeugte.

Die klare Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd sogleich einen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist und durch Ammoniak wieder hergestellt wird. Der weinsaure Kalk ist also selbst in kaltem Wasser löslich.

Mit destillirtem Wasser gekocht, so dass noch ein Ueberschuss in der Lösung war, gab die heiss filtrirte Lösung mit kleesaurem Ammoniak sogleich einen starken flütrigen Niederschlag, mit Bleizucker einen starken weissen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen starken weissen Niederschlag. Alle drei Niederschläge waren in verdünnter Salpetersäure vollkommen löslich.

Der weinsaure Kalk ist also in heissem Wasser beträchtlich löslich.

Weinsaurer Kalk mit *Tartarus natronatus* gekocht und filtrirt, gab mit kleesaurem Ammoniak einen Niederschlag, der viel schwächer war, als der mit der heissen Lösung im Wasser; im ersten Augenblicke erschien sogar kein Niederschlag. Das Salz ist also in einer Lösung von *Tartarus natronatus* viel weniger löslich als in reinem Wasser.

Weinsaurer Kalk kalt mit *Tartarus natronatus* behandelt, gab eine Lösung, welche fast gar nicht auf Kalk mit kleesaurem Ammoniak reagierte.

Um die Löslichkeit des weinsauren Kalkes in reinem Wasser zu bestimmen, wurde destillirtes Wasser bei gewöhnlicher Temperatur von 12° R. mit einem Ueberschuss von weinsaurem Kalk geschüttelt.

144,109 Grammen der filtrirten Lösung mit kleesaurem Kalk gefällt, ausgewaschen und zu kohlsaurem Kalk geglüht, gaben 0,009 Grm. geglühten kohlsauren Kalk.

Diese auf weinsauren Kalk ($\bar{T} + 2\text{CaO} + 8\text{Aq}$) berechnet, gaben 0,023 Grm. weinsauren Kalk. Darnach war 4 Theil weinsaurer Kalk in 6265 Theilen Wasser gelöst.

Von einer im Sieden gesättigten Lösung von weinsaurem Kalk hinterliessen 440,175 Grammen 0,397 trocknes Salz. Hiernach war 4 Theil Salz gelöst in 352 Theilen siedenden Wassers. Der aus der siedenden Lösung herauskrystallisirende weinsaure Kalk ist vollkommen krystallinisch.

Die Bildung von *Tartarus natronatus* und *Kali tartaricum* ist nach den obigen Versuchen schon an sich geeignet, die Ausscheidung des weinsauren Kalkes zu bewirken. In der That trübt sich auch die kochende Flüssigkeit bald und setzt einen bedeutenden Absatz von weinsaurem Kalk ab. Nach dem Erkalten setzt sich noch mehr ab. Ich habe die Darstellung des *Tartarus natronatus* aus gereinigtem Weinstein vorgenommen und das erste Mal dabei ganz trübe Krystalle bekommen. Dies rührte jedoch nur von der zu grossen Concentration der Lauge her. Aus einer verdünnteren Lösung wurden die Krystalle auch ganz klar erhalten. Dagegen habe ich aus einer rohen Lauge, die von ungereinigtem Weinstein bereitet war, auf den ersten Anschuss ganz klare Krystalle erhalten, weil die Flüssigkeit nicht zu concentrirt war. Weinsaurer Kalk hatte sich als Pulver ausgeschieden und sass auf den ganz klaren Krystallen. Die Krystalle wurden auf einen Porcellantrichter gebracht und unter einem starken Wasserstrahl gehalten. Der weinsaure Kalk spülte sich als eine milchige Flüssigkeit von denselben ab, und die Krystalle blieben ganz rein und klar zurück. Es unterliegt keiner Frage, dass man mit kalkfreiem Weinstein sehr schönen *Tartarus natronatus* darstellen könne. Von praktischer Seite ist nur die Frage zu stellen, ob man ihn leichter, schneller und in gleicher Menge ausbringe. Die Auslaugung des Weinsteins, wobei $\frac{1}{10}$ desselben aufgelöst und in einer Flüssigkeit erhalten wird, die man erst auf Umwegen wieder verwerthen kann, vermehrt offenbar die Arbeit und die Kosten, im Vergleich zu einer

bloßen Sedimentation und Abspritzung der Krystalle. Da der weinsaure Kalk lange Zeit aus einer Flüssigkeit krystallisirt, so ist es zweckmässig, die gekochte Flüssigkeit mehrere Tage lang zum Absetzen hinzustellen, dann abzugießen und nicht zu stark zur Krystallisation einzudampfen. Die klarsten Krystalle entstehen immer zuletzt aus einer der freiwilligen Verdunstung überlassenen Mutterlauge. Trübe Krystalle von *Tartarus natronatus* enthalten nicht immer weinsauren Kalk. Das Auflösen derselben in kaltem Wasser veranlasst eine überflüssig verlängerte Eindampfung. Die Rohlauge muss immer etwas freies kohlen-saures Natron enthalten, damit kein freier Weinstein vorhanden sei, weil dieser sonst herauskrystallisirt und die Krystalle wirklich trübe macht.

Die Mutterlaugen von *Tartarus natronatus*, *boraxatus* und *Kali tartaricum* kann man auf verschiedene Weise zu Gute machen. Versetzt man sie mit einer passenden Menge roher Salzsäure, so fällt Weinstein nieder, den man zu späteren Operationen zufügen kann. Auch kann man, nach einer Neutralisirung mit roher Salzsäure, Chlorcalcium zusetzen und weinsauren Kalk fällen. Diesen sammelt man mit den Absätzen aus der Hauptlauge an, bis man 8 bis 10 Pfunde desselben zusammen hat. Man zersetzt ihn mit Schwefelsäure und stellt mit der rohen weinsauren Lösung weinsaures Natron dar, welches hier und dort angewendet wird. Wo dies nicht geschieht, zieht man die erste Methode vor.

Die salzsaure Waschflüssigkeit kann man durch Versetzen mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction ebenfalls zu weinsaurem Kalk benutzen.