ARCHIV DER PHARMACIE.

CXVI. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber den reinen Essigäther;

von

Th. Marsson,
Apotheker in Wolgast.

Bei der Anforderung der neuen Preussischen Pharmakopöe, einen Essigäther darzustellen, der die Eigenschaften eines bisher für rein gehaltenen Essigäthers besitzt, ist es von grosser Wichtigkeit, die Ingredienzien zur Bereitung in solchem Verhältnisse anzuwenden, dass eine Verunreinigung mit solchen Substanzen, die schwierig oder unter grösserm Verluste zu entfernen sind, so viel wie thunlich vermieden wird. Dass die von der Pharmakopöe gegebene Vorschrift die Bedingungen nicht erfüllt, welche zur Erzielung eines mit den von ihr verlangten Eigenschaften übereinstimmenden Präparats erforderlich sind, haben die Herren Mohr und Becker in ihren gründlichen Arbeiten hinreichend dargethan. Die der Vorschrift der Pharmakopöe gemachten, durch die Erfahrung bestätigten Vorwürfe bestehen in Folgendem: Die Vorschrift enthält mehr Alkohol, als sich mit der Essigsäure des Natrumsalzes verbinden kann, weshalb eine Verunreinigung mit reinem Aether oder Alkohol unvermeidlich ist. Ferner ist die Abscheidung des Essigäthers durch *Liq. Kali acet.* ohne Angabe der Menge höchst unsicher, um den Alkohol zu trennen, und dann ist die Rectification des Essigäthers über *Magnesia*

nsta eine ebenso unangenehme, wie nutzlose, ja schädliche Operation, weil der Essigäther durch das Kochen mit einer Salzbasis theilweise zersetzt wird; auch enthält die Vorschrift kein Mittel, um den Aether von Wasser zu befreien, welches bei längerem Aufbewahren stets die Säurebildung in Essigäther befördert.

Wiederholte Destillationen haben mich gelehrt, dass das Verhältniss: 4 At. essigsaures Natrum, 2 At. Schwefelsäure und 4 At. Weingeist, oder in runden Zahlen 42 Th. wasserleeres essigsaures Natrum, 44 Th. concentr. Schwefelsäure, 9 Th. Alkohol von 0,833 spec. Gew., übereinstimmend mit Hrn. Becker das beste und vortheilhafteste ist. Es ist am zweckmässigsten, den Alkohol im Destillationsgefässe abzuwägen, wozu ich mich eines langhalsigen Kolbens bediene, der durch eine Glasröhre mit einem Röhren-Kühlapparat verbunden ist, und die Schwefelsäure nach und nach hinzuzusetzen, wobei nur eine zu starke, das Gefäss in Gefahr bringende Erhitzung vermieden werden muss. Zu der erkalteten Mischung setzt man in kleinen Portionen das getrocknete essigsaure Natrum unter jedesmaligem Umschütteln hinzu. Es entsteht dabei eine bedeutende Temperaturerhöhung, die jedoch nur günstig für die innige Durchdringung der Substanzen ist. • Ist der Hals des Kolbens lang, so regulirt man das Hinzumischen in solchen Zeiträumen, dass derselbe kalt bleibt, und man hat dann keinen Verlust durch Verflüchtigung zu befürchten. Es scheint mir wichtig, das essigsaure Natrum in das Säuregemisch zu tragen, und nicht umgekehrt, weil auf diese Weise eine viel vollständigere Durchdringung statt findet, die das Auftreten der schwefligen Säure und des Weinöls bedeutend vermindert. Man lässt die Mischung noch 24 Stunden stehen, bevor die Destillation eingeleitet wird. Auch hierauf lege ich in Uebereinstimmung mit Becker einen besonderen Werth. Wir wissen, dass die Zeit bei der Bildung der zusammengesetzten Aether von grossem Einfluss ist. So zeigte Liebig z. B., dass Hippursäure, obgleich sie sich unverändert aus Alkohol krystallisiren lässt, in ihrer alkoholischen Lösung längere Zeit aufbe-

wahrt, in Hippursäureäther übergeht. Mir scheint diese längere Einwirkung der Substanzen auf einander bei der Essigätherdestillation besonders günstig auf die grössere Reinheit des Products einzuwirken.

Mohr wünscht die Menge der Schwefelsäure etwas zu verringern, weil es bekannt ist, dass conc. Schwefelsäure den Essigäther leicht zersetzt, und weil er bemerkte, dass der Destillationsrückstand mit neuen Portionen essigsauren Natrums und Alkohols versetzt, noch mehr Essigäther ausgab. Becker hat hierin keinen Vortheil gefunden. Bei Anwendung des Mohr'schen Verhältnisses von 22 Th. essigsaurem Natrum, 42 Th. Schwefelsäure und 9 Th. Alkohol fand ich, dass die Flüssigkeit die Salzmasse nicht hinreichend durchdringt, und sich kleine Klümpchen von essigsaurem Natrum leicht der Einwirkung der Schwefelsäure entziehen, wodurch gegen das Ende der Destillation mehr freie Säure auftritt.

Die Menge des abzunehmenden Destillats wird von Mohr in dem angegebenen Verhältnisse auf 42 Unzen festgesetzt. Ich fand, dass man bei Anwendung der von mir benutzten Vorsichtsmaasregeln sehr gut 43 Th. überziehen kann. Die 43te Unze hat dasselbe spec. Gewicht 0,903 wie die ersten 42 Unzen, und reagirt nur etwas stärker sauer.

Die Reinigung des Essigäthers zerfällt in drei Arbeiten: in die Abscheidung des Alkohols und der freien Säure, in die Abscheidung des Wassers und in die Rectification. Sucht man die Arbeiten zu vereinigen, so erhält man wohl einen Aether, der das spec. Gew. 0,890 besitzt, aber schon in weniger als 7 Th. Wasser löslich ist. Weil Mohr die Abscheidung des Alkohols mit der des Wassers zu verbinden suchte, erhielt er als stärksten Essigäther einen, der an ein gleiches Volum Wasser 20 Proc. abgab. Es kann nicht oft genug den Herren Pharmaceuten, die nicht selbst ihren Essigäther darstellen, wiederholt werden, doch ja nicht die Güte des Essigäthers allein nach dem spec. Gewichte, sondern gleichzeitig nach der Löslichkeit in Wasser zu bestimmen. Es kommt ein Essigäther im Han-

del vor, der bei dem richtigen spec. Gew. 42 Proc. an ein gleiches Volum Wasser abgiebt.

Die Abscheidung des Alkohols und der freien Säure gelingt am besten, wenn man den Aether mit dem 6ten Theil Wasser, dem auf das Pfund Aether 3 Drachmen bis $\frac{1}{2}$ Unze des officinellen *Liq. Kali caust.* zugesetzt ist, anhaltend schüttelt und auf die bekannte Weise abscheidet. Der rohe Essigäther verliert hierbei den 42ten bis 43ten Theil vom Gewicht. Ein solcher Aether ist nicht vollständig frei von Alkohol; vom Wasser befreit und rectificirt ist er aber stärker als die Pharmakopöe ihn verlangt. Es gelingt auch nicht, durch Vermehrung des Wassers ohne grossen Verlust von Aether mehr Alkohol abzuscheiden, welcher sich zur Darstellung eines absoluten Essigäthers nur durch fractionirte Destillation trennen lässt.

Zur Trennung des Wassers versetzt man den so geschiedenen Aether mit pulverförmigem Chlorcalcium in kleinen Portionen und schüttelt anhaltend, bis das Chlorcalcium zerflossen ist, fährt dann mit dem Zuschütten fort, bis es nicht mehr zerfliesst. Lässt man das Gemisch die Nacht über stehen, so hat sich das Chlorcalcium am Boden der Flasche zu einer festen Masse vereinigt und der Aether lässt sich klar ins Destillationsgefäss abgiessen. Die Rectification geschieht bis zur Trockne. Das specif. Gewicht nimmt dabei fortwährend zu, während seine Löslichkeit in Wasser abnimmt. Ich erhielt 44 Th. Essigäther von dem angegebenen Verhältniss, der vollständig frei von Säure war, ein spec. Gew. von 0,8965 besass und an ein gleiches Volum Wasser kaum 42 Proc. abgab, also stärker als der von der Pharmakopöe verlangte war.

Becker hat in seiner Arbeit zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die Angaben über das spec. Gew. des reinen Essigäthers, so wie über die Löslichkeit desselben in Wasser nicht richtig sind. Das spec. Gewicht ist nach Hermbstädt 0,842, Chenevix 0,862, Thenard 0,866 bei 7°, Gehlen 0,882 bei 48°, Pierre 0,90691 aber bei 0°. Er löst sich nach Thenard in 7 Th., nach Gehlen in 9 Th. Wasser. Sein Kochpunct ist nach Thenard bei

74°, nach Dumas und Boullay bei 74°, nach Pierre bei 74,14° (*Gmelin's Chemie, 4te Aufl. Bd. 4 p. 780*). Die verschiedenen Angaben dieser Chemiker lassen keinen Zweifel darüber, dass die Versuche mit Aether von sehr verschiedener Reinheit angestellt sind. Becker gelang es, einen Essigäther darzustellen, der bei 0,900 spec. Gew. an ein gleiches Volumen Wasser nur 5 Proc. abgab, und er betrachtet diesen als reinen Essigäther.

Ich versuchte Becker's Beobachtung zu wiederholen und rectificirte einen auf die oben angegebene Weise entwässerten Aether, bis das Destillat ein spec. Gew. von 0,900 zeigte, und fing das nun Uebergehende besonders auf. Die ersten Portionen des Rectificats enthielten den grössten Theil des Alkohols, der durch Wasser nicht vollständig abgeschieden war, und gaben an ein gleiches Volumen Wasser. 22 Procent ab. Die Löslichkeit hatte bei 0,900 spec. Gew. bis auf 6 Procent abgenommen. Dieser schwere Essigäther wurde wiederum mit geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium anhaltend durchgeschüttelt, nach 24stündigem Stehen klar abgegossen, rectificirt und das Destillat in kleinen Fractionen aufgefangen. Die ersten Fractionen hatten wieder eine grössere Löslichkeit als 6 Procent und ein leichteres spec. Gew., welches allmählig zunahm und dann constant blieb. Ich versuchte eine möglichst genaue Bestimmung des spec. Gewichts zu machen und bediente mich dazu zweier vor der Lampe geblasener Glaskölbchen, deren eingeschliffener Stöpsel aus einer Thermometerröhre gearbeitet war, um beim Eindrücken des Stöpsels aus der feinen Röhre den überflüssigen Aether entfernen zu können. Die beiden Versuche gaben 0,9065 und 0,9059.

Das specif. Gewicht ist hiernach im Mittel 0,9062 bei 17 $\frac{1}{2}$ ° C. Dieser Aether kochte vom Platindrath aus bei 78° C. und verdunstete vom Lackmuspapier, ohne es im geringsten zu röthen. Er gab an ein gleiches Volum Wasser bei 17 $\frac{1}{2}$ ° C. kaum 5 Proc. seines Volums ab, in einem offenen Schälchen entzündet, verbrannte er mit leuchtender Flamme und schwach saurem Geruch und unter Ab-

scheidung einer geringen Menge Kohle am Rande des Schälchens. Ich betrachte dies Präparat als den wirklich reinen Essigäther *).

Gelegentliche Entstehung des *Natrum tartaricum neutrale*;

von
Ed. Rebling,
Apotheker in Langensalza.

Bei der Darstellung des *Tartarus natronatus* wird Jeder schon die Beobachtung gemacht haben, dass zuletzt eine syropsdicke Mutterlauge hinterbleibt, die nicht gut krystallisiren will, obgleich noch Kali, Natron und Weinsteinsäure vorhanden sind. Lässt man die Mutterlauge warm 4 Tag lang stehen, so entstehen Krystalle, welche von der Mutterlauge befreit und wieder umkrystallirt, ein Salz darstellen, welches in Säulen krystallisirt, die sich zu Rinden und Drusen vereinigt haben und dem Glaubersalz sehr ähnlich sehen.

Das Salz ist neutrales weinsteinsaures Natron, trotz dem, dass die Mutterlauge, wie schon angeführt, noch Kali genug enthält, welches bei einem Säurezusatz durch die *Cremor tartari*-Bildung leicht erkannt wird.

Da die Lauge von *Tartarus natronatus* einen Ueberschuss von Soda hat, welcher sich in der Mutterlauge anhäuft, so ersetzt hier die Masse die Intensität, und das mit einer grösseren Verwandtschaft zur Weinsteinsäure begabte und leichter krystallisirende Kali-Natronsaltz muss zurücktreten und *Natrum tartaricum* krystallisirt aus.

Die Bildung und Ausscheidung von neutralem weinsteinsaurem Natron aus einer *Tartarus natronatus*-haltigen Lauge liesse sich jedoch auch noch auf eine andere Weise erklären. Da ich nämlich bei der Darstellung des offici-

*) Anmerkung. Der Abdruck obiger Abhandlung, die schon seit einiger Zeit in unsern Händen ist, konnte erst jetzt erfolgen.
Die Red.