Ueber die Wirkung des salpetersauren Silbers.

Herr Dr. Bedemeyer theilt (im Krit. Repertor. von Rust u. Casper XIX. 454) folgenden Fall mit: Ein an Epilepsie Leidender hatte $\frac{1}{2}$ Jahr lang Argentinum nitricum genommen und wurde nach und nach blau gefärbt. Seine Epilepsie verschwand, dagegen trat Wassersucht von Leberleiden ein, die einen tödtlichen Ausgang nahm. Alle innern Organe waren mehr oder weniger blau und im Plexus choroideus und im Pancreas fand Herr Hofapotheker Brande Silber, das er metallisch darstellen konnte.

Beantwortung der Frage: Enthält das Decoctum Zittmanni Quecksilbersalz oder irgend eine Quecksilberverbindung?

von

Wittstock, Provisor der Königl. Hofapothek in
Berlin.

(Die Veränderungen und Zusätze, welche in die neueste Preussische Pharmacopoe aufgenommen sind;
von Dr. Bremer. Berlin 1828).

In diesem Arzneymittel wird bekanntlich ein Gemenge von Calomel, Zinnober, Mann und Zucker eine lange Zeit hindurch gekocht. Man hat immer gefragt, warum die beiden unaufslölichen Substanzen Calomel und Zinnober dem Dekokte hinzugesetzt würden, und ob sie nicht überhaupt aus der Formel dieses Arzneymittels gestrichen werden könnten.

Mit Gewisheit läßt es sich indessen nicht voraussagen, daß mit dem Calomel überhaupt keine Veränderung eintrete,

da wir nur zu oft wahrnehmen, daß durch die Darzwicken-
kunft organischer Substanzen Körper aufgelöst erhalten
werden, deren Auflösung außerdem nicht würde statt ge-
funden haben.

Die große Anziehung des Farbestoffs der Vegetabilien
zu den Basen der Metallsalze, wodurch die sogenannten
Lackfarben entstehen, dürfte für den vorliegenden Fall nicht
übersehen werden, und wenn eine solche Verbindung
des Farbestoffs mit der Base des Quecksilbersalzes eintreten
sollte, so wäre zwar keine Auflösung des Calomels; wohl
aber eine Suspension der Quecksilberverbindung denkbar,
da in der Regel diese Verbindungen an sich zwar unlöslich,
aber doch in so feiner Vertheilung sich befinden, daß sie sich
in einer Flüssigkeit lange schwebend erhalten können.

Eben so ist es bekannt, daß in dem Bodensatz des
Dekokts, welcher sich stets nach dem Coliren absetzt, immer
Calomel und Zinnober gefunden wird; also auch hier kann
sich eine kleine Quantität Calomel in Suspension erhalten,
vorausgesetzt, das Dekokt habe nicht lange genug zum
Ablagern gestanden.

Alle diese Gründe machten es wünschenswerth, zu un-
tersuchen, ob irgend eine der erwähnten Beimengungen ei-
ner Quecksilberverbindung oder des Calomels selbst in dem
Dekokte enthalten sey, und zu diesem Zwecke wurde das un-
ten näher bezeichnete Verfahren angewendet.

Das frisch bereitete Decoctum Zittmanni fortius
wurde eine Stunde hindurch zum Ablagern ruhig hinger-
stellt, dann abgesehen und die Flüssigkeit aufs Neue einige
Tage hindurch der Ruhe überlassen. Es hatte sich aber-
mals ein bedeutender Bodensatz abgelagert, welcher gesam-
melt wurde. Dieser Niederschlag hatte ganz das Ansehen
einer Lackfarbe, und wie es später sich zeigte, war er durch
die Reaction des Alauns auf den Farbestoff der Vegetabi-

lien, welche zur Bereitung des Dekokts genommen werden, entstanden. Dieser Niederschlag wurde mit einem großen Ueberschuß von Salpetersalzsäure digerirt, Behufs der Ausziehung metallischer Substanzen, und durch die noch etwas saure Flüssigkeit ließ man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgehen, wodurch indessen nicht die mindeste Veränderung eintrat.

Durch die Flüssigkeit, aus der sich der eben erwähnte Niederschlag abgesondert hatte, ließ man eine lange Zeit hindurch Schwefelwasserstoffgas streichen, aber auch hier zeigte sich nicht die geringste Einwirkung.

Eben so unwirksam zeigten sich auf unsere Flüssigkeit das Schwefelammonium und das Jodkalium. Polirte Kupferstäbe ließen keine Ausscheidung von Quecksilber bemerken, aber ein polirter Eisenstab schien Spuren von Kupfer anzudeuten. Auf diesem Wege war also keine Quecksilberverbindung aufgefunden, und es wurde nun zu weiterer Untersuchung folgendes Verfahren angewendet.

Zwei Quart gut abgelagertes Decoctum Zittmanni fortius wurden mit $\frac{1}{2}$ Unze Kali carb. purum gemischt und damit im Silberkessel bis auf wenige Unzen abgedunstet. Ein bedeutender Niederschlag hatte sich abgesondert, welcher durch ein Filtrum von der übrigen Flüssigkeit getrennt wurde, gut gewaschen und getrocknet betrug dieser Niederschlag 70 Gran. In demselben mußte sich nothwendig Quecksilberoxyd finden, sobald eine Auflösung des Calomels statt gefunden hatte, und ein einfaches Verbrennen mußte metallisches Quecksilber zeigen. Dieser Niederschlag wurde daher in eine kleine Retorte gebracht, eine tubulirte Vorlage angelegt und so die trockne Destillation eingeleitet. Nachdem solche unter den gewöhnlichen Erscheinungen des Kohlenwasserstoffgases, Bildung von Essigsäure, brenzlichem Oele u. s. w. beendigt worden war, konnte indessen

die genaueste Untersuchung kein metallisches Quecksilber entdecken. Es konnte jedoch in großer Vertheilung vorhanden seyn, und deshalb wurde das Produkt der Destillation mit rauchender Salpetersäure mehrere male gekocht, und zwar so lange, bis das anfänglich schwarze Destillat in eine nur wenig gefärbte Flüssigkeit umgeändert war. In dieser nur noch wenig sauren Flüssigkeit zeigte Kali borussicum sogleich Eisen an, und Schwefelwasserstoff hereingeleitet, erzeugte sogleich einen schwarzen Niederschlag. Die geringe Menge desselben machte die Trennung vom Filter unmöglich, allein Salpetersäure nahm diese Verbindung sogleich auf. Ammoniak sowohl als Kali borussicum ließen Kupfer erkennen.

Auch wurde die vom erwähnten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockne abgedunstet und dann eben so behandelt wie der Niederschlag selbst, allein vergebens auf Gehalt an Quecksilber untersucht.

Die Kohle, welche bei der trocknen Destillation jenes durch Kali aus dem Dekokt erhaltenen Niederschlags in der Retorte zurückgeblieben war, wurde gleichfalls mit Salpetersäure vollständig ausgezogen, wobei Spuren von Eisen und Kupfer sich ebenfalls erkennen ließen.

Noch muß ich bemerken, daß diese Arbeiten dreimal wiederholt wurden. Das hierzu angewendete Decoctum Zittmanni fortius und mitius betrug 12 Quart und war in drei verschiedenen Apotheken Berlins bereitet worden. Die äußere Beschaffenheit, Farbe, Geruch, Geschmack waren bei allen verschiedenen Dekokten übereinstimmend. Das spec. Gewicht des D. Z. fortius war überall bei $14^{\circ} \text{R.} = 1,008$, das vom D. Z. mitius bei derselben Temperatur $= 1,0045$. Beide Dekokte reagirten sauer.

Nach Beendigung vorstehender Versuche kam mir ein Arbeit von Chelius über denselben Gegenstand zu Ge-

sichte. Chelius hatte wirklich Quecksilber als Bestandtheil des Dekokts aufgefunden, es genau nach Gewicht angegeben, und zwar soll die Flasche des schwachen Dekokts 0,147 Gran Quecksilber (nach regulinischen Quecksilber berechnet), dagegen das starke nur die Hälfte des vorigen Quantums enthalten.

Sehr überrascht durch dies von dem meinigen so abweichende Resultat unternahm ich noch einmal die Untersuchung dieses Dekokts, befolgte aber dabei die Methode, welche Chelius beschreibt, damit, wenn auf diesem Wege kein Quecksilber gefunden würde, mir nicht der Vorwurf gemacht werden könne: ich hätte eine Methode nicht befolgt, nach welcher Quecksilber in diesem Dekokt schon aufgefunden wurde.

Zwei Quart Decoctum Zittmanni wurden im Silberkessel bis auf 6 Unzen eingekocht, die übrige Flüssigkeit hierauf in eine Porcellanschale gebracht und mit 3 Unzen rauchender Salpetersäure bis zur starken Extractdicke eingedampft. Als nach und nach 16 Unzen dieser Säure verbraucht waren, hielt ich es für unmöglich, alles Organische auf diese Weise zu entfernen. Die salpetersaure Masse wurde daher bis zur möglichsten Trockenheit gebracht und dann in Salzsäure und Wasser aufgelöst. Filtrirt hinterblieb auf dem Filter nicht ein weißes krystallinisches Pulver (Gyps) wie bei Chelius, sondern ein schmutzig grünes Pulver, welches das Ansehen einer feinen Lackfarbe hatte, und dessen Zusammensetzung später gezeigt werden soll.

Den ersten Versuch von Chelius, auf electrogalvanischem Wege mittelst Gold und Zinnplatten das Quecksilber zu entdecken, unterließ ich, indem zweifelhafte Resultate entstehen, wenn man mit Flüssigkeit zu thun hat, die Beimengungen organischer Abkunft enthalten.

Durch das ziemlich saure Filtrat wurde mehrere Stun-

den hindurch Schwefelwasserstoff geleitet. Es entstand zuerst eine schwarze Färbung, nach einiger Zeit ein eben so gefärbter Niederschlag. Dieses Präcipitat zeigte bei seinem Auswaschen die Eigenthümlichkeit, daß, so lange saures Wasser hindurch ging, die Flüssigkeit wasserhell erschien, als aber reines Wasser genommen wurde, färbte sich die durchlaufende Flüssigkeit dunkelroth, eine Anzeige, daß der Niederschlag neben Schwefelmetall auch einen rothen Farbestoff enthielt.

Der gut getrocknete Niederschlag wurde in eine kleine Glasröhre gebracht und das untere Ende derselben erhitzt. Zuerst verflüchtigte sich eine Feuchtigkeit, welche einen empyreumatischen Geruch besaß, später folgte Schwefel, und an den Wänden der Glasröhre hatte sich gleichzeitig eine schwarze Substanz angelegt. Am Boden der Glasröhre fand sich eine ähnliche Masse, welche mit Salpetersäure lange gekocht wurde. Die filtrirte Flüssigkeit, durch Ammoniak ziemlich neutralisirt, gab durch Kalium-Eisencyanür sogleich Eisen zu erkennen. Als der erwähnten Flüssigkeit Ammoniak im Ueberschuß zugesetzt wurde, zeigte schon die blaue Färbung den Kupfergehalt an.

Die schwarze Substanz, welche sich an den Wänden der Glasröhre angelegt hatte, schien Kohle zu seyn. Man kochte sie lange mit Königswasser, indessen zeigte das Schwefelwasserstoffgas keine Spur eines Metalls an.

Auf diese Weise war kein Quecksilber aufzufinden. Ich versuchte nun folgenden Weg: Zwei Maaß Decoctum Zittmanni fortius wurden ganz auf die eben beschriebene Weise behandelt, und durch Hineinströmen von Schwefelwasserstoffgas wiederum Schwefelmetall gewonnen. Diese Verbindung, gut gewaschen und getrocknet, wurde mit reiner Salpetersäure erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich blutroth, eine Folge der Zerstörung des im Niederschlage befindlichen Farbestoffs, und reiner Schwefel schied sich aus.

Wenn Schwefelquecksilber gegenwärtig gewesen wäre, so mußte es zurückbleiben, da Salpetersäure es nicht auflöst; allein keine Spur war sichtbar. Indessen konnte die Beimengung der organischen Materie die sonst richtige Schlußfolge nicht zulassen, und deshalb wurde das Schwefelmetall und der Farbestoff mit Salpetersäure so lange gekocht, bis alles Organische zerstört war. Man ließ nun in die ein wenig saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoff strömen. Es erfolgte ein schwarzer Niederschlag, der sich indessen in Salpetersäure löste, und sich überhaupt als Schwefelkupfer auswies. Die über den Schwefelkupfer stehende Flüssigkeit enthielt eine kleine Menge Eisen.

Es blieb noch der Niederschlag zu untersuchen, welcher gewonnen wurde, als das Z. Dekokt mit Salpetersäure gekocht und die übrigbleibende Masse in salzsaurem Wasser gelöst wurde. Dieser Niederschlag von Chelius, schwefelsaurer Kalk genannt, betrug von 2 Quart Dekokt 52 Gran. Er hatte ein schmutzig grünes Ansehen und ganz die zarte Beschaffenheit einer Lackfarbe. Er besaß einen bittern Geschmack und war ein wenig löslich im Wasser und in den Säuren. Er schien eine Verbindung des künstlichen Verbstoffes mit Kalkerde zu seyn. Diese Substanz wurde verbrannt, sie hinterließ 27 Gran Asche. Mit Wasser gekocht reagirte die abfiltrirte Flüssigkeit alkalisch, und als man ihr einige Tropfen Essigsäure zugesetzt hatte, gab Barrytsalz eine kaum merkliche Reaction auf Schwefelsäure zu erkennen. Salzsäure löste den Rückstand unter Entwicklung von Kohlenensäure vollständig. Die Flüssigkeit wurde zur Trocke gebracht und in salzsaurem Wasser aufgelöst, wobei $5\frac{1}{2}$ Gran Kieselersde zurückblieben.

Mit Schwefelammoniak versetzt erfolgte ein schwarzer Niederschlag, welcher aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer bestand, und aus der nun übrigen Flüssigkeit wurde durch

oxalsaures Ammonium die Kalkerde gefällt. Dieser Niederschlag bestand aus Kalkerde, verbunden mit künstlichem Gerbestoff, Spuren von Gyps, Kupfer und Eisen und einer kleinen Menge Kieselerde.

Auf die so eben beschriebene Art wurden auch 2 Quart Decoctum Zittmanni mitius untersucht, und im Allgemeinen dieselben Resultate erhalten. Genau habe ich indessen nur den durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Niederschlag untersucht und gefunden, daß auch dieser aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer besteht.

Vergleicht man Chelius Arbeit mit der meinigen, so findet nicht die geringste Aehnlichkeit statt; durchaus verschieden sind die Resultate beider Untersuchungen. Daher ist es zu wünschen, daß geübte Chemiker sich an diese Arbeit machen möchten, um zwischen beiden Untersuchungen zu entscheiden. Daß Calomel sich im Defokte auflösen könne, ist auch kaum denkbar, oder man müßte es sich in homöopathischer Verdünnung denken. Nach Vogel soll Calomel nicht ganz unlöslich seyn, allein Pfaff's Versuche scheinen dieser Angabe gänzlich zu widersprechen. Pfaff nahm 1 Gran Salzsäure, verdünnte diesen mit 250,000 Gran (beinahe 12 Quart) Wasser, brachte salpetersaures Quecksilberoxydul hinein, wodurch sich Calomel deutlich niederschlug.

Aus der vorstehenden Untersuchung lassen sich einige Erscheinungen besonders hervorheben, welche bei Arbeiten in der organischen Chemie nützlich seyn können.

1) Schwefelwasserstoffgas schlägt das Eisen in Verbindung mit Farbestoff nieder, selbst wenn die zu untersuchende Flüssigkeit sehr sauer ist. Der aus verdächtigen Weinen mittelst Schwefelwasserstoffgas erhaltene schwarze Niederschlag möchte daher nicht unbedingt als Schwefelbley ange-

sehen werden können, sondern das Schwefelmetall muß erst ferner untersucht werden.

2) Das Zittmannsche Dekokt enthält Kupfer, ohne daß es in kupfernen Geräthschaften bereitet wurde. Das Kupfer scheint in den Vegetabilien außerordentlich verbreitet zu seyn, und es kann wohl die Frage entstehen: wie viel Kupfer kann ein Extract enthalten, ehe dem Apotheker ein Vorwurf gemacht werden darf?

Untersuchung eines im Handel vorkommenden Ferr. (oder Hydrarg.) oxydulat. nigr.;

vom

Apotheker Dr. Marder in Summersbach,
Kreisdirector des Vereins.

Die Nothwendigkeit, daß der Apotheker seine Präparate selbst anfertige, oder aber eingekaufte genau auf ihre Richtigkeit prüfe, und sich nicht durch den äußeren Schein trügen lasse, beabsichtige ich durch folgende mir aufgetragene Untersuchung zu zeigen.

1) Sechzehn Gran des vorher wohl getrockneten schwarzen Pulvers wurden mit dem dreifachen Gewichte Bleyhyperoxyd gemischt, einer Glühhiße ausgesetzt, und das sich entwickelnde Gas in einem graduirten Cylinder über Quecksilber aufgefangen. Darin gebrachte Stückchen Kalihydrat bewirkten eben so wenig eine Volumverminderung, als auch das bei dem wiederholten Versuche unter gleichen Umständen sich entwickelnde Gas in frisch bereitetes Kalkwasser geleitet, in letzterem einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk erzeugte, wodurch die Abwesenheit des gewöhnlich in diesem Präparate mehr oder weniger vorhandenen Kohlenstoffs erwiesen ist.