Bemerkungen über die reine Salpetersäure;

von

H. Wackenroder.

Obwohl ich es dankbar anerkenne, dass der geehrte Herr Verfasser der voranstehenden Abhandlung auf meine Abhandlung in dies. Archiv Bd. 41. p. 169 Rücksicht genommen hat, so muss ich doch leider bemerken, dass er dieselbe nicht ganz oder nur sehr flüchtig gelesen hat; denn sonst hätte Hr. Ohlert wohl leicht einsehen können, dass die Resultate aller seiner Versuche, mit Ausnahme der von ihm falsch aufgefassten und missverstandenen Benutzung des Silbers zur Reinigung der Salpetersäure, ganz dieselben sind, die ich in meiner Abhandlung vom Jahre 1845 mit kurzen und, wie mir scheint, ganz klaren Worten ausgesprochen habe. Damit der geneigte Leser sich davon überzeugen könne, will ich aus Bd. 41. p. 167 dies. Archivs das daselbst deutlich Gedruckte hier wörtlich wiederholen.

»Die beschriebene Darstellung der reinen Salpetersäure aus dem Salpeter, obwohl wir sie bei fortwährender Wiederholung seit Jahren stets bewährt gefunden haben, zeigt doch kleine Uebelstände und Unbequemlichkeiten, welche nie zu beseitigen sein werden. Bei starkem Verbrauch der Salpetersäure müssen schon grosse Quantitäten des Salpeters zerlegt werden, und so steigt das Risiko grosser und theurer Glasretorten. Grosse Mengen der in den Retorten festsitzenden Salzmasse lösen sich immer nur allmähig und vermehren so die Arbeit. Der Hauptübelstand bleibt aber der, dass die Säure niemals vollständig rein von Salzsäure oder Chlor erhalten wird. Diese Spur von Chlor bemerkt man zwar nicht, wenn man eine kleine Menge der mit Wasser verdünnten Säure mit salpetersaurem Silberoxyd prüft. Wendet man aber ein Paar Unzen der Säure zur Prüfung an, so kann man stets ein Opalisiren und zuweilen schon nach einigem Stehen der Flüssigkeit einen geringen Nieder-

schlag von Chlorsilber bemerken. Der gemeinüblichen Ansicht von der vollkommenen Austreibung des Chlors zu Anfang der Destillation der Salpetersäure aus dem Salpeter gemäss, sind zwar alle möglichen Modificationen bei der Destillation der Säure von uns vorgenommen worden; allein das Endresultat aller unserer Versuche war, dass nur ein von Chlorkalium absolut reiner Salpeter eine von Chlor vollkommen freie Salpetersäure liefern kann. Dieses Ergebniss findet sich auch an dem sogenannten *Acidum nitricum chemice purum* der Fabriken bestätigt, welches wir meistens noch viel merklicher mit Salzsäure verunreinigt gefunden haben, als die von uns selbst dargestellte Salpetersäure. Für manchen chemischen Zweck ist aber selbst die geringste Menge von Salzsäure in der Salpetersäure störend oder hinderlich.

»Aus diesen Gründen haben mehrere Mitglieder des pharmaceutischen Instituts unter meiner Mitwirkung vielfältige Versuche angestellt, aus der rohen Salpetersäure mit leichterer Mühe und geringeren Kosten die ganz reine Säure darzustellen. Von diesen Versuchen will ich nur so viel erwähnen, dass eine einfache Rectification der rohen Säure nicht ausreicht, das Chlor daraus völlig zu entfernen, sondern dass dieses nur mit Hilfe von Silber erreichbar ist. Die Methode, welche sich seit einiger Zeit als Praxis bei uns festgestellt hat, besteht im Folgenden«

— und im Wesentlichen darin, dass man eine etwa 10 Pfd. fassende Glasflasche mit käuflicher roher rauchender Salpetersäure von 1,283 — 1,246 spec. Gew., also mit dem 10-atom. bis 12-atom. Hydrat und mit der Lösung von vielem, möglichst kuperfreiem Silber in Salpetersäure, wozu ich 1 Zweithaler- oder 3½ Guldenstück nehme, fast anfüllt. Hat sich nach mehreren Tagen, überhaupt nach längerer Zeit das Chlorsilber fest abgesetzt, so kann die Flüssigkeit ohne alle Einmischung von Chlorsilber decantirt und mit Leichtigkeit rectificirt werden. Da man doch stets eine tubulirte Retorte anwenden wird, so giesst man durch den Tubulus nach Belieben von der metallhaltigen Säure ein. Ist bis auf einige Unzen alles überdestillirt, so ver-

mischt man den Rückstand in der Retorte aufs neue mit roher Salpetersäure in der Reinigungsflasche, um zu passlicher Zeit wieder die völlig chlorfreie Säure aus der dazu bestimmten Retorte abzu ziehen. Wer gegen eine alt bekannte Regel der analytischen Chemie verstossen und Chlorsilber mit der Salpetersäure kochen sollte, für den ist freilich diese Arbeit nicht geeignet. Da hier wie überall eine Prüfung des Products auf seine geforderte Reinheit nothwendig ist, — von der leidigen sogenannten pharmaceutischen Reinheit der Präparate kann ich mir keinen klaren Begriff machen, aber wohl von der relativen Reinheit der Präparate zu bestimmten pharmaceutischen Operationen und medicinischen Zwecken —: so mag erlaubt sein, noch Folgendes anzuführen. Man vermischt etwa zwei Unzen Wasser mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Bleibt die Flüssigkeit auch nach einiger Zeit und im Sonnenlichte oder hellen Tageslichte ganz unverändert, so setzt man ebenfalls 2—3 Unzen der rectificirten Salpetersäure hinzu. Die bedeckt hingestellte Flüssigkeit muss auch nach mehreren Stunden keinerlei Veränderung darbieten. Die Probeflüssigkeit geht natürlich gar nicht verloren, da man sie in die Reinigungsflasche zurückgiessen wird.

Die ganze Differenz zwischen meinen vor sieben Jahren schon dargelegten Resultaten und denen des Herrn Ohlert besteht also darin, dass von mir das Silber zur Erzielung einer wohlfeilen völlig chlorfreien Säure aus der so billigen und meistens nur wenig chlorhaltigen käuflichen rohen Salpetersäure empfohlen und angewendet wird, von Herrn Ohlert dagegen zu demselben Zwecke die Zerlegung des absolut chlorfreien Salpeters durch Schwefelsäure; denn da die Anwendung des Braunsteins nur eine relativ reine Salpetersäure liefern soll, so kommt sie eigentlich hier gar nicht in Betracht. Hinsichtlich der Kostenberechnung muss ich auf meine zweite Abhandlung in dies. Arch. Bd. 50. p. 30 noch ganz besonders verweisen. Es ist klar, dass wenn ein Paar Loth Silber zur Herstellung einiger Centner vollkommen chlorfreier

Salpetersäure aus der käuflichen rohen Säure und zwar ohne Verlust an Silber ausreichen, die Rectification der metallhaltigen Säure zu gelegener Zeit weder lästig, noch kostspielig werden kann.

Ueber Chinin - Eisencyanür;

von
Landerer.

Dass in einem Lande, wie in Griechenland, wo die Wechselfieber so endemisch und epidemisch auftreten und unter allen nur möglichen Formen, die man sich kaum zu denken im Stande ist, vorkommen, die Aerzte zu allen möglichen Chininpräparaten und allen Formen, unter denen man dasselbe geben kann, ihre Zuflucht zu nehmen gezwungen sind, ist ganz natürlich. Von der Verbindung des Eisencyanürs mit Chininsulfat haben viele Aerzte ausgezeichneten Nutzen bei chronischen Wechselfiebern mit Hypertrophie der Milz — *Splenitis*, *Splina* bei den Griechen genannt — und Anschoppung der Leber etc. gesehen und einen noch bedeutenderen von der Anwendung des *Chininum ferrocyanatum*. Zur Bereitung dieses Präparats fehlt es eigentlich an einer genauern Vorschrift, daher ich es nicht unwerth halte, die Aufmerksamkeit meiner Collegen auf dasselbe zu lenken, um bald einige Versuche darüber anzustellen.

Es existirt die Methode von Bertazzi, und nach derselben wird ein Gemenge von 4 Th. schwefelsaurem Chinin und $4\frac{1}{2}$ Th. Blutlaugensalz in 6 — 7 Th. Wasser in der Wärme aufgelöst und während des Erwärmens, noch mehr nach dem Erkalten scheidet sich das Chinin-Eisencyanür in Form einer graulich-grünen, harzigen, sehr an den Wänden des Gefässes und auch an den Fingern klebenden Masse ab. Wird diese harzähnliche Substanz nach Abgiessen der überstehenden, sehr schwach bitter schmeckenden Flüssigkeit und Auswaschen mit destillirtem Wasser in Weingeist gelöst, was beim Erwärmen sehr