bene Formel war $C_6 N_2 H_{12} O_8$. Baudrimont soll später Schwefel darin nachgewiesen haben, und dieser Umstand veranlasste Herrn Professor Liebig, mir das, was derselbe an Blasenoxyd besass, mitzutheilen, um es einer genauen Untersuchung zu unterwerfen. Die damit angestellten Analysen führten zu der interessanten Formel: $C_6 N_2 H_{12} O_4 S_2$, es sind ohngefähr 26 $\frac{1}{2}$ Schwefel im Blasenoxyd enthalten. Diese Schwefelmenge ist gewiss auffallend, so wie überhaupt die Zusammensetzung dieses schönen Körpers, aus fünf Elementen, und seine Bildung höchst interessant.

Bei Versuchen, um das wahre Atomgewicht der Citronensäure zu finden, stellte ich citronensaure Salze mit mehreren Atomen Basis dar, von denen die Verbindung der Citronensäure mit Antimonoxyd und Kali die interessanteste ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist bei $190^\circ C$. $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 KO + C_{12} H_{10} O_{11} + Sb_2 O_3$, und bei gewöhnlicher Temperatur $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 KO + C_{10} H_{10} O_{11} + Sb_2 O_3 + 5 Aq$. Dies Doppelsalz krystallisirt sehr schön, wird durch Säuren nicht so leicht zersetzt, und dürfte daher als kräftige Diaphoreticum in der Medicin benutzt werden können.

Ueber die verschiedenen Methoden zur Darstellung des Kali aceticum und Natrum aceticum;

von

H. Wackenroder.

Ein grosser Uebelstand für die heutige Pharmacie scheint mir die fortwährende Zunahme der abweichenden Vorschriften in den gesetzlich eingeführten Pharmacopoen. Ver-

gleicht man nur die in Deutschland jetzt geltenden Pharmakopoen mit einander, so fallen zunächst die hervortretenden grösseren Verschiedenheiten mancher Präparate, welche gleichwohl ein und denselben Namen führen, unangenehm auf. Mineralkermes und Goldschwefel sind würdige Repräsentanten dieser Discrepanz, welche unter dem Deckmantel uralter Namen der praktischen Medicin verborgen bleibt. Aber auch geringere Verschiedenheiten pharmaceutisch-chemischer Präparate, abhängig von dem Darstellungsverfahren, erscheinen uns als der Beachtung nicht unwerth. Studiren wir doch oft mit grosser Ausführlichkeit die Eigenschaften von Körpern, deren Werth vorläufig nur in dem Interesse des Wissens liegt. Wie viel mehr sollten wir nicht solche Präparate, mit denen wir täglich verkehren, auf das allgeräueste kennen? Und wenn die Fortschritte der Chemie uns unabweislich auffordern, die ältern Darstellungsmethoden zu prüfen, und sie nöthigenfalls zu verbessern oder gegen ganz neue zu vertauschen, so wird auch eine vielseitige Prüfung des Neuen dringend nothwendig, ehe es der Berücksichtigung der praktischen Heilkunst empfohlen werden kann. Sehen wir doch neuerdings wieder Vorschriften ins Leben gerufen, welche ein früherer Eifer in allzu grosser Eile völlig verwarf! Diesen Wirren und ihren schlimmen Folgen für die ausübende Medicin, denen man wohl ein Ziel zu setzen gedachte, als man vor einem Menschenalter die Pharmacie gründlich reformirte, kann nur von dem Zusammenwirken derer gesteuert werden, von welchen die pharmaceutischen Gesetzbücher ausgehen. Indessen kann auch der Einzelne durch vergleichende Untersuchungen über verschiedene Darstellungen pharmaceutisch-chemischer Präparate, so wie über die auf abweichende Weise dargestellten Präparate nützen. Diese oftmals ermüdenden und auffallender Resultate ermangelnden Arbeiten werden dennoch einen

Werth haben können, wenn die Beurtheilung eines Präparates sichern Nutzen verlangt. Die nachfolgenden Mittheilungen mögen um so eher zuverlässig erscheinen, als ihnen zahlreiche Versuche zu Grunde liegen, an denen manche der Mitglieder des hiesigen pharmaceutischen Instituts Antheil haben.

Ein anderer die Pharmacie belästigender und hemmender Umstand deucht mir der völlig unbegründete Glaube, es könne die Mehrzahl der officinellen Präparate weder so gut, noch so billigen Preises in den Apotheken dargestellt werden, als in den chemischen Fabriken. Ohne den Leistungen dieser Anstalten und ihren grossen Verdiensten um die Förderung der chemisch-technischen Künste im mindesten zu nahe treten zu wollen, darf man doch behaupten, dass die Darstellung grosser Quantitäten eines Präparates nicht immer die Güte und Reinheit desselben bedingt oder befördert, und dass die auf kaufmännischen Gewinn basirten Anstalten ihre aufgewendete Arbeit genau mit in Anschlag bringen müssen. In den Apotheken aber braucht der zur Anfertigung der Präparate nöthige Aufwand von Zeit und Mühe, welcher überdiess in der Arzneytaxe mit einbegriffen ist, nicht allzu hoch angeschlagen zu werden, wenn nicht etwa ausnahmsweise besondere Verhältnisse obwalten. Und weil denn auch ein blosser Arzneihandel nun und nimmer Pharmacie ist und war, so wird eine möglichst ausgedehnte Bereitung der Präparate in den Apotheken selbst eine nothwendige Bedingung bleiben zum Gedeihen der Pharmacie als wissenschaftlicher Kunst. Die gewerbliche Seite der ausübenden Pharmacie kann niemand verständigerweise als eine blosser Nebensache betrachten; allein von dem Augenblicke an, wo die chemischen Fabriken das Vicariat für die pharmaceutischen Laboratorien ganz übernommen haben werden, wird es auch keine Apothekerkunst mehr geben. In der That,

ist denn nicht schon hie und da dieser Augenblick gekommen?

Zu den Präparaten, welche jetzt ziemlich allgemein aus chemischen Fabriken in die Apotheken wandern, gehören nun auch das essigsäure Kali und essigsäure Natron, obwohl leicht zu erweisen ist, dass diese beiden Salze auch in kleinster Menge von gleich guter, oder vielmehr besserer Beschaffenheit und zu billigerem Preise bereitet werden können, als sie von den Fabriken geliefert werden.

I. Methode der Sättigung der Essigsäure mit kohlen- saurem Kali und kohlensaurem Natron.

Diese beiden essigsäuren Salze sollen nach den Pharmakopoeen, insbesondere den deutschen, durch Sättigen der reinen oder auch weniger reinen kohlensäuren Alkalien mit destillirtem oder auch concentrirtem Essig bereitet werden. Jedermann kennt die Methode und ihre Ungelegenheiten und die Mittel, diesen zu begegnen. Indessen erlaube ich mir, einige Bemerkungen darüber hinzuzufügen.

Die ursprüngliche Vorschrift verlangt *Sal Tartari* zur Sättigung des Essigs, worauf sich auch die Namen „*terra foliata tartari*, *tartarus regeneratus* und *arcanum tartari*“ deutlich genug beziehen. (S. *Boerhaave, elementa Chymiae. Lugd. Bat. 1732. T. II. p. 266*; auch *Macquer's chym. Wörterbuch von Leonhardi. Lpzg. 1788. Th. I. p. 480, u. A. m*). Erst in neuerer und vorzüglich in neuester Zeit substituirt man die gereinigte Pottasche dem reinen kohlensäuren Kali (vergl. *Gren's Handb. der Chemie. Halle 1794. Th. II. p. 583*; *Westrumb's Handbuch der Apothekerkunst. 3. Aufl. 1805. Th. II. Abth. 3. p. 408* und die meisten jetzt geltenden Pharmakopoeen), obgleich zwischen beiden Arten von kohlensaurem Kali ein nicht unbedeutender Unterschied Statt findet, welcher gerade in Be-

zug auf das essigsäure Kali sehr merklich hervortritt. Die Meinung, dass gewisse Mengen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und Kieselerde die medicinische Anwendung des essigsäuren Kalis nicht beeinträchtigen, ist möglicherweise nicht unrichtig; allein die Kostenersparniss durch Anwendung der gereinigten Pottasche (welche denn allerdings auch auf den Taxpreis des essigsäuren Kalis hätte Einfluss haben sollen —) geschieht nur auf Kosten der Reinheit des Salzes, da die Beimengungen von Kieselerde und fremden Salzen in der gereinigten Pottasche gar oft viel mehr betragen, als ein Paar unbedeutende Procente. (Vergl. *Annalen d. Pharm. B. XXIV. H. 1.*) Es ist eine häufig wiederkehrende, aber dennoch sehr müssige Erinnerung in den Vorschriften, eine von fremden Salzen und Kieselerde möglichst freie gereinigte Pottasche zur Bereitung anderer Präparate anzuwenden. Die gewöhnliche Reinigung der Pottasche liefert immer ein sehr unreines Salz, und so kann der Ausdruck „möglichst rein“ nur die Beachtung der gewöhnlichen Regeln bei der Reinigung betreffen. Auch ist selbst unter den besten Sorten der Pottasche ein grosser Unterschied, und man muss oft nehmen, was der allgemeine Handel darbietet. Ganz kürzlich erhielt ich aus dem solidesten und grössten Droguerieschäfte in Sachsen unter dem Namen *ciner. clavellat. optim.* eine Pottasche, welche nicht einmal 50. Procent gereinigte Pottasche lieferte, und zwar diese, obgleich sie durch zweimaliges Wiederauflösen in einer gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers auf das Beste gereinigt worden, mit gewiss mehr als 10 Procent Chlorkalium verunreinigt. Hierin findet sich denn auch die Erklärung von dem jetzt nicht seltenen Vorkommen eines mit so viel Chlorkalium vermengten essigsäuren Kalis in den Apotheken, dass mir ein solches Salz immer einer absichtlichen Verfälschung sehr verdächtig erscheinen wollte. Auch enthält das mit gereinigter

Pottasche bereitete essigsaure Kali allemal ziemlich viel Kieselerde, welche sich allerdings durch Wiederauflösen des Salzes würde entfernen lassen. Das mit *sal Tartari* bereitete Salz dagegen hinterlässt nur äusserst wenig Kieselerde beim Auflösen in Wasser. Es ist daher gewiss sehr zu billigen, dass die *Pharmacopoea Saxonica* vom Jahre 1837, gleichwie die älteren Ausgaben der *Pharmacop. Borussica* und *Hannov.* bis zum Jahre 1829, wieder das *sal Tartari* zur Bereitung des essigsauren Kalis vorschreibt.

Die Anwendung des gemeinen, manchmal sehr Glaubersalzhaltigen kohlensauren Natrons dürfte, wenn das essigsaure Natron krystallisirt wird, wohl zulässig erscheinen. Zweckmässiger wird aber die Anwendung des reinen kohlensauren Natrons seyn, so dass das essigsaure Natron ebenfalls zur Trockenheit gebracht werden, und kein Verlust durch die Mutterlauge entstehen kann.

Da der hohe Preis des reinen kohlensauren Natrons hierbei aber ein grosses Hinderniss ist, so will ich ein fast gar nichts kostendes Verfahren angeben, dessen ich mich bediene, um aus dem gemeinen kohlensauren Natron ein von Glaubersalz so reines Salz zu gewinnen, als es nur immer selbst zum Gebrauch bei Löthrohrversuchen erfordert wird. Man löst gemeines kohlensaures Natron in der gleichen bis doppelten Menge Wassers mit Hülfe der Wärme auf, und setzt die Auflösung einer starken Kälte von mindestens -8° C. aus. Das Ganze oder doch fast Alles gefriert. Die gefrorene Masse thauet in einer Temperatur von $+6^{\circ}$ bis 10° C. allmählig in der Weise auf, dass ein kohlensaures Natron hinterbleibt, welches nur noch wenig Glaubersalz enthält, und sich nach Wiederholung der Procedur bis auf kaum noch entdeckbare Spuren von Glaubersalz rein erweist. Dieses reine kohlensaure Natron bildet übrigens unregelmässige blätterige Krystalle, welche jedoch nach einer in

unserem Laboratorio von Herrn Fischer damit vorgenommenen Analyse ebenfalls 10 At. *Aq* enthalten. Man gewinnt nach diesem Verfahren $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ des angewendeten gemeinen Salzes reines kohlensaures Natron, während die Mutterlauge nach wie vor zu den verschiedenen Zwecken, für welche eine Einmischung von Glaubersalz nichts schadet, brauchbar ist.

Die gewöhnliche Anwendung des destillirten Essigs zur Sättigung des kohlensauren Kalis und Natrons ist, die Reinheit des Essigs von metallischen Theilen vorausgesetzt, wegen des dabei entstehenden grossen Volumens der Flüssigkeit und wegen der dadurch nothwendig gemachten langen Verdampfung, zu welcher oft Metallkessel benutzt werden, lästig und beschwerlich. Bekanntlich ist auch wegen Färbung der Flüssigkeit beim Abdampfen, bedingt durch die bei der Destillation des Essigs mit übergegangenen organischen Stoffe (auch *Aldehyd*?), die Anwendung von Kohlenpulver erforderlich, und dessen ungeachtet bekommt das Salz niemals eine vollkommen weisse Farbe, worauf in medicinischer Hinsicht freilich nichts ankommt. Aus diesen Gründen hat man denn auch den concentrirten Essig zur Sättigung der Alkalien empfohlen, wozu aber eine möglichst billige Darstellung des concentrirten Essigs aus Bleizucker und eine völlige Reinheit desselben von Blei erfordert wurde. Die *Pharmacop. Saxonica* schreibt nun zwar den concentrirten Essig vor, verlangt aber die aus unreinem essigsauerm Kali durch Schwefelsäure entwickelte Essigsäure. Diese Pharmacopoe ist ausserdem hinsichtlich dieser Präparate offenbar nicht fehlerfrei redigirt; denn sie lässt das unreine, mit gereinigter Pottasche darzustellende Kalisalz mit Hülfe des destillirten Essigs, diesen aber durch Verdünnung des *acidum aceticum* mit Wasser, und endlich diese stärkste Essigsäure aus Bleizucker bereiten. Uebrigens lassen günstige Umstände

und gute Apparate die Anwendung des destillirten Essigs bei den jetzigen billigen Preisen des rohen Essigs als sehr vortheilhaft erscheinen. Dahin gehört namentlich ein beständig thätiger Dampfapparat, wie einen solchen Herr *Dr. Meurer* in Dresden gebraucht und bereits in mehreren Zeitschriften beschrieben hat. Der Versicherung meines verehrten Freundes zufolge soll das mit diesem Apparate bereitete essigsaure Kali Reinheit und Weisse mit sehr billigem Preise vereinigen.

Der Schnelllessig (wie er z. B. von Herrn Apotheker *Dreykorn* zu Neustadt a. d. O. bereitet wird) giebt, mit kohlen saurem Kali gesättigt, ein sehr wenig braun gefärbtes Salz, welches sich recht wohl als Heilmittel anwenden liesse. Noch weniger gefärbt erhält man das Salz, wenn man erst essigsauren Kalk bereitet und diesen nach starkem Austrocknen mit kohlen saurem Kali (oder Natron) zersetzt.

II. Darstellung des essigsauren Kalis aus essigsaurem Bleioxyd mittelst schwefelsauren oder kohlen sauren Kalis.

Das schöne weisse essigsaure Kali der chemischen Fabriken hat das nach der vorhergehenden Methode bereitete Salz aus den Apotheken vielfältig verdrängt, und schon deshalb ist eine Beachtung desselben nothwendig. Dasselbe ist nicht immer von guter Beschaffenheit, und vor einiger Zeit ist mir ein solches Salz vorgekommen, dessen Prüfung etwas ausführlicher anzugeben nicht unangemessen erscheint.

Dieses essigsaure Kali war trocken, krystallinisch und vollkommen weiss gefärbt, löste sich in Wasser und ebenso in 4 Theilen Alkohols von 80° leicht auf, hinterliess aber dabei einen ziemlich starken Rückstand von *Kieselerde*. Die wässrige Auflösung reagirte völlig neutral, und das Curcumpapier wurde erst, wie es vom essigsauren Kali und Natron und in schwächerem Grade auch vom essigsauren Kalk

stets geschieht, beim Liegen und Abtrocknen an der Luft gebräunt. In der filtrirten Auflösung brachte Chlorbaryum eine höchst unbedeutende Trübung von *schwefelsaurem* Baryt hervor. Essigsaures Bleioxyd bewirkte dagegen einen ziemlich starken, in Essigsäure unauflöslichen, in Salpetersäure nicht ganz leicht löslichen Niederschlag, welcher theils in schwefelsaurem, grösstentheils aber in *phosphorsaurem* Bleioxyd bestand, wie auch aus den folgenden Versuchen erhellte. Salpetersaures Silberoxyd brachte in der ziemlich concentrirten Auflösung des Salzes einen starken, weissgelblichen Niederschlag hervor, welcher sich nach einigem Stehen in Ammoniak zwar vollkommen auflöste, also kein aus unterschwefliger Säure entstandenes Schwefelsilber enthielt, dagegen aber von Salpetersäure nur zum Theil und mit Hinterlassung von einer ziemlich grossen Menge von *Chlorsilber* aufgenommen wurde. In der von dem Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit entstand durch Ammoniak ein nicht geringer Niederschlag von blassgelber Farbe. Auch Chlorcalcium und Kalkwasser bestätigten die Anwesenheit von Phosphorsäure, deren ziemlich grosse Menge ausserdem in dem verkohlten Rückstande des essigsauren Kalis nachgewiesen wurde. Ob dieselbe aus der zur Darstellung des essigsauren Salzes verwendeten Pottasche herrühre, oder durch Zufall in das Salz gelangte, mag dahin gestellt bleiben. Uebrigens zeigten auch salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Quecksilberoxyd die Gegenwart von Phosphorsäure, Chlor und Schwefelsäure in diesem essigsauren Kali an. Unterschweflige Säure wurde aber auch durch Quecksilberchlorid nicht angezeigt; denn der weisse, flockige, beim Kochen schmutziggelb werdende Niederschlag, welcher durch einen ziemlich starken Zusatz dieses Chlorids, wie immer mit essigsaurem Kali, entstand, löste sich auch in Essigsäure, Sal-

petersäure, Salzsäure und in Salmiak vollkommen wieder auf. Gerade dieser Umstand liess aber, wie im Folgenden klar werden wird, einen wenigstens geringen Antheil von Bleioxyd in dem Salze vermuthen. Wirklich erregte auch ein guter Zusatz von Schwefelsäure allmählig eine sehr geringe weisse Trübung, welche langsam in einen geringen weissen Niederschlag überging. Da dieser nun nach Absonderung der Flüssigkeit auf Zusatz von schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak schwarz, und von Salzsäure nicht wieder weiss wurde, so zeigte er sich auch dadurch als *schwefelsaures* Bleioxyd. Ebenso wurde die Spur von Blei durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas in die alkalisch gemachte Auflösung des essigsauren Kalis erkannt, indem sich die Flüssigkeit braun färbte und beim Kochen schwarze Flocken, obgleich in geringer Menge, absetzte, die von Salzsäure nicht aufgelöst wurden. Bis auf Spuren von *Kalk* enthielt das Salz nur Kali als Salzbasis. Demnach war dieses unter dem Titel: *Kali aceticum purum* gehende Salz, wovon 16 Unzen mit 20 ggr. bezahlt worden, verunreinigt mit: vielem *Chlorkalium*, ziemlich vielem *phosphorsauren* Kali, verhältnissmässig vieler *Kieselerde*, äusserst wenig *Kalk* und *schwefelsaurem* Kali, und geringe Spuren von *Bleioxyd* (müthmasslich an Schwefelsäure gebunden).

Da die Güte der Präparate nur nach der überhaupt möglichen oder auf nicht zu kostspielige Weise erreichbaren chemischen Reinheit bemessen werden kann, so darf man jenes Salz unbedenklich für ein völlig verwerfliches Medicament erklären. Schon die Spuren von Blei würden zu diesem Urtheil bestimmen müssen; denn unverantwortlich wäre es, in Heilmitteln auch nur Spuren eines giftigen Stoffes unbeachtet zu lassen, während wir auf das ängstlichste unsere Nahrungsmittel in dieser Hinsicht bewachen. Dafür zeugen unter Andern die polizeilichen Maassregeln

gegen das Ausspülen der Weinflaschen mit bleiernen Schrotkörnern.

Schon vor langer Zeit ist die Zersetzung des Bleizuckers mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Kali, besonders zur Erzielung eines ganz weissen essigsauren Kalis, in Anregung gebracht worden. So redet schon Göttling (*Prakt. Vortheile und Verbesserungen. Weimar, 1789. pag. 29.*) von dieser Methode als von einer bekannten und in manchen Apotheken befolgten, und Westrumb (*a. a. O. pag. 413.*) behauptet, dass das essigsaure Kali in fast allen Fabriken aus Bleizucker und Pottasche bereitet werde, und so — höchst wahrscheinlich — ist es geblieben bis auf den heutigen Tag. Leicht ausführbar ist die Methode und sie gewährt guten Gewinn, aber aus Besorgniss vor einer Verunreinigung des Salzes mit Blei hat man sie in keine amtliche Pharmakopoe aufzunehmen gewagt. Im Allgemeinen mögen wir darin beistimmen, können indessen nunmehr die Befürchtung nicht mehr in dem Grade theilen, wie sie von Göttling und besonders von Dörffurth (*Neues deutsches Apothekerbuch. Th. 2. Abth. 2. pag. 1067.*) ausgesprochen wurde, da wir die Methode und den Grad ihrer Zuverlässigkeit genau und sicher kennen. Die Befolgung der Methode in den Apotheken ist, wie ich meine, viel eher zu gestatten, als der blosser Einkauf des Salzes, gegen welchen schon Westrumb (*a. a. O. pag. 412.*) ausdrücklich protestirt.

Die älteren hierauf bezüglichen Vorschriften bei Westrumb, Dörffurth (*a. a. O. und Th. II. Abth. I. pag. 36.*), Göttling, Bucholz (*Göttling's Almanach 1794. pag. 95.*), u. A. scheinen zuletzt von Trommsdorff (*dessen Taschenbuch von 1825*) einer näheren Prüfung unterzogen worden zu seyn. Dieser gründliche Chemiker, um den die Wissenschaft nicht weniger trauert, als seine hinterbliebenen Freunde,

gab zur Zersetzung des Bleizuckers dem *schwefelsauren* Kali den Vorzug, theils wohl wegen des geringen Preises dieses Kalisalzes, hauptsächlich aber wohl wegen der damals allgemein und auch jetzt noch sehr verbreiteten irrigen Vorstellung von der gänzlichen Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in Wasser und Salzlösungen und von der unschweren Zersetzbarkeit desselben durch Schwefelwasserstoff. Trommsdorff fand nun, dass gleiche Atome essigsauren Bleioxyds und schwefelsauren Kalis in der Kälte sich gegenseitig nicht vollkommen zersetzen. Er schrieb daher vor, das Gemisch der Auflösungen dieser beiden Salze hinlänglich zu kochen, und dann die letzten Antheile des Bleies aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff fortzuschaffen. Seine Vorschrift ist nun von Einigen ganz recipirt worden, namentlich von Dulk (*Comment. z. pr. Pharmacop. 2. Aufl. Th. II. pag. 467.*) und Geiger (*Handbuch der Pharmacie. 4. Aufl. pag. 762.*) Andere Chemiker und Pharmaceuten, wie Duflos (*Handbuch der pharmaceut. chem. Praxis. pag. 345.*) haben dieselbe dahin modificirt, dass sie zu der filtrirten Flüssigkeit kohlen-saures Kali bis zum Aufhören der Fällung hinzuzusetzen, und dann den letzten Rest des Bleies durch Schwefelwasserstoff zu entfernen anrathen. Das dem essigsauren Kali beigemengt bleibende schwefelsaure Kali soll man durch Krystallisation desselben, oder durch Zerfliessenlassen, oder Auflösen des zur Trockne gebrachten essigsauren Kalis in einer gleichen Menge Wassers oder in 4 Theilen Alkohols abscheiden.

Abgesehen von der Umständlichkeit dieses Verfahrens ist die Benutzung des schwefelsauren Kalis überhaupt ganz unzulässig, wie uns unsere Versuche gezeigt haben. Werden nämlich gleiche Atome essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kali in gehörig verdünnter Auflösung mit einander gekocht, gemäss der Vorschrift von Trommsdorff, so

findet sich dennoch in der Flüssigkeit so wohl ein schwefelsaures Salz, als auch ein Bleioxydsalz. Jenes lässt sich eben so wenig durch einen neuen Zusatz von essigsaurem Bleioxyd ganz fortschaffen, als dieses durch schwefelsaures Kali. Fügt man kohlensaures Kali bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit hinzu, so wird zwar der grösste Theil des Bleioxyds gefällt; allein es wird doch noch die Flüssigkeit von Schwefelwasserstoff braun gefärbt und lässt allmählig Schwefelblei fallen. Wenn man nun nach Absonderung des Schwefelbleies die Auflösung schwach ansäuert mit Essigsäure und zur Trockne verdampft, so erhält man zwar ein von Blei vollkommen reines und ganz weisses Salz, dasselbe ist aber ausser mit vielem schwefelsauren Kali auch mit unterschwefligsaurem Kali stark verunreinigt. Macht man dagegen die Flüssigkeit zuvor nicht alkalisch, sondern behandelt man sie sogleich mit Schwefelwasserstoff, so wird auf diese Weise das Blei keinesweges vollständig entfernt, weil, wie an einem andern Orte (*Annal. der Pharm. B. X. pag. 71.*) gezeigt worden ist, das in einer Salzlösung befindliche schwefelsaure Bleioxyd nicht leicht gänzlich, und wenn Säuren stark vorwalten, überhaupt gar nicht von Schwefelwasserstoff in Schwefelblei verwandelt wird. Daher können denn auch in diesem übrigens ganz weissen Salze mittelst der Schwefelsäure noch deutliche Spuren von Blei entdeckt werden. Ausser den schwefelsauren Kali enthält dasselbe auch noch unterschwefligsaures Kali, obwohl weniger, als das erstere Salz.

Auch ist das Nebenproduct, welches bei dieser Methode gewonnen wird, das schwefelsaure Bleioxyd, so nutzlos, dass man auch deshalb diesem Verfahren den Vorzug nicht wohl einräumen kann.

Viel weniger Ungelegenheiten und einen nicht unwichtigen Vortheil hinsichtlich des Nebenproductes bietet die An-

wendung des kohlensauren Kalis zur Zersetzung des Bleizuckers dar. Man dürfte sich wohl darüber wundern, warum nicht vielmehr diese schon von Westrumb (*a. a. O.*) für die damalige Zeit gut beschriebene Methode auch von Trommsdorff herausgehoben und von Andern nach ihm besonders empfohlen worden seyn, wenn man nicht überzeugt seyn dürfte, dass sie es gerade ist, welche in den chemischen Fabriken, wo nicht immer, doch gewiss vorzugsweise, befolgt wird. Die Meinung der Chemiker, dass das Bleioxyd nur unvollkommen durch kohlensaures Kali gefällt werde, mag hier mit eingewirkt haben. So viel ist indessen gewiss, dass aus einer mässig verdünnten Auflösung des Bleizuckers das Bleioxyd so vollständig durch kohlensaures Kali, besonders das reine, in der Kälte gefällt werden kann, dass nur höchst geringe Spuren von Blei in der Flüssigkeit zurückbleiben. Da diese in einer kleineren Menge des Salzes, welche man gewöhnlich zur Prüfung verwendet, weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch auch durch Schwefelsäure auffallend angezeigt werden, so dürfte dieses der Grund seyn, warum man die Anwendung des Schwefelwasserstoffs wohl manchmal glaubt übergehen zu dürfen. Dieses kann man aber nur zugeben, wenn das essigsäure Kali lediglich zu chemischen Versuchen benutzt werden soll, wogegen eine höchst geringe Beimengung von *unterschwefligsaurem* Kali die medicinische Anwendung des Salzes ganz gewiss nicht beeinträchtigen wird.

Unterschweflige Säure erzeugt sich aber *jedesmal*, wenn Schwefelwasserstoff auf essigsäures Kali auch nur kurze Zeit einwirkt, indem nämlich zuerst ein Theil des essigsauren Kalis in Schwefelkalium und dieses durch den Sauerstoff der Luft in unterschwefligsaures Kali übergeht. Ein starker Ueberschuss von Essigsäure, so wie auch gleichzeitige Erwärmung der Flüssigkeit, verhindern wohl etwas, aber nie-

mals ganz die Entstehung der unterschwefligen Säure. Ihre Menge vermehrt sich dagegen sehr mit der Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, und nimmt nicht bedeutend zu, wenn die mit überschüssigem kohlenisaurem Kali versetzte Flüssigkeit ganz kurze Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Es ist längst bekannt, dass kohlenisaure Alkalien und alkalische Erden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden, wie unter Andern auch ich in meiner „*Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.* pag. 146.“ ausdrücklich bemerkt habe. Hiernach ist auch die Bemerkung von Buchner, Sohn, in seinen vor Kurzem erschienenen vortrefflichen *Untersuchungen über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die kohlenisauren Verbindungen der Alkalien und Erden*, „dass in keinem neueren chemischen Buche die Zersetzung alkalischer und erdiger Carbonate durch Schwefelwasserstoff erwähnt werde“, zu berichtigen. Es ist ferner auch bekannt, dass aus den essigsauren Auflösungen des Kobalts, Nickels, Zinks, Mangans und Eisenoxyduls, so wie auch des Eisenoxyds, wie ich an einem andern Orte gezeigt und in meiner Anleitung angeführt habe, durch Schwefelwasserstoff Schwefelmetalle gefällt werden. Dass aber auch essigsaures Kali dadurch und zwar unter angegebenen Umständen eine Zersetzung erleide, zeigten uns erst im vorigen Jahre angestellte Versuche, welche seitdem durch die Mittheilungen von Buchner, den jüing., noch mehr an Zuverlässigkeit gewonnen haben. Man kann das Vorhandenseyn der unterschwefligen Säure in dem aus essigsaurem Bleioxyd bereiteten essigsauren Kali daher nicht mehr als einen Fehler bei der Darstellung des Salzes betrachten (vergl. Geiger a. a. O. p. 763.)

Gereinigte Pottasche ist auch hier nicht anzuwenden, weil dadurch das essigsaure Kali mit Chlorkalium und Kieselerde stark verunreinigt, auch die Schwefelsäure durch

das Bleioxydsalz nicht entfernt wird. Jedoch kann dasselbe, durch Wiederauflösen in Wasser von der Kieselerde befreiet, zu manchen chemischen Versuchen recht wohl benutzt werden.

Das nach mannigfach abgeänderten Versuchen als das beste erkannte Verfahren, welches wir schon seit längerer Zeit befolgen zur Erzielung eines vollkommen weissen und möglichst reinen essigsauren Kalis, besteht in Folgendem. Es werden 237,5 Grm. (oder 1 At.) krystallisirtes essigsaures Bleioxyd in 720 Grm. destillirtem oder auch Regenwasser mit Hülfe von Wärme aufgelöst. Ebenso werden 86,6 Grm. (oder 1 At.) trocknes kohlensaures Kali aus Weinstein in 704 Grm. Wasser aufgelöst. Kommt es auf eine geringe Beimengung von Kalk und Kieselerde nicht an, so werden 236,4 Grm. (oder 1 At.) krystallisirter gereinigter Weinstein in einem Tiegel verkohlt, wo dann das mit heissem Wasser ausgezogene kohlensaure Kali unmittelbar verwendet wird. Beide Auflösungen werden nun mit einander vermischt, auch wenn sie noch etwas warm seyn sollten, worauf noch so viel kohlensaures Kali hinzugefügt wird, dass die Flüssigkeit das Curcumäpapier sogleich schwach bräunt. Erst nach Verlauf mehrerer Stunden wird die klare Flüssigkeit durch weisses Druckpapier filtrirt, und das kohlensaure Bleioxyd mit etwa $\frac{1}{3}$ so viel Wasser ausgewaschen, als die ganze Flüssigkeit beträgt. Nun wird höchstens 10 Minuten lang ein mässiger Strom von Schwefelwasserstoffgas (leicht zu entwickeln aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure) hindurchgeleitet. Hierbei entsteht nur eine sehr schwache bräunliche Färbung der Flüssigkeit (welche bei Anwendung der gereinigten Pottasche etwas stärker, bei Benutzung der Lauge aus Weinsteinkohle aber äusserst gering zu seyn pflegt). Die Flüssigkeit wird sogleich erhitzt, bis schwarze Flocken sich ausscheiden, dann mit einigen Tropfen concentrirten

Essigs angesäuert und nach einiger Digestion filtrirt, und nun in einer Porcellanschale bei mässiger Wärme bis zur Trockenheit des Salzes verdampft. Wenn beim Festwerden des Salzes die Schale von Zeit zu Zeit vom Feuer genommen wird, so bekommt das Salz ein krystallinisches Ansehen, und setzt sich nicht fest an die Schale an.

Das so bereitete essigsure Kali hat eine ganz weisse Farbe, reagirt in mässig verdünnter Auflösung vollkommen neutral, und löst sich in Wasser auf mit reiner schwacher Trübung von Kieselerde. In der völlig klaren Auflösung bringt ein starker Zusatz von Schwefelsäure nicht die allermindeste Trübung hervor, eben so wenig Schwefelwasserstoff eine Färbung, wenn die Auflösung auch concentrirt und alkalisch gemacht worden ist. Geringe Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Kalk sind gewöhnlich darin zu entdecken, und die unterschweflige Säure beträgt nach den Niederschlägen durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd nur äusserst wenig.

Das kohlen saure Bleioxyd, welches als Nebenprodukt abfällt, enthält etwas mehr basisches essigsures Bleioxyd, als das gemeine Bleiweiss, in so fern es beim Erhitzen in der Glasröhre nicht bloss schmutziggelb oder graulich, sondern dunkelgrau wird. Dieser geringfügige Unterschied verschwindet aber, wenn man dasselbe mit Wasser digerirt, dem ganz wenig kohlen saures Kali beigefügt worden ist. Der diesem Bleiweiss gemachte Vorwurf der Untauglichkeit zur Bereitung des *emplastr. cerussae* ist gewiss nur dann gegründet, wenn der Niederschlag unvollständig von kohlen saurem oder essigsurem Kali befreit worden ist, obgleich das Auswaschen desselben gar keine Schwierigkeit macht.

Die Quantität des erhaltenen Bleiweisses beträgt in der Regel nur 67 Procent des angewandten Bleizuckers, während aus gut getrocknetem und ganz unzersetzttem Bleizucker 70

Procent gewonnen werden müssten. Vom essigsauren Kali erhält man anstatt 52 Proc. des Bleizuckers in der Regel nur 44 Proc. oder ein wenig mehr. Nach diesen factischen Ergebnissen werden aus 12 Unzen Bleizucker und den zu ihrer Zersetzung erforderlichen $11\frac{1}{2}$ Unze kohlensauren Kalis erhalten 14 Unzen essigsaures Kali und $22\frac{1}{2}$ Unze reines Bleiweiss. Nach der Preisliste einer ausgezeichneten chemischen Fabrik in Sachsen kosten nun 32 Unzen Bleizucker 8 ggr. und $11\frac{1}{2}$ Unze kohlensaures Kali aus Weinstein 20 ggr. Ich habe aber kürzlich in den *Annal. der Pharmac.* gezeigt, dass dieselbe Menge kohlensaures Kali nur 14 ggr. 4 pf. Auslage für den Weinstein verlangt. Die $22\frac{1}{2}$ Unze Bleiweiss haben nach jener Preisliste den Werth von 4 ggr. 6 pf. Wenn man also diese in Abzug bringt, so verlangen die $14\frac{1}{2}$ Unze essigsaures Kali eine Auslage von 16 ggr. 10 pf. für das Material, während sie nach der Preisliste 17 ggr. 6 pf. kosten. Der Unterschied wäre also ganz unbedeutend, wenn in den Fabriken *sal tartari*, und nicht beständig gereinigte Pottasche verwendet würde. So aber erfordern $14\frac{1}{2}$ Unze essigsaures Kali nur eine Ausgabe von 8 ggr. 6 pf., und es bliebe demnach mehr als die Hälfte des Fabrikpreises übrig für die im Allgemeinen sehr geringen Unkosten der Bereitung des essigsauren Kalis.

III. Darstellung des essigsauren Natrons aus Bleizucker mittelst schwefelsauren oder kohlensauren Natrons.

Von der Darstellung dieses Salzes gilt im Allgemeinen eben das, was vorhin über das Kalisalz angeführt worden ist. Nur das von Glaubersalz freie kohlensaure Natron giebt ein von Schwefelsäure freies essigsaures Natron. Selbst durch Krystallisation des essigsauren Natrons kann das Glaubersalz nur wenig oder gar nicht, das unterschweflige

Natron dagegen beinahe bis auf die allerletzte Spur getrennt werden.

Wir lösen zur Darstellung dieses Salzes 237,5 Grm. (oder 1 At.) Bleizucker in 720 Grm. reinem Wasser auf, vermischen die filtrirte Auflösung mit 179 Grm. (oder 1 At.) krystallisirten kohlensaurem Natron, aufgelöst in 720 Grm. Wasser, fügen noch etwas kohlensaures Natron bis zum schwachen Ueberschusse hinzu, und lassen das Ganze mehrere Stunden lang stehen. Das weitere Verfahren ist ganz so, wie beim essigsauren Kali. Soll das Salz krystallisirt werden, so darf die Flüssigkeit nicht bis zur schwerflüssigen Consistenz abgedampft werden; denn in diesem Falle gerinnt sie völlig zu einer schön krystallinisch-strahligen Masse. Bei hoher Lufttemperatur tritt dieses Erstarren zuweilen erst beim Anrühren der Flüssigkeit ein, begleitet von einer nicht unbeträchtlichen Temperaturerhöhung. Es ist mir einmal begegnet, dass von dieser schnellen Krystallisation die Schale so stark erhitzt wurde, dass sie nicht in der Hand gehalten werden konnte, und das fest gewordene Salz sogleich oberflächlich verwitterte. Diese höchst auffallende Erscheinung, welche vielleicht auch von Lichtentwicklung, die aber unter den gegebenen Umständen nicht zu beobachten war, begleitet wurde, verdient wohl eine weitere Beachtung.

Das essigsaure Kali, und wegen seiner Reinheit von Kieselerde vorzüglich das essigsaure Natron ist, wie ich gefunden zu haben glaube, und nächstens mitzutheilen gedenke, ein ganz vorzügliches Fällungsmittel, welches sowohl in der qualitativen und quantitativen Analyse, als auch bei der Darstellung mehrerer Metalloxyde mit Nutzen angewendet werden kann. Aus dem Vorgehenden geht aber zur Genüge hervor, dass für die Fälle, wo ein geringer Antheil von

Bleioxyd oder von unterschwefliger Säure die chemische Anwendung dieser Salze beeinträchtigt, nichts anders übrig bleibt, als beide Salze aus ganz reinen kohlen-sauren Alkalien und reiner Essigsäure zusammenzusetzen. Dasselbe gilt auch von dem essigsauren Ammoniak. Wenn man eine Auflösung von krystallisirtem essigsaurem Bleioxyd mit kohlen-saurem Ammoniak vermischt, und zuletzt noch ein wenig ätzendes Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzufügt, so ist die Fällung des Bleies immer nur so weit vollständig, dass schwache Spuren von Blei zurückbleiben, welche sich beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff als eine braune Färbung, und beim Stehen der Flüssigkeit als sehr geringe schwarze Flocken bemerklich machen.

Ueber das Gelbwerden des Bleicerats (*Ungt. plumb.*);

vom

Apotheker Müller

in Medelsbach.

Bei der Vermischung von sehr ranzigem Oele oder Fette mit basisch essigsaurem Bleioxyd findet eine sehr ähnliche Erscheinung statt, wie bei der von viel Sauerstoff-haltigem Terpentinöl mit Bleiessig. Es entsteht, wie im Archiv Bd. XI. Heft 1. beschrieben, fast dieselbe Färbung des Oels oder Fettes, nur ist dieselbe viel schwächer. Je älter aber das angewendete Fett oder Oel ist, desto dunkler gefärbt erscheint die Mischung.

Bei Anwendung von frischem reinem Oele oder Fette entsteht keine Farbenveränderung.

Es sind bisher viele Klagen über die Bereitung des *Ungt.*