In ganz gleich schlagender Art lassen sich auch alle anderen Stellen des angezogenen Aufsatzes des Herrn du Ménil zurückweisen.

So gern man sich auch zu einer ruhigen Discussion wissenschaftlicher Streitfragen im Interesse der Wahrheit anschicken mag, so kann man doch nicht den Wunsch unterdrücken, dass man sich nur gegen gute Einwürfe zu vertheidigen haben möge *).

Ueber Darstellung der Bernsteinsäure in den pharmaceutischen Laboratorien;

von

Dr. L. F. Bley.

Ueber die Kenntniss der Bernsteinsäure finden wir die erste Spur bei Agricola im Jahre 1546, wie in dessen Schrift *de natura fossilium* L. IV. p. 599. edit. Basil. 1657 erwähnt ist. Derselbe war aber mit der Natur derselben noch unbekannt. Erst am Ende des 17. Jahrhunderts erkannte Boyle in derselben Substanz eine Säure, welche Beobachtung im Jahre 1698 von Barkhusen, 1699 von Bouldus und 1732 von Boerhave bestätigt wurde.

Pott lehrte die Reinigung der Säure vom anhängenden Oele mit wiederholtem Auflösen und Krystallisiren. Man hatte zur Regulirung der Destillation die Vermischung des Bernsteins mit Sand vorgeschlagen. Dossie machte auf das Unvortheilhafte dieses Verfahrens aufmerksam.

Ueber die Natur der Bernsteinsäure stellte Stockar de Neuforn Versuche an; Leonhardi bestätigte theils die von diesem gemachten Erfahrungen, erweiterte aber auch durch die Prüfung des Verhaltens der Säure gegen mehrere Salzbasen die Kenntniss über diesen Körper.

---

*) Wir glauben bemerken zu müssen, dass die vorstehende Abhandlung verschiedener zufälliger Hindernisse wegen etwas später, als wir wünschten, zum Druck gelangte. Die Red.

Wiegleb machte den Vorschlag, zur schnelleren Reinigung des Destillates von Oeltheilen in die Vorlage die Hälfte des angewandten Bernsteins an Wasser vorzuschlagen. Lowitz empfahl zur Reinigung die Anwendung des Kohlenpulvers.

Zur Reinigung der Säure wurden gar viele und verschiedene Vorschläge gemacht, so von Cartheuser, welcher die Säure in Weingeist löste, mit dem sechsfachen Gewichte Wasser versetzte, filtrirte und die Säure krystallisirte, während Stockar die Säure mit Kochsalz mischen und einer neuen Sublimation unterwerfen liess, und Scheffer als Zusatz Sand wählte, statt dessen Bergmann kalkfreien Thon anwendete und Fischer reine Alaunerde vorschrieb. Trommsdorff hielt eine Sublimation der Säure für sich zur Reinigung hinlänglich, wie dieses auch das preussische Apothekerbuch vorschrieb.

Struve dagegen wollte die Reinigung durch Sättigen der Säure mit Austerschalen und Abscheiden des Kalks durch Schwefelsäure vorgenommen wissen. Nach Richter sollte man die Säure mit Kali neutralisiren, durch essigsaures Bleioxyd und hernach mittelst Schwefelsäure abscheiden.

Hermbstädt und Guyton wollten die Reinigung der Säure durch Erhitzen mit etwas Salpetersäure bewirken.

Bucholz prüfte das Verfahren von Lowitz und fand dasselbe bewährt.

Chr. Fr. Bucholz empfahl, die Säure stets selbst zu bereiten und die Sublimation in einer gläsernen oder irdenen Retorte vorzunehmen, deren erstere beschlagen ins Sandbad, die letztere in einen Reverberirofen gelegt werden sollte, wobei man mit der Feuerung so lange anzuhalten habe, bis das Oel mit dunkler Farbe erscheine. Die in der Vorlage, in welcher etwas Wasser vorgeschlagen, gesammelten Flüssigkeiten solle man durch ein nasses Filtriren vom Oele befreien und in einer Porzellanschale zur Krystallisation abdunsten, und die Säure, wenn sie noch mit Oel zu sehr verunreinigt sein sollte, wieder-

holt zwischen Fliesspapier trocknen und im achtfachen Gewichte destillirten Wassers lösen, filtriren und auf Neue verdunsten. Auf diese Weise erhielt Bucholz aus 46 Unzen Bernstein vier bis sechs Drachmen einer gelb gefärbten Säure.

Barth gab den Rath, dem Bernsteinpulver ein Sechszehnthel bis ein Vierundzwanzigtheil Vitriolöl und eben so viel Wasser zuzusetzen, wodurch die Ausbeute an Säure auf ein Sechszehntel oder noch darüber gesteigert werden sollte. Buchner erhielt nach diesem Verfahren aus 36 Unzen Bernstein zwei Unzen Säure.

Meyer schrieb vor, auf 46 Unzen gröblich gepulverten Bernstein 5 Drachmen Vitriolöl und ebensoviel Wasser zu geben, in einem flachen irdenen Gefässe unter beständigem Umrühren so lange bei gelindem Feuer zu rösten, bis derselbe eine kaffeebraune Farbe angenommen habe, und dann der Destillation zu unterwerfen.

Buchner machte in seinem Repertorium Band I, S. 300 auf die Nothwendigkeit aufmerksam, die Säure selbst zu bereiten.

Weisched gab im neuen Berlinischen Jahrbuche für die Pharmacie 1806 Bd. 4. S. 268 eine Vorrichtung an, die Bernsteinsäure im grösseren Massstabe darzustellen. Der Apparat ist der bekannte kupferne cylinderförmige. Bei Anwendung dieses übrigens doch kostspieligen Apparates soll man aus sechzehn Unzen Bernstein eine halbe Unze Säure, 3 Unzen Oel, und $40\frac{1}{2}$ Unzen Bernsteinharz erhalten, welche Ausbeute an Säure indess bei der Bereitung in Glasretorten gar nicht selten auch gewonnen wird.

Recluz fand, dass der opake Bernstein mehr Bernsteinsäure lieferte, als der braune. Aus 8 Unzen des ersteren erhielt derselbe 6 Drachmen Säure, aus derselben Menge des letzteren dagegen nur 3 Drachmen, während beide gleiche Mengen Bernsteinöl lieferten, nämlich 5 Unzen aus je acht Unzen Bernstein. Döpping behandelte gröbliches Pulver des Bernsteins in einem Destillirgefässe bis zur völligen Zerstörung mit käuflichem Scheide-

wasser und erhielt dadurch das interessante Resultat, dass auf diese Weise ein Zwölftheil, also vielmehr, als nach allen bekannten Methoden, Bernsteinsäure erhalten werden kann, und dass sich in der dabei übergegangenen Flüssigkeit ein Kampher aufgelöst befindet, der von dem gewöhnlichen von *Cinnamomum Camphora*, *Laurus Camphora*, nicht unterschieden werden kann. Der Bernstein bildet dabei erst eine zähe gelbe Masse, die sich allmählig bei gelinder Erhitzung auflöst, worauf man die Lösung bis zur Syrupdicke abdestillirt und diesen Syrup wieder in derselben Art mit neuer Salpetersäure behandelt, was noch einmal wiederholt werden kann. Die erhaltenen Krystalle werden dann durch Behandeln mit Salpetersäure in bekannter Art gereinigt. Den Kampher erhält man aus der destillirten sauren Flüssigkeit durch Sättigen mit kohlsaurem Natron und Ausziehen mit Aether, der ihn dann beim Verdunsten zurücklässt. Wegen der vielen erforderlichen Salpetersäure und wegen des Verlustes des Bernsteincolophoniums ist dieses Verfahren zur Gewinnung der Säure nicht geeignet.

Zur vollkommenen Reinigung der Säure empfahl Berzelius, die Säure bei sehr gelinder Wärme zu sublimiren, mit überschüssigem kohlsauren Ammoniak zu sättigen, das Salz mit stark geglühter Blutlaugenkohle zu digeriren, krystallisiren zu lassen, die reinsten Krystalle durch salpetersaures Bleioxyd oder essigsaures Bleioxyd zu fallen und den gewaschenen Niederschlag mit 0,3 Vitriolöl und 10 Wasser zu zersetzen.

Mohr hat in seinem Commentar zur preussischen Pharmacopöe S. 404 gesagt, dass die Bereitung der Bernsteinsäure aus mehreren Gründen nur vortheilhaft in grösseren Fabriken betrieben werden könne, hält aber dafür, dass der Apotheker nur die rohe oder ungereinigte Säure aus den Fabriken entnehmen solle.

Fast jeder Zeit habe ich mir den Bedarf an Bernsteinsäure selbst dargestellt, um den häufigen Verfälschungen derselben, so wie den Reinigungsprocessen zu entgehen und stets ein Arzneimittel von gleicher Wirksamkeit

zu haben, worauf es am Ende, wie auch Dr. Mohr anführt, bei diesem Mittel vorzüglich ankommen dürfte.

Einen kupfernen oder eisernen Apparat habe ich nicht angewendet, theils, weil derselbe theuer und doch auch der Zerstörung unterworfen ist, theils, weil ich von Anderen, welche mit demselben gearbeitet haben, die Erfahrung machte, dass die Ausbeute an Säure doch nicht viel ansehnlicher war, als man sie bei Destillationen aus Glasretorten erhält. Irdene Retorten fand ich nicht zweckmässig zur Anwendung, weil sie, ihrer Porosität wegen, leicht zu Verlusten führen. Früher habe ich öfters die Destillation mit blossen Bernstein ohne Zusatz vorgenommen, später Schwefelsäure zugesetzt, welche mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden war. Auch Salzsäure habe ich einmal als Zusatz versucht, worüber weiter unten die Rede sein wird. Die Angabe, dass das Bernsteincolophonium zur Firnissbereitung nicht anwendbar sein sollte, wenn man mit Säurezusatz destillirte, habe ich, wenigstens bei der Schwefelsäure, wenn sie mit dem gleichen Gewichte oder mit der doppelten Menge Wasser verdünnt worden war, nicht bestätigt gefunden: denn ich habe aus dem Colophon stets einen brauchbaren Firniss erhalten, wenn derselbe nur, fein gepulvert, mit Wasser, unter Zusatz von kohlensaurem Natron, sorgfältig ausgewaschen wurde.

Eine Reihe von Destillationen gab folgende Ausbeuten:

a) 3 Pfd. Bernstein in Stücken, zuvor gepulvert, gaben $4\frac{1}{2}$ Unzen einer gelbbraun gefärbten Säure.

b) 5 Pfd. desselben Bernsteins gaben $4\frac{1}{2}$ Unzen Säure, welche stark mit Oel imprägnirt war und bei der Reinigung 4 Unzen 2 Drachmen gereinigten Productes gab.

c) 4 Pfd. Bernstein in Abfällen von heller Farbe, jedoch, wie gewöhnlich, nicht rein von Sand und anderen Beimengungen, gaben 4 Unze 5 Drachmen Säure.

d) 4 Pfd. Bernstein der ersten Sorte gaben bei dem Zusatze von $4\frac{1}{2}$ Unzen Schwefelsäure, mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, 2 Unzen 6 Drachmen einer Säure, welche nur eines Auspressens zwischen Lösch-

papier und Abwaschens mit Wasser bedurfte, und 2 Unzen $4\frac{1}{2}$ Drachmen zum medicinischen Gebrauche hinlänglich reiner Säure gab.

e) 6 Pfd. desselben Bernsteins mit 20 Drachmen Schwefelsäure und ebensoviel Wasser gaben eine Ausbeute von 4 Unzen Säure, welche bei der Reinigung wenig Verlust herbeiführte.

f) $5\frac{1}{4}$ Pfd. Bernstein mit 4 Unzen Schwefelsäure und 8 Unzen Wasser gaben $4\frac{1}{2}$ Unzen einer gelbbraunen Säure, welche nach der Reinigung über 4 Unzen einer brauchbaren Säure zurückliess.

Die Menge des Colophons betrug von einem Pfunde à 16 Unzen Bernstein 9— $10\frac{1}{2}$ Unzen, die Menge des Oels wechselte zwischen 3 Unzen und $4\frac{1}{2}$ Unzen. Das Vorschlagen von kaltem Wasser in der Vorlage ist zweckmässig, ebenso die gute Abkühlung des Retortenhalses und der Vorlage. Man bedient sich am besten einer nicht steinigen Glasretorte, und kann zu der Destillation auch schlecht gebogene, welche man von der Glashütte oft sehr billig erhalten kann, mit Vortheil anwenden. Die Retorten habe ich meist bloss mit Lehm oder rothem Bolus, mit Wasser zur dünnen Brühe angerührt, mehrmals überstrichen. Zweckmässig ist es, eine Kapelle von nur schwachen Wänden zu nehmen, weil man, wenn die Wände sehr stark sind, zu viel Feuerung nöthig hat und die Arbeit unnöthig verzögert wird.

Der verwendete Bernstein kam in *rasura* 9 Sgr., in *fragmentis* 13 Sgr. zu stehen.

Bei der Destillation *a* stellten sich die Kosten mit Einschluss der Retorte und der Feuerung auf

	4 Thlr. $49\frac{1}{2}$ Sgr.
die Ausbeute dagegen auf	4 Thlr. 19 Sgr.
Bei <i>b</i> die Kosten auf	2 Thlr. 24 Sgr.
die Ausbeute auf	3 Thlr. $40\frac{1}{2}$ Sgr.
Bei <i>c</i> die Kosten auf	4 Thlr. 19 Sgr.
die Ausbeute auf	1 Thlr. 23 Sgr.
Bei <i>d</i> die Kosten auf	2 Thlr. 6 Sgr.
die Ausbeute auf	2 Thlr. 10 Sgr.

Bei <i>e</i> die Kosten auf	3 Thlr. 10 Sgr.
die Ausbeute auf	3 Thlr. 24 Sgr.
Bei <i>f</i> die Kosten auf	2 Thlr. 7 Sgr.
die Ausbeute auf	3 Thlr. 15½ Sgr.

wobei die Säure à Unze zu 48 Sgr., das Colophon à 8 Sgr. pr. 16 Unzen, und das Oel à 7½ Sgr. pr. Pfund berechnet worden sind.

Es geht hieraus hervor, dass die Arbeit der Bereitung der Bernsteinsäure in den Apotheken immer noch mit Vortheil angestellt werden kann, selbst wenn man nicht in grossem Massstabe arbeitet und sich keiner kostspieligen Apparate bedient, wobei man denn sicher ist, ein reines Product zu bekommen und eine Arbeit mehr den pharmaceutischen Laboratorien zu erhalten, die freilich nicht zu den angenehmen gehört, aber doch nützlich und belehrend für Zöglinge und Gehülfen ist, und also nicht den chemischen Fabriken zugewiesen zu werden braucht.

Um nun, wie schon oben angeführt ist, einen Versuch über die Darstellung der Säure mittelst Destillation unter Zusatz von Salzsäure zu machen, wurden 2 Pfd. ziemlich fein gepulverten Bernsteins mit 2 Unzen roher concentrirter Salzsäure, welche mit gleichen Theilen Wasser verdünnt worden war, der Destillation unterworfen. Es wurden 1½ Unzen einer wenig gefärbten Säure erhalten. Die Ausbeute von Colophon betrug nur 3 Unzen und war, da es fast ganz verkohlt erhalten wurde, nicht anwendbar. Dagegen wurden nicht weniger als 24½ Unzen eines grünlich braunen ziemlich dünnflüssigen Oels erzielt. Zugleich gab diese Destillation einen interessanten wachsartigen Stoff, dessen nähere Erörterung Gegenstand einer besonderen Arbeit sein soll. Jedenfalls ist die Anwendung der Salzsäure nicht zweckmässig, weil man das Colophon verliert und das Oel, weil es so selten benutzt werden kann, wenig Werth hat und also keinen Ersatz für jenen Verlust gewährt.