

ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
27. Band, 19. Heft.  
~~~~~

A. Originalmitteilungen.

Über Chloroform.

Von C. Schacht.

Durch die „Beiträge zur Prüfung und Reinigung der käuflichen Chloroformsorten“ von C. Schwarz und Dr. Hans Will (Pharm. Zeit. 1888, p. 551), deren Richtigkeit ich nicht anerkennen konnte (Apoth.-Zeit. 1888, p. 859, 908), welches Urteil Biltz (Apoth.-Zeit. 1889, p. 47) trotz der Ausführungen von C. Schwarz und Dr. Hans Will (Pharm. Zeit. 1888, p. 665, 691 und Apoth.-Zeit. 1888, p. 916) als ein durchaus zutreffendes erkannte, wurde ich zu einer Reihe von Versuchen veranlaßt, über welche ich jetzt berichten möchte. Zunächst bin ich bestrebt gewesen, meine bereits vor Jahren ausgesprochene Ansicht (Pharm. Zeit. 1882, p. 690, und 1883, p. 80), daß aus Handelschloroform durch einmalige Destillation aus dem Wasserbade ein Chloroform erhalten wird, welches sich wie Chloralchloroform verhält, nochmals durch Versuche zu beweisen, weil C. Schwarz und Dr. Hans Will (Pharm. Zeit. 1888, p. 552, und Apoth.-Zeit. 1888, p. 918) u. a. sagen, daß „allem Anscheine nach etwa vorhandene Amylverbindungen durch Rektifikation aus dem Chloroform nicht vollständig entfernt werden könnten“. Ich unterwarf 1 kg Rohchloroform, von welchem Schwefelsäure sofort gefärbt wurde, am 21. März 1889 der fraktionierten Destillation und erhielt:

- a) einen trüben Vorlauf, welcher, nach Vorschrift der Pharm. Germ. II. geprüft, Schwefelsäure nicht sofort, aber nach 24 Stunden wenig färbte und am 16. April sich kaum zersetzt zeigte;
- b) ein mittleres Destillationsprodukt, welches am 16. April sich noch indifferent gegen Schwefelsäure zeigte, aber stark zersetzt war, und

- c) einen Destillationsrückstand, welcher Schwefelsäure sofort stark färbte.

Das Ergebnis dieser fraktionierten Destillation bewies:

1. dafs man durch einmalige Destillation von 1 kg Rohchloroform ein Produkt erhält, welches sich vom 21. März bis 16. April d. J. indifferent gegen Schwefelsäure zeigt, und dafs
2. je weniger indifferent ein Chloroform gegen Schwefelsäure ist, um so widerstandsfähiger dasselbe ist, d. h. um so langsamer die Zersetzung durch Licht und Luft eintritt.

Die Pharm. Germ. II. schreibt vor, dafs man auf 20 g Chloroform 15 g Schwefelsäure nehmen soll. Je mehr Säure man nimmt, um so schneller tritt die Zersetzung des Chloroforms ein.

a) 20 g Chloroform, Marke E. H., indifferent gegen Schwefelsäure, vom spez. Gewicht 1,4830 bei 16° C., also mehr als 1 Proz. Alkohol enthaltend, und 15 g Schwefelsäure gaben nach 5 $\frac{1}{2}$ Tagen starke Reaktionen auf Silbernitrat- und Jodzinkstärkelösung, während

b) dasselbe Chloroform, mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure behandelt, bereits nach 4 Tagen dieselben Reaktionen zeigte.

c) Chloralchloroform verhielt sich ebenso. Je mehr Säure vorhanden war, um so schneller wird der schützende Alkohol entfernt.

d) 20 g Chloroform, von J. D. Riedel bezogen, nicht indifferent gegen Schwefelsäure, vom spez. Gewicht 1,4847 bei 16° C., über 1 Proz. Alkohol enthaltend, mit 20 g Schwefelsäure behandelt, zeigte sich erst nach 13 Tagen zersetzt, dagegen waren

e) 20 g desselben Chloroforms, mit nur 15 g Schwefelsäure behandelt, nach 34 Tagen noch nicht zersetzt.

f) Gleiche Volumina von Chloroform des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (spez. Gewicht 1,4824 bei 18° C., 1 Proz. Alkohol enthaltend, nicht indifferent gegen Schwefelsäure) und Schwefelsäure zeigten nach 52 Tagen keine Zersetzung bei starker Färbung der Säure, während

g) Chloroform von Stahmer, Noack & Co. in Hamburg, vom spez. Gewicht 1,4804 bei 18° C., 1 Proz. Alkohol enthaltend, indifferent gegen Schwefelsäure, sich bald in voller Zersetzung befand.

Aus diesen Versuchen geht also weiter hervor, dafs der dem Chloroform beigemischte und die Schwefelsäure färbende Körper die Zersetzbarkeit desselben verzögerte. Man hat nun angenommen, dafs Amylverbindungen es in erster Linie wären, welche die Färbung der

Säure bewirkten, und so lag es nahe, dies durch Versuche zu beweisen. Ich habe daher 50 g reines, alkoholfreies Chloroform mit je 0,5 g reinem Äthyl- und 0,5 g reinem Amylalkohol versetzt und sowohl von diesen beiden Mischungen, als auch von reinem, alkoholfreiem und von reinem, alkoholfreiem, aber zersetzten Chloroform je 20 g mit je 15 g Schwefelsäure unter Berücksichtigung aller üblichen Vorsichtsmafsregeln in mit Glasstöpsel versehenen Glaszylindern, welche bis auf ein Viertel ihres Volumens von der Mischung angefüllt waren, auf einander einwirken lassen. Der Äthyl- und der Amylalkohol waren aus dem äthylschwefelsauren und aus dem amylschwefelsauren Kalium dargestellt.

Ich fand nun, dafs in mit 0,5 g Amylalkohol versetzten 850 g reinem alkoholfreiem Chloroform der erstere durch Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte, wenn man 20 g der Mischung mit 15 g Schwefelsäure 48 Stunden lang stehen liefs. Die Mischung von 850 g reinem Chloroform und 0,5 g Amylalkohol wurde am 15. Februar d. J. bereitet und zeigten sich 20 g mit 15 g Schwefelsäure zusammengebracht noch am 28. März d. J. unzersetzt. Es genügen demnach 0,058 Proz. Amylalkohol, um das reine, alkoholfreie Chloroform vor Zersetzung zu schützen, und hieraus könnte man den Schluß ziehen, dafs der durch einmalige Rektifikation aus nur 1 kg Rohchloroform erhaltene, gegen Schwefelsäure vollständig indifferente Teil mindestens noch weniger als 0,058 Proz. Amylalkohol enthalten müfste. Dagegen waren 500 g reines, alkoholfreies Chloroform, welche am 19. April d. J. mit 0,5 g reinem Äthylalkohol gemischt waren, bereits am 27. April zersetzt. $\frac{1}{10}$ Proz. Äthylalkohol schützte demnach das reine Chloroform nur 7 Tage vor Zersetzung, während 0,058 Proz. Amylalkohol genügten, dasselbe Chloroform vom 28. März bis 16. April zu schützen. Da in dem Gärungsamylalkohol, welcher hier in Frage kommt, verschiedene Alkohole enthalten sind, so habe ich Mischungen von reinem, alkoholfreiem Chloroform mit reinem Methyl-, Propyl- und Isobutylalkohol mit Schwefelsäure wie gewöhnlich behandelt, um zu erfahren, welcher von diesen Alkoholen der Schwefelsäure gegenüber am empfindlichsten ist und zu gleicher Zeit das reine Chloroform am längsten vor Zersetzung schützt. Je 50 g reines, alkoholfreies Chloroform wurden mit je 0,5 g Methyl-, Propyl- und Isobutylalkohol gemischt. Von den mit 0,5 Methylalkohol versetzten 50 g hatten 20 g mit 15 g Schwefelsäure behandelt, letzteren nach 5 Tagen nicht gefärbt, desgleichen nicht unter denselben Verhältnissen nach 48 Stunden 20 g eines Gemisches von 300 g reinen

Chloroforms mit 0,5 g Propylalkohol und desgl. nicht nach einer Stunde 20 g eines Gemisches von 2000 g reinen Chloroforms mit 0,5 g Isobutylalkohol. Nach drei Stunden trat eine sehr schwache Färbung ein, d. h. also bei einem Gehalt von 0,025 Proz. Isobutylalkohol. Am 26. Juli d. J. war die mit reinem Chloroform behandelte Säure noch ungefärbt, das Chloroform zersetzt, dagegen die mit der 0,025 Proz. Isobutylalkohol enthaltenden Mischung zusammengebrachte Säure bräunlich gefärbt, das Chloroform aber nicht zersetzt. 20 g von den mit je 0,5 g und 0,25 g reinem Methylalkohol versetzten 50 g reinen Chloroforms am 4. Mai mit 15 g Schwefelsäure zusammengebracht, waren am 13. Mai zersetzt, die Schwefelsäure war nicht gefärbt, dagegen waren 20 g Chloroform, welches in 200 g 0,5 g Propylalkohol, also 0,25 Proz., enthielt und an demselben Tage mit Schwefelsäure zusammengebracht war, am 13. Mai noch nicht zersetzt, während die Schwefelsäure gefärbt war.

Den Herren G. A. F. Kahlbaum in Berlin und E. Heuer in Cotta bei Dresden sage ich auch hier nochmals meinen verbindlichsten Dank für die freundliche Überlassung von Untersuchungsmaterial.

Zur Wertbestimmung der *Blatta orientalis*.

Von Ludwig Reuter.¹

Die therapeutische Anwendung der Tarakanen oder Schwaben — der *Blattae orientalis* unserer Apotheken —, welche vor Jahren infolge der erzielten vorzüglichen Resultate ein gewisses Aufsehen erregten, ging immer mehr zurück, wohl hauptsächlich deshalb, weil das vorhandene Material in gepulvertem Zustande nicht selten ganz wirkungslos war.

Th. Husemann hat vor einer Reihe von Jahren² auf dieses Stiefkind unserer *Materia medica* gelegentlich der Kritik einer Fassung der damals zur Aufnahme in die Pharmakopöe bestimmt gewesenen *Blattae* aufmerksam gemacht und sich ein Verdienst erworben, indem er feststellte, daß — entgegen den von anderer Seite aufgestellten Be-

¹ Mitteilung, erstattet in der Abteilung „Pharmacie“ der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte 1889.

² Pharm. Ztg. No. 43 v. 31. Mai 1882, p. 318.