

ölichen Flüssigkeit eintritt. Da nun Phenol ca. 33 Procent, Kresole nach meinen Versuchen nur ca. 15 Procent Wasser ohne Trübung aufzunehmen im Stande sind, so kann man bei Unkenntniss des Verhältnisses zwischen Phenol und Kresolen in dem Gemische der Phenole eine den Wassergehalt der abgeschiedenen Phenole berücksichtigende Correction nicht vornehmen. Diese ist auch um so weniger erforderlich, als stets auch in der concentrirtesten Salzlösung die wasserhaltigen Phenole in gewisser Menge gelöst bleiben und zwar ungefähr so viel, als Wasser von den Phenolen aufgenommen ist.

I. Beim Schütteln von 10 ccm angeblich 100 procentiger Carbonsäure mit 10 ccm Petroleumäther und 80 ccm 10 procentiger Natronlauge blieben ungelöst 10 ccm = 0 Procent Neutralöle und Harze.

II. Beim Schütteln von 10 ccm angeblich 50 procentiger Carbonsäure mit 10 ccm Petroleumäther und 80 ccm 10 procentiger Natronlauge blieben ungelöst 15 ccm = 50 Procent Neutralöle und Harze.

III. Beim Schütteln von 10 ccm angeblich 10 — 20 procentiger Carbonsäure mit 10 ccm Petroleumäther und 80 ccm 10 procentiger Natronlauge blieben ungelöst 18 ccm = 80 Proc. Neutralöle und Harze.

Das Volumen der aus 50 ccm der alkalischen Lösung mittelst roher Salzsäure abgeschiedenen Phenole betrug

bei	I	=	5 ccm
-	II	=	2,9 ccm
-	III	=	1,1 -

woraus sich unter Zugrundelegung der Thatsache, dass die Phenole ungefähr soviel Wasser aufnehmen, als Phenole in der Salzlösung verbleiben, der Gehalt der rohen Carbonsäure I zu 100 Procent, der Säure II zu 49 Procent, der Säure III zu 18 Procent berechnet. Auch bei diesen Versuchen bin ich durch Herrn Dr. Sartori wesentlich unterstützt.

## Ueber die Gehaltsprüfung von Acidum carbolicum liquefactum.

Von H. Beckurts.

Nachdem Carbonsäure unter dem Namen Phenolum absolutum im Handel in Form lockerer Krystalle, welche bequem zu dispensiren sind, zu einem nicht übermässig hohen Preise erhältlich ist, dürfte Acidum carbolicum liquefactum, welche nur ein Bequemlich-

keitsobjekt für die Receptur ist, als besonderes Präparat aus dem Arzneischatze wieder gestrichen werden können, zumal wir, wie meine Versuche ergaben, zur Zeit kein Mittel besitzen, die Reinheit desselben zu constatiren. Die Bestimmung des Phenols in diesem Präparate muss von dem Apotheker stets dann ausgeführt werden, wenn dasselbe aus reiner Säure nicht selbst dargestellt ist. Die zur Prüfung vorgeschriebene, an zwei Maassflüssigkeiten gebundene Brommethode des Arznei-Gesetzbuches ist schon häufig als eine umständliche bezeichnet worden und an ihrer Stelle einfachere Methoden vorgeschlagen worden. Auf Grund der Erörterungen, welche in einer der vorstehenden Arbeiten gemacht wurden, bedarf die Ausführung der Brommethode, wie sie die Pharmakopöe vorgeschrieben hat, einer Modification. Zweckmässig lehnen wir uns an die schon von Schlickum zur Vermeidung des durch Verdunsten von Brom hervorgehenden Fehlers gegebenen Verhältnisse an und geben der Vorschrift die folgende Fassung:

„In jener Mischung von 50 ccm der Lösung, welche durch Auflösen von 1 g verflüssigter Carbolsäure in 1000 ccm Wasser bereitet ist, mit je 50 ccm der vol. Kaliumbromat- und vol. Kaliumbromidlösung, dürfen nach Zusatz von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und einem weiteren nach einer Frist von 10 Minuten erfolgten Zusatz einiger Krystalle von Jodkalium, zur Bindung des freigemachten Jodes 1,5 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. Sobald eine grössere Menge  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumthiosulfat verbraucht wird, ist die Carbolsäure zu schwach.“

Aus der Menge der Natriumthiosulfatlösung kann man leicht die zur vollständigen Ausfällung des aus je 50 ccm der volumetrischen Lösungen freigemachte Broms erforderliche Mengen der Carbolsäurelösung berechnen.

1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumthiosulfat = 0,008 Br = 0,00156 Phenol.

Je 50 ccm beider Lösungen entwickeln durch Schwefelsäure soviel Brom als 0,0469 Phenol zu Tribromphenol zu binden vermögen.

Zieht man nun von 0,0469 die aus der verbrauchten Menge Natriumthiosulfat sich berechnende Menge Carbolsäure ab, so muss sich die Differenz zu 0,0469, wie die angewandten 50 ccm Carbolsäurelösung zu der gesuchten überhaupt erforderlichen verhalten. Daraus berechnet sich bei dem Verbrauch von 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Natriumthiosulfatlösung 51,6 ccm Carbolsäurelösung, bei dem Verbräuche von 1,5 ccm = 52,6 ccm Carbolsäurelösung.

Unter den in Folge der Umständlichkeit des Verfahrens von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen einfacheren Prüfungsvorschriften sind die folgenden zu erwähnen:

Hager<sup>1</sup> empfiehlt, der verflüssigten Carbolsäure durch Schütteln mit festem Chlorcalcium das Wasser zu entziehen und durch Messen der Säure vor und nach dem Schütteln mit Calciumchlorid den Wassergehalt zu bestimmen. Wie schon Vulpus<sup>2</sup> bemerkt, hat dieses Verfahren den Nachtheil, dass die Säure durch die Wasserentziehung schon bei mittlerer Temperatur fest wird, so dass die Bestimmung nur bei höherer Temperatur ausgeführt werden kann. Auch ist die Menge des angewandten Chlorcalciums von Einfluss. Meine Versuche bestätigen solches.

O. Schlickum<sup>3</sup> gründet ein Verfahren auf die Volumzunahme, welche verflüssigte Carbolsäure bei dem Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser erfährt. Nach Angaben von Vulpus,<sup>4</sup> die später von Schlickum und auch Salzer bestätigt wurden, nehmen 100 Theile reiner wasserfreier Carbolsäure ca. 36 Theile Wasser klar auf, während ein weiterer Wasserzusatz die Säure trübt. Schüttelt man nun gleiche Volumina Wasser und Phenol, so nimmt letzteres Wasser bis zur vollständigen Sättigung auf, andernfalls löst sich die vollständig gewässerte Säure auch theilweise in dem übrigen Wasser auf, wodurch das Volum der gewässerten Carbolsäure wieder etwas vermindert wird. Nach Schlickum zeigen 10 ccm verflüssigter Carbolsäure mit verschiedenem Wassergehalte beim Schütteln mit 10 ccm Wasser die folgende Volumzunahme:

Verhältniss des Phenols zum Wasser.				Höhe der unteren Säureschicht.
100 Phenol. absolut.	+	5 Wasser		12,6 ccm
-	-	6	-	12,45 -
-	-	7	-	12,3 -
-	-	8	-	12,1 -
-	-	9	-	12,0 -
-	-	10	-	11,85 -
-	-	11	-	11,7 -
-	-	12	-	11,6 -
-	-	13	-	11,5 -

1) Hager, Comment. z. Pharm. germ. Ed. II, p. 81.

2) Pharm. Zeit. 1884, 797.

3) Pharm. Zeit. 1884, Nr. 46.

4) Pharm. Zeit. 1884, Nr. 17.

Verhältniss des Phenols zum Wasser.				Höhe der unteren Säureschicht.
100 Phenol.	absolut.	+ 14 Wasser		11,4 ccm
-	-	15	-	11,3 -
-	-	16	-	11,2 -
-	-	17	-	11,1 -
-	-	18	-	11,0 -
-	-	19	-	10,9 -
-	-	20	-	10,8 -
-	-	21	-	10,7 -
-	-	22	-	10,6 -
-	-	23	-	10,5 -
-	-	24	-	10,4 -
-	-	25	-	10,3 -
-	-	30	-	9,8 -
-	-	36	-	9,0 -

Dieses nach zahlreichen von mir ausgeführten Versuchen *exacte* Resultate liefernde Verfahren hat, wie zuerst Vulpus<sup>1</sup> hervorhob, den Nachtheil, sehr kleine Volumverhältnisse zu messen, da schon Unterschiede von kaum 1 ccm Differenzen im Wassergehalte von 8—10 Procent entsprechen. Derselbe schlug deshalb eine neue Methode vor, welche auf dem Verhalten des wasserfreien und wasserhaltigen Phenols gegen Schwefelkohlenstoff beruht. Während sich wasserfreies Phenol mit Schwefelkohlenstoff klar mischt, ruft wasserhaltige Säure darin eine milchige Trübung hervor, zu deren Aufhellung um so mehr Säure erforderlich ist, je mehr diese Wasser enthält. Bei einer Temperatur von 20° bedarf es zur Wiederaufhellung der anfänglich entstandenen Trübung in 10 ccm Schwefelkohlenstoff von einer verflüssigten Carbonsäure:

aus 100 Theilen Phenol und 5 Theilen Wasser				1,8 ccm
-	-	-	10	7,0 -
-	-	-	12	10,0 -
-	-	-	14	15,0 -
-	-	-	16	22,5 -
-	-	-	18	37,5 -
-	-	-	20	53,0 -
-	-	-	25	90,0 -

Zur Ausführung bringt man in einen verschliessbaren Messcylinder 10 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt zweckmässig aus einer Bü-

1) Pharm. Zeitung 1884, p. 787.

rette so lange von der Carbolsäure hinzu, bis nach dem Umschütteln die anfangs entstandene Trübung völliger Wiederaufhellung Platz gemacht hat. Bei genauer Innchaltung einer Temperatur von 20° liefert die Methode nach meinen Versuchen ausgezeichnete Resultate, welche man in wenigen Minuten erhält.

Eine andere Methode deutet Vulpius an, welche sich auf die Thatsache gründet, dass eine flüssige Carbolsäure sich mit einer um so grösseren Menge Wassers klar mischen lässt, je weniger Wasser sie bereits enthält. Da, wie schon erwähnt, wasserfreie Carbolsäure sich mit ca. 0,36 ihres Gewichtes Wasser noch klar mischen lässt, so wird man einer aus 100 g Phenol und 10 g Wasser bereiteten flüssigen Säure noch 26 Theile Wasser zusetzen können, ohne dass Trübung erfolgt. Aus dem Volumen Wasser, das man bei Anwendung einer bestimmten Menge Acid. carbol. liquef. bis zur bleibenden Trübung verbraucht, kann man in einfacher Weise den Wassergehalt der untersuchten Säure berechnen, da so viel Volumina Wasser, welche weniger als 26 auf 110 Vol. verflüssigter Carbolsäure zugesetzt werden durften, so viel Procent enthält letztere schon zu viel.

Th. Salzer<sup>1</sup> führt diese Methode näher aus.

100 g durch Wasser verflüssigte Carbolsäure im Verhältniss

100 : 10 gemischt, binden noch 23,0 Wasser

100 : 11	-	-	-	21,9	-
100 : 12	-	-	-	20,8	-
100 : 13	-	-	-	19,7	-
100 : 14	-	-	-	18,6	-
100 : 15	-	-	-	17,6	-
100 : 16	-	-	-	16,6	-
100 : 17	-	-	-	15,6	-
100 : 18	-	-	-	14,6	-
100 : 19	-	-	-	13,6	-
100 : 20	-	-	-	12,7	-
100 : 21	-	-	-	11,7	-
100 : 22	-	-	-	10,8	-
100 : 23	-	-	-	9,9	-
100 : 24	-	-	-	9,0	-
100 : 25	-	-	-	8,2	-
100 : 26	-	-	-	7,4	-

1) Pharm. Zeitung 1886, Nr. 1.

100 : 27	gemischt,	binden	noch	6,5	Wasser
100 : 28	-	-	-	5,7	-
100 : 29	-	-	-	4,8	-
100 : 30	-	-	-	4,0	-
100 : 31	-	-	-	3,2	-
100 : 32	-	-	-	2,4	-
100 : 33	-	-	-	1,7	-
100 : 34	-	-	-	1,0	-

Binden 10 g Acidum carbolicum liquefactum noch

0,1 Wasser, so enthalten sie 75,0 Procent Phenol

0,2	-	-	-	75,5	-	-
0,3	-	-	-	76,0	-	-
0,4	-	-	-	77,0	-	-
0,5	-	-	-	77,5	-	-
0,6	-	-	-	78,5	-	-
0,7	-	-	-	79,0	-	-
0,8	-	-	-	80,0	-	-
0,9	-	-	-	80,5	-	-
1,0	-	-	-	81,5	-	-
1,1	-	-	-	82,0	-	-
1,2	-	-	-	83,0	-	-
1,3	-	-	-	83,5	-	-
1,4	-	-	-	84,5	-	-
1,5	-	-	-	85,0	-	-
1,6	-	-	-	86,0	-	-
1,7	-	-	-	86,5	-	-
1,8	-	-	-	87,0	-	-
1,9	-	-	-	88,0	-	-
2,0	-	-	-	89,0	-	-
2,1	-	-	-	89,5	-	-
2,2	-	-	-	90,0	-	-
2,3	-	-	-	91,0	-	-

Zur Ausführung bringt man 10 g der verflüssigten Carbonsäure in einen mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder, und fügt aus einer Bürette so lange Wasser hinzu, bis beim Umschütteln eine dauernd bleibende Trübung entsteht.

Aus zahlreichen Bestimmungen nach dieser Methode mögen nur zwei erwähnt werden:

10 g *Ac. carbol. liquef.* aus 10 Th. Phenol. absol. und 1 Theil Wasser bereitet, nahmen ohne Trübung 2,3 ccm Wasser auf. Solche trat bei 2,4 ccm (entsprechend 91 Procent Phenol) ein.

10 g *Ac. carbol. liquef.* aus 10 Th. Phenol. absol. und 1,5 Th. Wasser bereitet, nahmen ohne Trübung 1,8 ccm Wasser auf, trübten sich aber bei Zusatz von 1,9 ccm entsprechend 87 Procent Phenol.

In Bestätigung der Angaben von Schlickum, Vulpius und Salzer kann ich also aus den Versuchen den Schluss ziehen, dass alle drei Methoden, namentlich aber die Schwefelkohlenstoffprobe von Vulpius und die Mischprobe Vulpius-Salzer zur Gehaltsbestimmung der verflüssigten Carbolsäure recht wohl Anwendung finden können, sobald es sich in derselben um Gemenge von reiner Carbolsäure und Wasser handelt.

Dieser Fall dürfte stets vorliegen, sobald die verflüssigte Carbolsäure in der Apotheke aus vorschriftsmässig beschaffener Carbolsäure selbst bereitet ist, und nur zur Controle des Personals die Bestimmung ausgeführt wird. Nun hat aber schon Vulpius darauf hingewiesen, dass in den Preislisten der meisten Droguehandlungen sich *Acid. carbol. liquef.* verzeichnet findet. In dieser hat man nicht allein den Gehalt an Wasser zu controliren, sondern muss auch auf einen Gehalt an den Homologen des Phenols, der Kresole etc. Bedacht nehmen.

Wie verhält sich nun eine Kresol und andere Homologe des Phenols enthaltende verflüssigte Carbolsäure gegenüber den zur Controle des Phenolgehaltes vorgeschlagenen Methoden?

Wie ich schon bei Gelegenheit der Werthbestimmung der rohen Carbolsäure ausgeführt habe, ist die Koppeschaar'sche Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols bei Gegenwart von Kresolen etc. unbrauchbar. Sind erhebliche Mengen der letzteren zugegen, so geben sich diese bei der Gehaltsbestimmung von *Acid. carbol. liquef.* durch den geringen Verbrauch von Brom zu erkennen, kleinere Verunreinigungen (1 — 2 %) sind dagegen nicht nachweisbar.

In einer aus 50 g Phenol. absol., 50 g Kresol und 10 g Wasser bereiteten *Acid. carbol. liquef.* ergab die Bestimmung 80 Proc. Phenol.

In einer aus 90 g Phenol. absol., 5 g Kresol und 10 g Wasser bereiteten *Acid. carbolic. liquef.* ergab die Bestimmung 86,6 Procent Phenol.

Was nun die übrigen Verfahren anbetrifft, so ergab sich bei Befolgung von Schlickum's Methode, dass das Volumen von

10 ccm Acid. carbol. liquef., die mit Hülfe eines 50 Procent Kresol enthaltenden Phenol. abs. bereitet war, sich beim Umschwenken mit dem gleichen Volumen Wasser auf 10,5 ccm vermehrte. Das Volumen von 10 ccm Acid. carbol. liquef. (bereitet mit Hülfe eines 10 Procent Kresol enthaltenden Phenol. abs.) vermehrte sich beim Umschwenken mit dem gleichen Volumen Wasser auf 11,4. Das Volumen von 10 ccm Acid. carbol. liquef. (bereitet mit Hülfe eines 5 Procent Kresol enthaltenden Phenol. absol.) vermehrte sich beim Umschütteln mit dem gleichen Volumen Wasser auf 11,5. Reine verflüssigte Carbonsäure verlangt eine Volumvermehrung auf 11,85.

Bei Benutzung der Schwefelkohlenstoff-Methode von Vulpus bedarf es bei 20° zur Wiederaufhellung der anfänglich entstandenen Trübung in je 10 ccm Schwefelkohlenstoff

8 ccm Acid. carb. liquef. (bereitet aus 5 Proc. Kresol enth. Phenol),	
9 - - - - -	10 - - - - -
18 - - - - -	50. - - - - -

während von einer reinen verflüssigten Carbonsäure 7 ccm erforderlich sind.

Endlich ergab die Methode von Vulpus-Salzer, dass 10 g Acid. carbol. liquef., bereitet aus

50% Kresol halt. Phenol. abs., bleib. getrübt wird. durch 1,1 ccm Wasser,	
10 - - - - -	2,0 - - - - -
5 - - - - -	2,1 - - - - -

während 10 g reine verflüssigte Carbonsäure durch 2,4 ccm getrübt wurden.

Wie diese Versuche beweisen, gestatten auch diese Methoden alle den Nachweis grösserer Mengen Kresols, nicht aber die Erkennung kleinerer Mengen desselben. Das Resultat der im Vorstehenden geschilderten Versuche ist daher dahin zusammenzufassen, dass es ausser durch die Methode Koppeschaar's auch durch die empirischen Methoden von Schlickum, Vulpus und Salzer möglich ist, zu ermitteln, ob die aus reinem Phenol dargestellte verflüssigte Carbonsäure den richtigen Gehalt an Carbonsäure besitzt, nicht aber dargethan werden kann, ob dieselbe aus reinem oder einem mit Kresolen verunreinigten Phenol dargestellt ist, da durch das vom Phenol verschiedene Verhalten der Kresole gegen Brom, Wasser, Schwefelkohlenstoff wohl grössere Mengen der letzteren, nicht aber auch kleinere Mengen sich zu erkennen geben.



Da es auch an anderen Reactionen fehlt, in verflüssigter Carbonsäure Verunreinigungen durch Kresole zu erkennen, aber wohl nicht ohne Grund ein sehr grosser Werth auf Verwendung einer möglichst reinen Carbonsäure gelegt wird, so erscheint der Beschluss der Pharmakopée-Commission des deutschen Apothekervereins, Acid. carb. liquif. als besonderes Präparat zu streichen, durchaus gerechtfertigt. Braunschweig, im April 1886.

---

### Ueber Brandt's Schweizerpillen.

Von Sigism. Feldhaus zu Münster in Westfalen.

Die fortdauernden öffentlichen Anpreisungen der Brandt'schen Schweizerpillen veranlassen eine stets rege gehaltene Nachfrage nach denselben in den Apotheken. Eine Erörterung der Frage, ob die Abgabe dieser Pillen im Handverkauf in den Apotheken gesetzlich gestattet ist, erscheint deshalb von allgemeinem Interesse und so mögen die nachfolgenden Ausführungen als ein Beitrag zur Klarstellung dieser Frage hier einen Platz finden.

Für Preussen ist die Ministerial-Verfügung vom 17. August 1880, betreffend den Vertrieb von Geheimmitteln in den Apotheken, entscheidend. Nach derselben darf der Apotheker ein Mittel, das ihm in seiner Zusammensetzung nicht bekannt ist, nicht abgeben, im Falle ihm diese Kenntniss beiwohnt, selbstredend jedoch nur zu dem Preise, welchen er nach Maassgabe der Arzneitaxe zu fordern berechtigt ist. Der Verkauf der Schweizerpillen ist demnach an zwei Bedingungen geknüpft, der Kenntniss der Zusammensetzung und der Angemessenheit des Preises.

Bei dem hohen Verkaufspreise der Brandt'schen Pillen, 1 Mark für 50 abführende Pillen, ist eine sachliche Prüfung der Angabe über die Zusammensetzung ohne Zweifel geboten, um so mehr, als die Herstellung der Pillen im Auslande geschieht, mithin eine amtliche Controle und Einsicht bei der Fabrikation, sowie der dabei verwendeten Substanzen ausgeschlossen ist.

In Nachstehendem soll diese Prüfung in einer Weise versucht werden, wie sie in jeder Apotheke mit den vorhandenen Hilfsmitteln ohne Schwierigkeit ausgeführt werden kann.

Die Pillen sollen nach Brandt's Angabe seither nach folgendem Recept angefertigt sein: