

in Essigsäure liegen, um anhängendes PbO zu entfernen, bürstet ihn mit einer harten Bürste und behandelt ihn bei 100°C . mit verdünnter Salpetersäure, welche neben dem Blei auch das vorhandene Palladium auflöst. Das Blei fällt man durch verdünnte Schwefelsäure im geringen Ueberschuss. Aus der zur Trockne verdampften, höchstens bis auf 120°C . erhitzten und mit Wasser wieder verdünnten Flüssigkeit fällt man das Palladium durch Cyanquecksilber als Cyanpalladium (Salzsäure hindert diese Fällung; Schwefelsäure und Salpetersäure nicht). Beim Glühen des Cyanpalladiums bleibt reines Palladium.

Die in Salpetersäure unlösliche Masse wird mit siedendem salpetersäurehaltigen Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen (= A). Mit Königswasser behandelt giebt sie alles Platin und ein wenig Iridium und Rhodium an dasselbe ab. Das Ungelöste wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Es ist das Osmiridium (= B). Aus A—B erhält man das Gewicht der übrigen Metalle, die dann, wie früher angegeben, getrennt werden. Kurz wiederholt: Fällung von Platin und Iridium durch Salmiak, Rhodium bleibt gelöst. Eintrocknen der Lösung, Glühen des Rückstandes mit Schwefel, lässt Rhodium. Glühung des Pt- und Ir-Salmiaks; aus dem hinterbleibenden Metall zieht schwaches Königswasser das Platin und Iridium hinterbleibt ungelöst. (*Henri Saint-Claire Deville und Henri Debray in den Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. Tom. LVI. pag. 385—496.*)

Dr. H. Ludwig.

Studien über das Bittermandelwasser;

von

Sigismund Feldhaus in Horstmar.

Das Bittermandelwasser gilt bei den Pharmaceuten für ein Arzneimittel von sehr veränderlicher Beschaffenheit. Diese Ansicht wird in den Artikeln über diesen Gegen-

stand in den geachteten pharmaceutischen Schriften ausgesprochen und ist so allgemein, dass ich es für überflüssig halte, mehr als die folgende Stelle aus der Literatur anzuziehen. „Das Bittermandelwasser ist ein höchst unsicheres Präparat, sein Gehalt an Oel und Blausäure und auch wohl die relative Menge derselben wechselt nicht nur nach der Art der Darstellung, sondern auch nach der Sorgfalt dabei und selbst nach der Beschaffenheit der bittern Mandeln.“ Handwörterbuch der Chemie 2. Aufl. Band 2, Seite 1125.

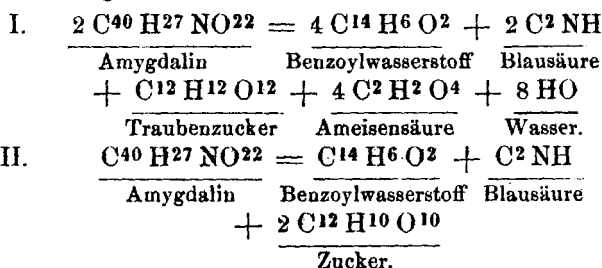
Bei der grossen Energie und der häufigen Anwendung dieses Arzneimittels darf man die Zeit und Mühe als nicht verloren ansehen, die auf Erforschung der dabei auftretenden Unregelmässigkeiten gerichtet sind. — Ich bin der Meinung, dass sich Niemand durch das Bewusstsein der Unvollkommenheit seiner Forschungen von der Mittheilung derselben darf abhalten lassen, wenn dieselben auch nur wenig dazu beitragen, herrschende Irrthümer zu berichtigen. Ich darf hoffen, dass die Richtigkeit dieser Ansicht bei der nachfolgenden Besprechung des vorliegenden Themas nicht verkannt werden wird. Es lässt sich dabei nicht vermeiden, Bekanntes zu berühren, indess dürfte auch in diesem Umstande kein Vorwurf gefunden werden.

Das Bittermandelwasser enthält die flüchtigen Producte, welche aus Amygdalin in wässriger Lösung unter dem Einflusse des Emulsins entstehen. Ueber diese Amygdalinzerersetzung sind die Ansichten nicht übereinstimmend. —

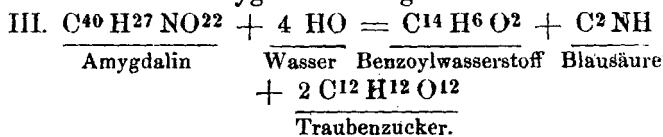
Es könnte auf den ersten Blick den Anschein haben, als sei die Kenntniss dieser Zersetzungsweise und der daraus hervorgehende Körper für die praktische Darstellung des Bittermandelwassers gleichgültig. Dies ist aber nach meinem Dafürhalten so gewiss nicht der Fall, als ich der Ansicht bin, dass gerade aus der unvollständigen theoretischen Kenntniss ungenaue und unrichtige Beobachtungen hervorgehen, die nur geeignet sind, die Vorstellungen zu verwirren.

Die Bestandtheile der bittern Mandeln, die hier in Betracht kommen, sind das Amygdalin und das Emulsin.

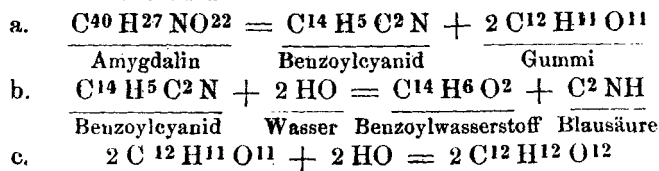
Das Amygdalin besteht aus $C^{40}H^{27}NO^{22}$ und wird den Glykosiden zugezählt. Ueber seine Constitution und über die Zersetzung, welche es durch anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren, so wie durch die wässrige Emulsinlösung bei gewöhnlicher Temperatur erleidet, existiren verschiedene Anschauungen. Im Handwörterbuch der Chemie 2. Aufl. Band 1, Seite 762 finden sich folgende Zersetzungsformeln.



Eine andere Zersetzungsformel findet sich in den chemischen Lehrbüchern, nach welcher unter Aufnahme von 4 HO das Amygdalin in folgender Weise zerfällt.



Wöhler betrachtet das Amygdalin als gepaart aus dem Cyanid des Benzoyls mit dem Kohlehydrat $C^{12}H^{11}O^{11}$ (Gummi) und nimmt an, dass sich bei der Zerlegung das Amygdalin zunächst in diese beiden Glieder spalte, die aber sogleich unter Aufnahme von Wasser weiter verwandelt werden, was durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird.



Diese letzte Anschauung möchte die wahrscheinlichste, die erste die unwahrscheinlichste sein *). Die Ameisensäure ist ganz unnachweisbar und zwei Aequivalente Benzoylwasserstoff möchten auch schwerlich nachgewiesen sein. — Da es sich beim Bittermandelwasser nur um die flüchtigen Spaltungsproducte des Amygdalins handelt, so dürfen die nicht flüchtigen in den folgenden Mittheilungen ganz ausser Acht gelassen werden.

Die Formeln kommen alle darin überein, dass es den Anschein hat, als entstehe aus dem Amygdalin freier Cyanwasserstoff und freier Benzoylwasserstoff, und in der That ist kein anderer Umstand dafür aufzufinden, dass fast alle Schriftsteller von der Blausäure als dem Hauptbestandtheil des Bittermandelwassers reden. Wird der Gegenwart des Benzoylwasserstoffs erwähnt, so geschieht es fast niemals in dem Sinne, als seien beide Substanzen chemisch mit einander verbunden.

Es ist allerdings hin und wieder darauf hingewiesen, dass die Blausäure im Bittermandelwasser in eigenthümlicher Verbindung enthalten sein müsse, da man durch Silberlösung sie nur zu einem geringen Theile ausfällen könne, aber wie es scheint, ist dieser Punct weit entfernt, die nothwendige Beachtung gefunden zu haben und durchaus nicht ins Klare gestellt.

Ich halte dafür, dass gerade diese Frage, in welcher Verbindung sich das Cyan des Bittermandelwassers befinde, in den Vordergrund treten muss, wenn das Studium dieses Gegenstandes nicht ganz unfruchtbar bleiben soll.

Der Beweis ist nicht schwer zu führen, dass freie Blausäure und freier Benzaldehyd (Benzoylwasserstoff) nur in sehr untergeordneten Mengen im Mandelwasser enthalten sind. Ich werde zunächst durch Versuche zeigen, dass die Spaltung des Amygdalins durch Emulsin in niedriger Temperatur nicht von dem Auftreten freien Cyanwasserstoffs begleitet ist, dass derselbe aber durch den Einfluss der Wärme als secundäres Zersetzungsproduct entsteht.

*) Die Anwesenheit des amorphen Gummis im krystallisirbaren Amygdalin ist sehr unwahrscheinlich. (Ludwig.)

Reines Amygdalin $\frac{1}{2}$ Grm. wurde mit Emulsin und Wasser im verschlossenen Kolben in Eiswasser gestellt und öfter bewegt. Nach 24 Stunden wurde, um das Filtriren zu erleichtern, kalter Alkohol zugesetzt, filtrirt und das Filtrat mit kalter Silberlösung versetzt. Es entstand eine geringe Ausscheidung, die auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen und in einem Reagensgläschen mit Wasser und zwei Tropfen Salzsäure sehr gelinde erwärmt wurde. Die vom Chlorsilber abgegossene Flüssigkeit gab mit Kali, Eisenoxyduloxyd und Salzsäure eine bläulichgrüne Färbung, nach längerem Stehen einen eben wahrnehmbaren Absatz von blauer Farbe. Die Gegenwart von Cyanwasserstoff war zwar hiermit angezeigt, aber die Menge war so klein, dass bei der Empfindlichkeit der Reactionen man berechtigt ist zu sagen, es entstehen bei 0° bei der Amygdalinspaltung durch Emulsin nur ganz unbedeutende Spuren von Blausäure. Stellt man diesen Versuch bei mittlerer Temperatur an, so bekommt man eine sehr starke Reaction auf Cyanwasserstoff.

Versetzt man Bittermandelwasser mit Silbernitrat im Ueberschuss, so entsteht eine Trübung oder ein geringer Niederschlag von Cyansilber. Durch Filtration erhält man eine klare Flüssigkeit, die sich in gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, es wird in vielen Tagen keine Spur Silbercyanid weiter gebildet.

Erwärmt man jedoch diese Flüssigkeit, so trübt sie sich sofort durch Ausscheidung von Cyansilber. Der Temperatur des siedenden Wassers im verschlossenen Gläschen ausgesetzt, giebt sie grosse Mengen Silbercyanid.

Befreit man Bittermandelwasser durch Schütteln mit Silberoxyd von freier Blausäure, so dass im Filtrat durch Silberlösung keine Spur einer Trübung entsteht und erhitzt dies so behandelte und klar filtrirte Wasser, so erhält man nach dem Erkalten durch Silberlösung eine deutliche Ausscheidung von Cyansilber. Es ist also nicht die Gegenwart des Silbers, sondern nur die Wir-

kung der höheren Temperatur, welche die Bildung des Cyansilbers veranlasst.

Ich werde im Verlaufe dieser Mittheilungen noch Veranlassung haben, auf das Verhalten des Bittermandelwassers in der Wärme näher einzugehen. Hier hatte ich zu zeigen, dass der durch Silber fällbare Theil des Cyans im Bittermandelwasser der Einwirkung der Wärme zuzuschreiben ist und dass Cyanwasserstoff primär bei der Amygdalinspaltung nicht frei wird.

Um das Cyan im Bittermandelwasser quantitativ durch Silber zu bestimmen, muss man bekanntlich Ammoniak oder Kali zusetzen und zwar mindestens so viel, dass auf 1 Aeq. Cyan 1 Aeq. Kali oder Ammoniak kommt. Ohne Zweifel findet hierbei Bildung von Cyanammonium oder Cyankalium statt, deren Cyan dann auf Silber übertragen werden kann.

Ich will hier gleich das Verhalten des salpeters. Quecksilberoxyduls erwähnen, welches sich gegen Bittermandelwasser allerdings ebenso verhält wie gegen freie Blausäure, in beiden Fällen wird nämlich unter Bildung von Quecksilbercyanid metallisches Quecksilber ausgeschieden. (Rose, Handbuch der analytischen Chemie, Bd. I. S. 679) Indess geht die Bildung von Cyanquecksilber stets vor sich, wenn auch sonst sehr beständige Cyanverbindungen mit Quecksilbersalzen oder Quecksilberoxyd zusammenkommen, so dass die Ueberführung des Cyans an das Quecksilber und damit die Ausscheidung von Metall in der erwähnten Reaction nicht als Beweis für die Gegenwart von Cyanwasserstoff angesehen werden kann.

Der Beweis, dass ebenfalls nicht primär Benzaldehyd aus Amygdalin hervorgeht, ist in gleicher Schärfe wie bei der Blausäure nicht zu führen, weil es an einer gleich empfindlichen Reaction dafür fehlt, aber der Vergleich des cyanreichen Oels, welches aus Bittermandelwasser durch Aether oder Chloroform erhalten werden kann, mit dem reinen Benzaldehyd, zeigt doch so grosse Unterschiede,

dass Niemand zweifeln kann, im Bittermandelwasser sei wesentlich kein freier Benzaldehyd zugegen.

Der reine Benzaldehyd, dargestellt aus seiner Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron, ist durch einen hohen Grad von Oxydirbarkeit ausgezeichnet. Er verwandelt sich zwischen Uhrgläsern im zerstreuten Tageslichte in wenigen Stunden zum grössten Theile in grossblättrige Krystalle von Benzoësäure, wohingegen cyanreiches Bittermandelöl viele Tage sich ohne ersichtliche Veränderung erhält. — Benzaldehyd löst sich in 30 Theilen Wasser, das cyanreiche Bittermandelöl erst in 100—120 Th. Wasser von mittlerer Temperatur. — Der Geruch des Benzaldehyds ist strenge und durchdringend, sehr verschieden von dem lieblichen Geruch des Bittermandelwassers. Diesen Unterschied kann man sehr gut beobachten, wenn man Bittermandelwasser vergleicht mit der Flüssigkeit, woraus man mit Kali oder Ammoniak, Silbernitrat und Salpetersäure das Cyan entfernt hat, und welche nichts Riechendes weiter enthält als Benzaldehyd. — Das cyanreiche Bittermandelöl ist von dem Benzaldehyd in der That so verschieden, dass es sich leicht begreift, wenn es in den Lehrbüchern heisst, das blausäurehaltige Bittermandelöl verhalte sich gegen eine Anzahl Reagentien ganz anders, als der reine Benzaldehyd. Die beiden Substanzen sind eigentlich gar nicht mit einander zu verwechseln. —

Es hatte, wie wir gesehen haben, keine Schwierigkeit, aus den meistens bekannten Thatfachen die Folgerung zu ziehen und zu begründen, dass Cyanwasserstoff und Benzaldehyd im freien Zustande nur secundäre Zersetzungsproducte des Amygdalins sind. Grössere Schwierigkeit bietet die Beantwortung der Frage nach der chemischen Natur und Zusammensetzung der primär entstehenden Cyanverbindung.

Seit der bedeutenden Arbeit, die Liebig und Wöhler vor länger als dreissig Jahren über die Amygdalinzersetzung veröffentlichten, ist nichts Erhebliches bekannt geworden, was unsere Kenntnisse über diese merkwürdige

Spaltung vervollständigen und erweitern könnte. Die damalige Untersuchung giebt über die Constitution der Cyanverbindung keinen bestimmten Aufschluss.

Wiggers hat die Ansicht ausgesprochen, dass im Bittermandelwasser der Cyanwasserstoff mit dem Benzaldehyd chemisch verbunden sei. — Nachdem Verbindungen der Essigsäure, Benzoëssäure und der Schwefelsäure mit dem Benzaldehyd dargestellt sind, hat diese Ansicht nichts Befremdendes. Es ist sogar ein Cyanwasserstoffbenzaldehyd $C^{14}H^6O_2$, HCy von Völkel dargestellt worden. Diese Verbindung wird erhalten durch Verdampfen des Bittermandel- oder Kirschchlorbeerwassers unter Zusatz von Salzsäure bei nicht hoher Temperatur. Sie ist ölarartig, an der Luft unveränderlich, bei $1000^\circ C$. fängt sie an, sich zu zersetzen und bei $1700^\circ C$. zerfällt sie vollständig in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Das Zerfallen beim Erhitzen ist analog dem Verhalten der aus der Amygdalinspaltung hervorgehenden Cyanverbindung, obgleich diese letztere, wie ich gezeigt habe, schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil Blausäure verliert. Abgesehen hiervon und dem bedeutenden specifischen Gewicht ist dieses Cyanwasserstoffbenzaldehyd völlig geruchlos, so dass sie nicht die Substanz ist, welche bei der Amygdalinspaltung entsteht, und welche durch einen lieblichen Geruch ausgezeichnet ist. — Aber es ist sehr wohl möglich, dass die Cyanverbindung im Bittermandelwasser isomer mit dieser unter Einwirkung von Salzsäure entstehenden Verbindung ist, wie ja auch durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzaldehyd das damit isomere, vielleicht polymere Benzoin entsteht.

Die oben ausgesprochene Ansicht würde eine positive Bestätigung erhalten, wenn es gelänge, Benzaldehyd und Cyanwasserstoffgas direct mit einander zu verbinden. Dies gelingt indess nicht. In den Lehrbüchern heisst es, dass wasserfreier Cyanwasserstoff auf Benzaldehyd nicht einwirke. (Kolbe, Lehrb. der organ. Chemie. Bd. 2, Seite 168.) Ich habe es deshalb für un-

nöthig gehalten, mit wasserfreier Blausäure zu operiren, aber ich habe sowohl in wässerigen wie alkoholischen Lösungen keine Einwirkung entstehen sehen. — Da dies Verhalten eine directe Beziehung zur Praxis hat, so führe ich eine Wägung an, obgleich es sich leicht ohne Mengenbestimmung herausstellt, dass eine Lösung des Benzaldehyds eine Lösung des Cyanwasserstoffs unverändert lässt. Lässt sich aus einer solchen Flüssigkeit alles Cyan sofort durch Silber ausfällen, so muss man annehmen, dass keine Verbindung zu Stande gekommen ist, da gerade die Unfällbarkeit des Cyans mit Silber charakteristisch für die Verbindung im Bittermandelwasser ist.

5,4620 Grm. einer aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure durch Destillation erhaltenen Blausäure, worin durch Fällung mit Silberlösung 6,43 Proc. Cyanwasserstoff gefunden worden, wurde mit 2,5 Grm. reinem Benzaldehyd versetzt und wiederholt stark geschüttelt, nach 24 Stunden noch so viel Wasser zugesetzt, um alles Benzaldehyd zu lösen und dann Silbernitrat in Ueberschuss zugefügt. Das getrocknete Cyansilber wog 1,7548 Grm., enthielt demnach alles Cyan der zugesetzten Blausäure. Nimmt man anstatt des reinen Benzaldehyds cyanhaltiges Bittermandelöl, so bleibt in der Mischung der Theil ungefällt, welcher in dem Oel durch Silber nicht gebunden wurde, nicht mehr und nicht geringer. Es geht hieraus zugleich hervor, dass die Gegenwart von Benzaldehyd die Fällung des Cyans aus dem Cyanwasserstoff durch Silber nicht hindert, eine Meinung, die wohl ausgesprochen ist, um das Verhalten des Bittermandelwassers und des ätherischen Bittermandelöls zu erklären.

Noch weniger als eine directe Vereinigung des Benzaldehyds mit Cyanwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur statt findet, darf erwartet werden, dass die Anwendung höherer Temperaturen diese Vereinigung bewirke, da gerade durch Erwärmung die Verbindung, wie sie aus dem Amygdalin hervorgeht, zerlegt wird. Es können übrigens auch die Verbindungen des Benzaldehyds mit

den anderen Säuren nicht durch directe Vereinigung, sondern nur auf Umwegen hervorgebracht werden.

Sucht man nach einer andern Deutung, um das Verhalten der cyanhaltigen Substanz im Bittermandelwasser zu erklären, so kann man sich vorstellen, dass der Einfluss des Emulsins nicht weiter gehe, als zur Abspaltung des Benzoylcyanids $C^{14}H^5Cy$, welches der Wöhler'schen Constitutionsformel des Amygdalins zu Grunde liegt, und dass dieses unter Umständen, durch Wasser und Wärme, durch zweifach-schwefligsaure Alkalien etc. unter Aufnahme von $2HO$ in $H Cy$ und $C^{14}H^6O^2$ zerfalle. Man hätte darnach das Bittermandelwasser als eine wässrige Lösung des übrigen nicht isolirten Benzoylcyanids zu betrachten und das ganze Verhalten desselben findet aus dieser scheinbar einfachsten Annahme eine überaus ungezwungene Interpretation. Aber diese Annahme erklärt keineswegs das Verhalten des ätherischen Bittermandelöls. — Bildet das Benzoylcyanid wirklich den Hauptbestandtheil des Bittermandelwassers, so müsste die Substanz, welche man mit Aether oder Chloroform daraus abscheiden kann, nach der Abscheidung des aufgenommenen Wassers durch Chlorcalcium im Wesentlichen dieses Benzoylcyanid sein, verunreinigt mit der geringen Menge Benzaldehyd, welche im Bittermandelwasser zugegen ist. Diese Substanz giebt aber beim Erhitzen $H Cy$ aus, dessen Entstehung aus $C^{14}H^5Cy$ schwer erklärlich ist. Bei diesem Freiwerden von Cyanwasserstoffgas entsteht zwar eine Bräunung, so dass man an eine tiefer gehende Zersetzung wohl denken darf, aber die nach der Entwicklung der Blausäure zurückbleibende Substanz scheint mehr Sauerstoff zu enthalten, als der Verunreinigung mit dem Benzaldehyd entspricht. Die Entstehung von Benzaldehyd $C^{14}H^6O^2$, aus dem sauerstofffreien Benzoylcyanid ist ganz unmöglich. —

Versuche mit grössern Mengen des ohne Destillation bei niedriger Temperatur dargestellten, sehr cyanhaltigen

ätherischen Bittermandelöls würden wohl geeignet sein, darüber Aufschluss zu geben.

Ein anderes Benzoylcyanid, nämlich ein sauerstoffhaltiges, wird durch Destillation von gleichen Aequivalenten Quecksilbercyanid und Benzoylchlorür erhalten. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $C^{14}H^5O^2Cy$, krystallisirt ausgezeichnet, hat einen stechenden Geruch und greift die Augen stark an. Dieser Körper ist demnach auch nicht identisch mit der aus der Amygdalinspaltung hervorgehenden Cyanverbindung und es würde ein nutzloses Spiel sein, wollte man die Entstehung einer Verbindung von dieser Zusammensetzung aus dem Amygdalin durch Formeln entwickeln.

Bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse muss man sich für die Annahme entscheiden, dass durch Emulsin aus dem Amygdalin eine Verbindung von Cyanwasserstoff mit Benzaldehyd wahrscheinlich zu gleichen Aequivalenten, $C^{14}H^6O^2,HCy$, entstehe und es muss abgewartet werden, ob die fortschreitende Wissenschaft uns über den ganzen Vorgang der sogenannten Bittermandelölgährung correctere Aufschlüsse giebt, als zur Zeit vorliegen.

So grossen Autoritäten ich mich auch gegenüber befinde, so muss ich es mir doch gestatten, Zweifel darüber auszusprechen, dass die Metamorphose des Amygdalins nach einer der Eingangs mitgetheilten Gleichungen erfolge. Diese Formeln lassen nämlich alle aus 1 Aeq. Amygdalin 1 Aeq. Cyanwasserstoff entstehen. So ausserordentlich leicht quantitative Versuche hier entscheiden können, so sind es doch gerade die Resultate derartiger Bestimmungen, aus welchen ich die Zweifel über die Richtigkeit dieser Formeln herleite.

Nach Liebig und Wöhler entsteht aus 17 Gran Amygdalin genau 1 Gran wasserfreie Blausäure und 8 Gran ätherisches Oel. Dieser Berechnung liegt ohne Zweifel das Aequivalentgewicht des wasserfreien Amygdalins zu Grunde, aber wegen des seitdem corrigirten

Atomgewichts des Kohlenstoffs stimmt sie nicht mehr genau. Das aus 80procentigem Weingeist krystallisirte Amygdalin enthält 4 Aeq. Krystallwasser, Limpricht, Lehrb. der org. Chemie, S. 601. Das Aequivalentgewicht desselben ist darnach 493. Wird alles aus dem Amygdalin entstehende Cyan auf Silber übertragen, so müssen also 493 Gewichtstheile desselben 134 Gewichtstheile Cyansilber geben.

Das zu meinen Versuchen verwendete Amygdalin hatte ich selbst bereitet und zwei Mal aus 80procentigem Alkohol umkrystallisirt, eine jedenfalls annähernde Reinheit dürfte damit wohl verbürgt sein.

4 Grm. Amygdalin wurden in 200 Grm. Wasser gelöst und mit der Emulsion von 8 Stück süssen Mandeln 24 Stunden macerirt und dann der Destillation unterworfen. Es wurde verdünnte Kalilösung vorgeschlagen und die Destillation in der Art geführt, dass nach dem Entweichen einiger Luftblasen durch die Kalilösung diese das Kühlrohr so abschloss, dass gar nichts dampfförmig entweichen konnte. Die Möglichkeit eines Verlustes an Cyan war dadurch ausgeschlossen. Von der vollständigen Austreibung des Cyans vergewisserte ich mich dadurch, dass nach dem Wegnehmen der Kalilösung die Destillation in frischer Kalilösung fortgesetzt wurde, die sich aber in den mitgetheilten Versuchen völlig frei von Cyan erwies. Dem in Kalilösung aufgenommenen Destillat wurden 1,5 Grm. Silbernitrat zugesetzt, geschüttelt und mit Salpetersäure schwach angesäuert. Da das in dieser Weise ausgeschiedene Cyansilber durch Silberoxyd etwas verunreinigt ist, so wurde gelinde digerirt, bis das Cyansilber ganz weiss geworden, dann nach dem Erkalten filtrirt und richtig getrocknet. Es wurden aus 4 Grm. Amygdalin in dieser Weise 0,9505 Grm. Cyansilber erhalten.

3 Grm. Amygdalin mit 200 C. C. Wasser und der Emulsion von 6 Stück süssen Mandeln in gleicher Art behandelt, gaben 0,7052 Cyansilber.

Da ich gefunden habe, dass die Cyanverbindung des Bittermandelwassers durch die Wärme unter Bildung von freiem Ammoniak vollständig zerstört werden kann, so stellte ich folgenden Versuch an, der die Möglichkeit einer Cyanzersetzung ausschliesst.

0,6120 Grm. Amygdalin wurden in 50 C. C. Wasser gelöst und mit Emulsin versetzt, welches mit Wasser angerieben nach dem Filtriren Silberlösung nicht trübte. Nach 24 Stunden wurde 1 Volum Alkohol zugesetzt, um das Filtriren zu beschleunigen, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und das Filtrat mit 2 C. C. Aetzammonflüssigkeit geschüttelt, 0,5 Grm. gelöstes Silbernitrat zugesetzt und mit Salpetersäure angesäuert. Das erhaltene Cyansilber wog 0,1485 Grm.

Die Berechnung ergibt folgende Resultate:

4 Grm. Amygdalin sollten geben 1,0872 AgCy, gefunden 0,9505; also zu wenig 12,5 Proc.

3 Grm. Amygdalin sollten geben 0,8154 AgCy, gefunden 0,7052; zu wenig 13,5 Proc.

0,612 Grm. Amygdalin sollten geben 0,1663 AgCy, gefunden 0,1485; zu wenig 10,7 Proc.

Diese Differenzen sind so gross, dass sie nicht auf Beobachtungsfehler oder Fehlerquellen in den Methoden zurückgeführt werden können.

Sollte die Amygdalinspaltung durch Emulsin vielleicht von ähnlichen Vorgängen begleitet sein, wie die Untersuchungen von Pasteur sie bei der Zuckerspaltung durch Hefe nachgewiesen haben?

Ich komme nach dieser Abschweifung wieder auf die Cyanverbindung zurück, die im Bittermandelwasser enthalten ist und die zweckmässig als additionelle Verbindung von Cyanwasserstoff und Benzaldehyd angesehen wird.

Die Bemühungen, diese Substanz wie sie aus der Amygdalinspaltung hervorgeht, rein darzustellen, begegnen einer grossen Schwierigkeit in der leichten Zersetzbarkeit durch Wärme. Vielleicht gelingt die Reindarstellung

aus einer grossen Menge völlig mit Chlorcalcium entwässerten cyanreichen ätherischen Bittermandelöls durch Destillation im Vacuum. Ich bin für jetzt nicht in der Lage, den Versuch in dieser Weise anzustellen.

Aus Bittermandelwasser erhält man durch Schütteln mit Aether und Verdunsten desselben, nachdem er mit Chlorcalcium entwässert ist, ölartige Substanzen, die bis 9 Procent Cyangehalt zeigen, aber aus öfter angeführten Ursachen Gemenge mit Benzaldehyd sein müssen.

Es wurde versucht aus der Lösung, die aus reinem Emulsin und Amygdalin bei 0° hervorgeht, die dann noch nicht zersetzte Verbindung in gleicher Weise abzuscheiden.

5 Grm. Amygdalin, 0,5 Grm. Emulsin und 50 C. C. Wasser gaben nach dem Verdunsten des Aethers, womit die Lösung wiederholt behandelt wurde, in sehr niedriger Temperatur 1,0095 Grm. Substanz, die ein farbloses Oel darstellte von dem lieblichen Mandelgeruch, und dessen Lösung Silbernitrat kaum trübte. 0,3667 Grm. derselben gaben 0,2615 AgCy. Nimmt man an, diese Substanz bestehe nur aus Cyanwasserstoff und Benzaldehyd, so ergibt sich aus der Silberbestimmung für die erhaltenen 1,0095 Grm., 0,1429 Grm. = 14,2 Proc. Cyanwasserstoff und der Benzaldehyd betrüge 0,8665 Grm. — Der Rechnung nach entstehen aus 1 Aeq. Amygdalin = 1 Aeq. HCy und 1 Aeq. Benzaldehyd, 0,2841 Cyanwasserstoff und 1,1189 Benzaldehyd. Die gefundenen Mengen betragen etwa die Hälfte Cyanwasserstoff und vier Fünftel Benzaldehyd. — Wiederholte Versuche gaben immer schwankende Mengen von 12—15,8 Proc. Cyanwasserstoff. Da eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Benzaldehyd und Cyanwasserstoff 20,3 Gewichtsprocente Cyanwasserstoff enthalten würde, so muss man diese Substanzen als Gemenge ansehen. — Es wird aber doch durch diese Versuche wahrscheinlich, dass gleiche Aequivalente Cyanwasserstoff und Benzaldehyd aus Amygdalin entstehen und bei niedriger Temperatur in Verbindung

bleiben. Ein Theil Cyanwasserstoff tritt dann sehr leicht aus, der grösste Theil bleibt aber bei mittlerer Wärme in Verbindung mit dem Benzaldehyd, was möglicher Weise darauf beruhen kann, dass Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen zwischen beiden Körpern existiren.

Ein anderer Weg, den ich versuchte, die Verbindung rein, wenn auch mit einem andern Cyanid vereinigt, zu erhalten, lag in der Anwendung des Quecksilbercyanids. Dieses Cyanid ist wie bekannt, ausgezeichnet, durch die Eigenschaft mit andern Cyaniden, Chlorverbindungen und Salzen krystallisirende Verbindungen zu bilden. Obgleich ich diese Versuche noch wieder aufzunehmen gedenke, so muss ich doch gestehen, dass alle Krystalle, die ich seither erhielt, bei der Analyse sich als reines Cyanquecksilber erwiesen. Nichtkrystallisirende ölarartige Verbindungen, wie sie auch von Preneloup (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 1844. Juillet) aus Kirschchlorbeerwasser und Cyanquecksilber erhalten wurden, scheinen mir von untergeordnetem Interesse zu sein, weil sie zunächst jedenfalls als Gemenge erhalten werden müssen.

Hiermit verlasse ich die Frage nach der chemischen Natur der Cyanverbindung im Bittermandelwasser und nehme das interessante und wichtige Verhalten derselben in höheren Temperaturen wieder auf. Ich habe bereits nachgewiesen, dass diese Cyanverbindung in der Wärme in Cyanwasserstoff und sehr wahrscheinlich gleichzeitig in Benzaldehyd zerfällt. Ausser dieser ersten Einwirkung der Wärme findet aber noch eine viel weitergehende Metamorphose des Cyans statt, nämlich die vollständige Zerstörung desselben unter Bildung von freiem Ammoniak. — Dies Verhalten ist geeignet, die spontane theilweise Zersetzung des Bittermandelwassers, die Jedermann an der Trübung und Bildung von gelblichen Flocken zu beobachten Gelegenheit hat, in ihrer Entstehung und ihren weiteren Beziehungen aufzuklären.

Erhitzt man klares frisches Bittermandelwasser in einem

zugeschmolzenen Glasrohre im Oelbade auf 170—180° C. so trübt es sich bedeutend. Oeffnet man nach dem Erkalten das Rohr, so zeigt sich noch der Geruch nach Benzaldehyd, die Flüssigkeit bläut Lackmus sehr stark und giebt mit Silber auf keine Weise mehr eine Spur Cyansilber, und mit Kali, Eisen und Salzsäure kein Berlinerblau. Alles Cyan ist demnach zerstört unter reichlicher Bildung von Aetzammoniak, denn dass die Lackmus bläuende Substanz Ammoniak ist, lässt sich durch Erhitzen und Einleiten des Dampfes in salpetersaure Quecksilberoxydullösung leicht nachweisen. Dieselbe Zersetzung findet auch bei 100° C. statt, doch viel weniger energisch, so dass nach zwei Stunden wohl starke Trübung und deutliche Ammoniakbildung eingetreten, aber bei weitem nicht alles Cyan schon zerstört ist.

Man kann sich leicht überzeugen, dass dieser Zerstörung des Cyans die Abscheidung von Cyanwasserstoff vorhergeht, und dass also diese in höherer Temperatur momentan erfolgende Metamorphose Analogie zeigt mit der in gewöhnlicher Temperatur allmählig einwirkenden Zersetzung concentrirter wässriger oder wasserfreier Blausäure. Schliesst man nämlich ein Silbersalz mit dem Bittermandelwasser ein und erhitzt alsdann, so bekommt man alles Cyan als Cyansilber. Nimmt man Silbernitrat im Ueberschuss, so scheiden sich beim langsamen Erkalten aus der Flüssigkeit schöne Krystalle von $2\text{AgCy} + \text{AgONO}^5$ aus, das weisse Cyansilber scheidet sich aber schon beim Erhitzen aus. Bei der Anwendung von salpeters. Silberoxyd und alkoholhaltigem Bittermandelwasser wird beim Oeffnen der Röhre mit geringem Knall alles herausgeschleudert, ohne Zweifel durch Gase, die aus der freigewordenen Salpetersäure und vom Alkohol entstanden. Durch Anwendung von essigsauerm Silberoxyd vermeidet man diesen Uebelstand.

Ich werde nun versuchen, gestützt auf diese und andere bekannte Thatsachen, die freiwillig eintretende Trübung des Bittermandelwassers zu erörtern. — Aus Ammon

und Benzaldehyd, ebenso aus Cyanammonium und Benzaldehyd und besonders aus der Complication dieser beiden Umstände, bei der Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl, entsteht eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Producte, deren chemische Natur nur bei wenigen genau gekannt ist. Von mehreren dieser Producte ist sogar die Zusammensetzung noch nicht ermittelt. — Durch die zur Destillation des Bittermandelwassers erforderliche Temperaturerhöhung finden nun folgende Reactionen statt.

- 1) Zerfallen des aus Amygdalin entstandenen Cyanwasserstoff-Benzaldehyds in seine beiden Bestandtheile;
- 2) Metamorphose des Cyanwasserstoffs unter Bildung von freiem Ammoniak;
- 3) Entstehung von Cyanammonium aus diesem freien Ammoniak und von neuem frei werdender Blausäure.

Das Cyanammonium, welches in dem Mandelbrei gebildet wird, kann mit den Wasserdämpfen unzersetzt übergehen, auch kann seine Bildung erst bei der Condensation der Dämpfe statt finden. Es lässt sich aus dem bisher Gesagten annehmen, dass ausser dem Cyanammonium, dessen Entstehung immer nur eine quantitativ sehr beschränkte sein kann, das Destillat noch freie Blausäure, freien Benzaldehyd und wesentlich die Verbindung derselben, wie sie aus dem Amygdalin hervorgegangen, enthalten muss.

Es ist nun klar, dass die geringen Mengen Cyanammonium nach und nach sowohl auf den Cyanwasserstoff-Benzaldehyd, als auch auf den freien Benzaldehyd einwirken und die Producte erzeugen werden, von welchen vorhin die Rede war und die wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser und wässerigem Alkohol sich aus dem Bittermandelwasser ausscheiden, somit die Trübung und den sogenannten Absatz bilden. — Je niedriger die Temperatur bei der Destillation war, um so weniger Cyanammonium wird gebildet werden, um so geringer ist die spätere Ausscheidung. Hierdurch findet die Erfahrung ihre

Aufklärung, dass ein alkoholhaltiges Destillat weniger der Trübung unterworfen ist, als ein rein wässeriges. Da der Alkohol zuerst und jedenfalls unter 100° C. abdestillirt und einen grossen Theil der flüchtigen Substanzen mit sich führt, so sind diese mehr vor der Metamorphose der Blausäure geschützt, welche die später eintretende Trübung verursacht. Dahingegen muss eine verlängerte Einwirkung der Wärme, zweimalige Destillation, die Bildung des Cyanammoniums vermehren. —

Die Untersuchung des Absatzes aus Bittermandelwasser ist für den Pharmaceuten keineswegs eine leichte Sache. Das Verhalten desselben gegen Lösungsmittel, heissen Alkohol und Aether beweist, dass er ein Gemenge verschiedener zum Theil krystallisirbarer Körper ist, über deren Identität aber nur Elementaranalysen der reinen Verbindungen entscheiden können. Vermuthen lässt sich in dem Absatze die Gegenwart von Benzoin, Benzimid, Benzhydramid, Hydrobenzamid, Benzoylazotid etc.

Man kann gegen die eben entwickelte Erklärung, wornach das Cyanammonium die Ursache der Trübung des Bittermandelwassers ist, einwenden, dass die Gegenwart desselben in dem frischen klaren Destillat durch nichts zu beweisen sei, und dass man deshalb eben so gut annehmen könne, dass die freie Blausäure oder die Verbindung derselben mit Benzaldehyd einer freiwilligen Zersetzung unterliege. Ich habe früher selbst die Ansicht gehabt, dass die Trübung durch eine Umsetzung der freien Blausäure erfolge, da verdünnte, von jeder Spur Mineralsäure freie Blausäure, sehr leicht unter Bildung von Ammoniak zerfällt. Mir schien der Umstand darauf hinzudeuten, dass durch einen sehr geringen Zusatz von freiem Ammoniak in dem klaren Bittermandelwasser in wenigen Stunden eine Ausscheidung entsteht, die sich mit der spontan entstehenden ganz gleich verhält. Die Erfahrung, dass kleine Mengen stärkerer Säuren, die wässerige Blausäure vor der Zersetzung schützen, müsste auch auf die Blausäure im Bittermandelwasser Anwendung

finden können. Der Erfolg war dieser Voraussetzung entsprechend. Ich bewahre seit länger als zwei Jahren in Flaschen von 16 Unzen mit Glasstöpseln Bittermandelwasser auf, welches gleich nach seiner Bereitung mit wenigen Tropfen Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure und Phosphorsäure versetzt wurde, und welches ohne eine Spur von Trübung sich bis jetzt erhalten hat. Eine gleiche Flasche desselben Destillats ohne Säurezusatz bewahrt, trübte sich nach einiger Zeit und setzte später die bekannten gelblichen Flocken ziemlich reichlich ab. Eine vergleichende Untersuchung dieses getrübbten und des klar gebliebenen Wassers zeigte nun, dass merkwürdiger Weise der freie Cyanwasserstoff in beiden völlig gleich geblieben, aber der gebundene mit Silber nicht sofort fällbare Theil erheblich verringert war. —

Um das Irrige der Ansicht zu zeigen, nach welcher die Trübung des Bittermandelwassers nicht von einer Verminderung des Cyangehalts begleitet sein soll, theile ich die Zahlen, welche die Untersuchung ergab, hier mit.

100 Grm. des mit Salpetersäure klar erhaltenen Bittermandelwassers gaben mit Silbernitrat versetzt 0,0342 AgCy = 0,0068 HCy, das Filtrat mit 5 C. C. Aetzammoniakflüssigkeit und noch 1 Grm. Silbernitrat geschüttelt, dann mit Salpetersäure angesäuert, gab 0,7715 AgCy.

100 Grm. des getrübbten, klar filtrirten Bittermandelwassers gab mit Silbernitrat 0,0341 AgCy, das Filtrat, wie in dem anderen Versuche behandelt, ergab nur 0,7015 AgCy. Es war demnach der freie Cyanwasserstoff unverändert, der gebundene indess um 8,3 Procent vermindert gefunden. Die Notiz über den ursprünglichen Gehalt an Cyanverbindungen war leider zur Vergleichung nicht mehr vorhanden, aber die später an andern Präparaten gemachten Beobachtungen ergaben, dass das mit sehr kleinen Mengen irgend einer stärkern Säure, durch Citronen- und Weinsteinsäure versetzte Bittermandelwasser in seinem Cyangehalt unverändert bleibt, und

dass der freie Cyanwasserstoff bei der Trübung keine Verminderung erleidet.

Es bliebe nur noch übrig einzuwenden, dass bei der Trübung ein Theil der gebundenen Blausäure die Metamorphose oder eine andere erleide, welche von dem freien Cyanwasserstoff bekannt, aber in unserm Falle als nicht statt findend erwiesen ist. Aber mir scheint hierfür lässt sich kein irgend annehmbarer Grund auffinden.

Obschon es nicht angeht, so kleine Mengen Cyanammonium in einer Flüssigkeit nachzuweisen, die überhaupt so leicht unter dem Einfluss von Agentien zersetzbar ist, so glaube ich doch die Bildung desselben bei der Destillation des Bittermandelwassers mit hoher Wahrscheinlichkeit dargethan zu haben.

Da der Heerd der Cyanmetamorphose in dem heissen Mandelbrei gesucht werden muss, so konnte erwartet werden, dass eine Ansäuerung desselben mit Schwefelsäure die Trübung des Destillats ebenfalls verhindern müsse. Dies ist auch der Fall, aber die Destillate waren in ein paar Versuchen etwas cyanärmer, als wenn keine Säure zugesetzt war. Man darf aber nur nach der ganz beendeten Spaltung des Amygdalins ansäuern, da ich gefunden habe, dass sehr merkwürdiger Weise die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin durch verdünnte Schwefelsäure beeinträchtigt, wenn nicht vollständig aufgehoben wird. Setzt man bei der Maceration auf 4 Pfund Wasser 2 Drachmen Schwefelsäurehydrat zu, so entsteht fast gar kein Cyan.

Ich knüpfe an diese Mittheilungen einige Bemerkungen über die Bereitung des Bittermandelwassers im pharmaceutischen Laboratorium. — Man muss als Ziel im Auge haben, in ein Destillat von beschränkter Quantität, die flüchtigen Spaltungsproducte des ganzen Amygdalin-gehaltes der Mandeln zu concentriren.

Zunächst erkennt man die Nothwendigkeit, die Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin der Destillation

vorhergehen zu lassen. Erwägt man nämlich, dass die Mandelkleie nur bei wiederholtem Auskochen mit Alkohol alles Amygdalin an denselben abgiebt, so darf man nicht erwarten, dass das Wasser sofort oder in sehr kurzer Zeit eine vollständige Auflösung bewirke. Das Emulsin ist zwar sehr reichlich in den Mandeln enthalten und in Wasser leicht löslich, aber die wässrige Lösung wird gegen Amygdalin unwirksam, wenn sie auf etwa 80⁰ C. erwärmt wird. — Bei einer sofortigen Destillation der mit Wasser angerührten Mandeln wird das Amygdalin zum Theil erst dann gelöst werden, wenn alles Emulsin durch die Wärme coagulirt und unwirksam geworden ist. Jedenfalls wird bei rascher Erhitzung ein erheblicher Theil des Amygdalins zwar gelöst aber nicht zersetzt werden. Obgleich die Möglichkeit nicht bestritten werden soll, durch eine besonders langsame Erwärmung alles Amygdalin zu lösen und zu zersetzen, so ist es doch zweifellos, dass dies in der Praxis nur sehr selten der Fall sein wird. Aus diesem Grunde ist eine gesetzliche Vorschrift, die eine sofortige Destillation verlangt, oder im Unklaren darüber lässt, ob vorher macerirt werden soll, mangelhaft und tadelnswerth. Es muss hervorgehoben werden, dass Beobachtungen über Destillationen ohne vorausgegangene Maceration unmöglich übereinstimmen werden und vergleichbare Resultate geben können.

Obgleich auch über freiem Feuer tadellose Destillate erhalten werden können, so muss doch unbedingt der Dampfdestillation der Vorzug gegeben werden. Am besten ist es, wenn der Wasserkessel von der Destillirvorrichtung getrennt ist, und der Zutritt des Dampfes durch einen Hahn regulirt werden kann. Eine solche Einrichtung kann ich überhaupt für pharmaceutische Arbeiten, nach zehnjähriger Erfahrung als bequem und ökonomisch auch für Geschäfte von mässigem Umfang empfehlen.

Es ist wohl vorgeschlagen, so lange zu destilliren,

als das Destillat noch Geruch zeigt und daraus die vorgeschriebene Menge in einer zweiten Destillation zu gewinnen. Dies ist wegen der verlängerten Einwirkung der Wärme auf die Cyanverbindungen schädlich und bei nicht zu kleinen Quantitäten jedenfalls überflüssig. — In Geschäften, wo ein grosser Verbrauch von fettem Mandelöl ist und die Mandelkuchen nicht alle zu Bittermandelwasser ihre Verwendung finden, wird wohl in der Weise operirt, dass ohne Alkoholzusatz bis zur Erschöpfung destillirt und aus diesem Destillat eine kleinere Menge übergezogen wird. Es scheidet sich dann viel, aber cyanarmes ätherisches Oel aus, welches abgenommen und zu Parfümerien verwendet wird. Das abgeschiedene Wasser wird dann mit Alkohol versetzt und so weit verdünnt, dass es die vorgeschriebene Menge Cyansilber giebt. Ein solches Bittermandelwasser ist kein richtiges Präparat, wenn auch der Cyangehalt scheinbar richtig ist.

Eine besondere Art Dampfdestillation ist gerühmt, die darin besteht, den Mandelbrei über fein zerschnittenes Stroh auszubreiten, so dass eine krümelige Masse entsteht und hierdurch Dampf zu leiten. Dies Verfahren bietet theoretisch keine Vorzüge, ist unreinlich und ich habe auch bei der Ausführung keine davon gefunden.

Ich will nun einige Versuche mittheilen, von denen ich annehmen darf, dass sie über mehrere Punkte Aufschluss geben. Bei allen wurden grosse, frische Mandeln angewandt, stark gepresst und mit dem vierfachen Gewicht Wasser, welches keinen kohlensauren Kalk enthielt, vierundzwanzig Stunden macerirt, dann ein Sechstel Alkohol zugesetzt und durch Dampf destillirt. Diese Mandeln verloren über Schwefelsäure beinahe $4\frac{1}{2}$ Procent Wasser.

6 Pfund Mandeln. Es war die Vorrichtung getroffen, die bei der Destillation entweichenden Gase durch verdünntes Kali zu leiten, um den Cyanwasserstoff, der nicht verdichtet wurde, zu bestimmen. Nachdem genau 6 Pfd. Destillat abgehoben waren, wurde die Destillation

fortgesetzt bis mit Ammoniak, Silbernitrat und Salpetersäure keine Trübung mehr entstand.

Das vorgeschlagene Kali, welches viel Kohlensäure absorbiert hatte, gab 0,2265 Grm. Cyansilber = 0,0452 Cyanwasserstoff. — Der Nachlauf, etwa 2 Liter, gab mit Ammoniak, Silbernitrat und Salpetersäure im Ganzen 0,2450 Cyansilber, entsprechend 0,0490 Cyanwasserstoff. 100 Gramm des Bittermandelwassers gaben mit etwas Silbernitrat versetzt 0,0305 Grm. Ag Cy = 0,0061 H Cy. Dann mit 5 C. C. Ammoniakflüssigkeit, 1 Grm. Silbernitrat und kleinen Ueberschuss von Salpetersäure, 0,8140 Ag Cy, entsprechend 0,1628 Cyanwasserstoff. Dieses Bittermandelwasser enthielt also nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise 0,1689 Proc. oder 592 Theile enthielten 1 Th. wasserfreie Blausäure.

Nach diesen Bestimmungen gaben die 6 Pfund = 2104,73 Grm. Mandeln,

a) im Destillat.	3,5549 Grm. H Cy
b) gasförmig entwichen. .	0,0452 " "
c) im Nachlauf.	0,0490 " "
	<hr/>
	3,6491 Grm. H Cy.

Im Ganzen gaben also diese Mandeln bei der Destillation 0,1714 Proc. Blausäure, wovon 0,1689 Procent in dem Präparate enthalten waren, während 0,0012 Procent unverdichtet und 0,0013 Procent im Rückstande blieb. Für den unverdichtet entweichenden Cyanwasserstoff erhielt ich in zwei andern Beobachtungen ähnlich kleine Zahlen, so dass man annehmen darf, der durch die Verdunstung entstehende Verlust ist bei guter Kühlvorrichtung ganz unbedeutend, und es verlohnt sich kaum der Mühe, hierauf, wie der Hamburger Codex thut, Rücksicht zu nehmen. Dahingegen zeigen die nachfolgenden Zahlen, dass bei kleinen Mengen in verhältnissmässig grossen Apparaten ein erheblicher Theil der Cyanverbindung im Rückstande bleibt.

6 Pfd. Mandeln, das Destillat enthielt:

a) freie Blausäure	0,0061
b) gebundene Blausäure.	0,1628
	<hr/>
	0,1689 Proc.
3 Pfd. Mandeln, das Destillat enthielt:	
a) freie Blausäure	0,0075*
b) gebundene Blausäure.	0,1432
	<hr/>
	0,1507 Proc.
2 Pfd. Mandeln, das Destillat enthielt:	
a) freie Blausäure	0,0080
b) gebundene Blausäure.	0,1209
	<hr/>
	0,1289 Proc.
2 Pfd. Mandeln, langsamer destillirt:	
a) freie Blausäure	0,0075
b) gebundene Blausäure.	0,1222
	<hr/>
	0,1297 Proc.
1 Pfd. Mandeln, rasch destillirt:	
a) freie Blausäure	0,0106
b) gebundene Blausäure.	0,0597
	<hr/>
	0,0703 Proc.
1 Pfd. Mandeln, langsam destillirt:	
a) freie Blausäure	0,0097
b) gebundene Blausäure.	0,0814
	<hr/>
	0,0911 Proc.
1 Pfd. Mandeln, langsam destillirt:	
a) freie Blausäure	0,0108
b) gebundene Blausäure.	0,0817
	<hr/>
	0,0925 Proc.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass in den Fällen, wo in pharmaceutischen Laboratorien kleine Mengen Bittermandelwasser bereitet werden müssen, dies nicht in den gewöhnlich zu grossen Destillirapparaten wird geschehen können. In kleinen Apparaten erhält man selbstredend auch kleine richtig concentrirte Destillate. Ausserdem geht aus diesen Zahlen hervor, dass freie Blausäure in den cyanreichen Destillaten nur in kleinen Mengen vorkommt.

Die siebente Ausgabe der Preussischen Pharmacopöe hat es leider auch unterlassen, eine Maceration des Mandelbreies ausdrücklich vorzuschreiben. — Diese Pharmacopöe sagt, dass 1 Th. wasserfreier Cyanwasserstoff in 720 Theilen des Präparates enthalten sein soll. In Procenten ausgedrückt, wie bei andern Gehaltsbestimmungen geschehen, ergiebt sich nahezu 0,1389. — Es ist nun gewiss nicht correct, zu sagen, 720 Th. Bittermandelwasser enthalten 1 Th. wasserfreie Blausäure, so lange man nur Vermuthungen darüber hat, in welcher Verbindung sich der bei weitem grösste Theil des Cyans im Bittermandelwasser befindet. Abgesehen hiervon, vermisst man eine Bestimmung darüber, ob der geforderte Cyangehalt als Minimum anzusehen, oder genau inne zu halten ist. Es ist aber völlig unmöglich immer ein Bittermandelwasser zu destilliren, welches 0,1389 Proc. Cyanwasserstoff in seinen Cyanverbindungen entspricht. Die Zahlen, die ich so eben mitgetheilt habe, liefern den Beweis, dass Schwankungen darunter und darüber bei derselben Mandelsorte schon durch die Quantität des Destillats bedingt werden. Ich habe seit Jahren bei 6 Pfd. Destillat aus verschiedenen Mandelsorten nie unter 0,155 Proc. erhalten, einmal 0,174. Soll man nun durch Unterlassen der Maceration das Destillat ganz unbestimmt schwächen, oder soll man verdünnen bis zu 0,1389 Proc. Ich erinnere daran, dass das Bittermandelwasser einer spontanen nicht ganz unbedeutenden Zersetzung unterliegt, die so viel ich weiss, nur durch Zusatz kleiner Mengen Säure vermieden werden kann. — Handelt ein Apotheker in Preussen ungesetzlich, der ein Bittermandelwasser von 0,160 — 0,170 Proc. Cyan destillirt, durch wenige Tropfen Säure haltbar macht und dispensirt?

Die mitgetheilten Cyanbestimmungen sind alle aus Wägungen des völlig trocknen Cyansilbers erhalten. Nach Ausfällung der freien Blausäure mit Silbernitrat wurde so viel Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, als reichlich 1 Aeq. des darin muthmaasslich vorhandenen Cyans

entsprach, dann reichlich 1 Aeq. Silbernitrat in Lösung und zuletzt Salpetersäure in geringem Ueberschuss zugesetzt. Grosser Ueberschuss von salpetersaurem Silber löst etwas Silbercyanid auf. In der angeführten Weise entsteht kein Verlust von Cyan, und das Cyansilber giebt, wenn die Einwirkung des freien Ammoniaks nicht zu lange dauerte, nach $\frac{1}{4}$ stündigem Glühen die berechnete Menge Silber. Durch Titrirung des Bittermandelwassers nach der Liebig'schen Methode erhielt ich wiederholt etwas zu grosse Zahlen. Die quantitative Bestimmung der Benzoylverbindung des Bittermandelwassers hat Schwierigkeiten, besonders durch den Alkoholgehalt des officinellen Präparates. Annähernde Bestimmungen können jedoch durch Schütteln mit Aether und Verdunsten desselben in niedriger Temperatur gemacht werden.

Ich komme nun noch auf den Vorschlag zu sprechen, das Bittermandelwasser durch richtig verdünnte Blausäure, der allenfalls noch etwas ätherisches Bittermandelöl und Alkohol zugesetzt werden soll, zu ersetzen.

Dieser Vorschlag hat in pharmaceutische Handbücher Eingang gefunden, die Vorschriften zu dieser *Aqua amygdalar. amar. artefacta* bringen. Indess verdient ein so leichtsinniges und gewissenloses Substituiren die entschiedenste Missbilligung. Wie kann man die Cyanverbindung im Bittermandelwasser durch eine andere ersetzen wollen, deren Verschiedenheit schon das salpeters. Silber beweist. — Der Kaufmann, der sein Bittermandelwasser aus etwas ätherischem Oel, Alkohol und Wasser mischt und das Pfund um wenige Groschen verkauft, ist ein wahrer Ehrenmann gegen den Apotheker, der *Aq. amygd. am. artefacta* dispensirt. Wer sich mit Analogien so weit beruhigt, der kann auch statt Jodkalium Kochsalz dispensiren, denn das Jod verhält sich ja dem Chlor und das Kalium dem Natrium sehr ähnlich. — Wie sich solche Kunstproducte von ächtem Bittermandelwasser unterscheiden lassen, bedarf keiner weiteren Ausführung.

Die Resultate, die aus diesen Mittheilungen sich

ergeben, lassen sich etwa in folgender Weise zusammenstellen.

1) Bei der Amygdalinspaltung durch Emulsin entsteht keine freie Blausäure, sondern wahrscheinlich eine Verbindung gleicher Aequivalente Cyanwasserstoff und Benzaldehyd.

2) Die primär entstehende Cyanverbindung wird durch die Wärme zerlegt, wobei Cyanwasserstoff und wahrscheinlich freier Benzaldehyd entstehen. Bei der Destillation bleibt der grösste Theil der ursprünglichen Cyanverbindung unzersetzt, ein Theil giebt freien Cyanwasserstoff.

3) Eine kleine Menge Cyanwasserstoff wird bei der Destillation unter Bildung von Cyanammonium umgesetzt. Dies Cyanammonium bewirkt die in den Destillaten auftretende Trübung, welche von einer weiteren Umsetzung der Cyanverbindung begleitet ist und die sich durch entsprechend kleine Mengen Säuren verhüten lässt.

4) Die Amygdalinspaltung muss vor der Destillation durch eine 24stündige Maceration der fein gepulverten Mandelkuchen mit der vierfachen Menge kalkfreien Wassers geschehen.

5) Kleine Mengen Bittermandelwasser lassen sich nicht in grossen Apparaten bereiten.

6) Das Bittermandelwasser enthält nur wenig freie Blausäure, sondern wesentlich eine durch Silber nicht fällbare Cyanverbindung, es ist deshalb durchaus unstatthaft, dasselbe durch verdünnte Blausäure zu ersetzen.

7) Das Bittermandelwasser ist besser als sein Ruf, ein richtig bereitetes und aufbewahrtes Präparat zeigt in seinem Cyangehalt keine sehr erheblichen Schwankungen.

Horstmar, 26. Februar 1863.

