

VI. Alumen depuratum. — Da dieses Salz jetzt so häufig etwas ammoniakhaltig im Handel vorkommt, so stellt man sich den reinen Alaun daraus am leichtesten und wohlfeilsten dar, wenn man so viel Chlorwasser oder Gas in die Lauge bringt, bis sie darnach riecht, dann zur Krystallisation abdampft und die letzte Lauge wegwirft. Die gesammelten Krystalle müssen auf einem Trichter so lange mit Wasser abgespült werden, bis das Waschwasser nicht mehr auf Chlor reagirt.

Ueber die *Tinctura Ferri acetic. Radem.;*

von
A. Bechert.

Die widersprechenden Meinungen vieler Aerzte über die Wirkung der Rademacher'schen Eisentinctur, so wie die vielseitig aufgestellte Behauptung, dass gedachtes Präparat nach der von Rademacher gegebenen und von Schacht recipirten Vorschrift immer bleihaltig sei *), veranlassten mich zu einer Reihe von Arbeiten, deren Ergebnisse ich den Lesern des Archivs mir mitzuthemen erlaube.

Zersetzt man der Vorschrift gemäss 24 Th. essigsaures Bleioxyd durch 23 Th. schwefelsaures Eisenoxydul mit Hülfe von 48 Th. destillirtem Wasser und 96 Th. reinem Essig — *Acet. pur. Pharm. Boruss.* — filtrirt nach geschehenem Aufwallen des Gemenges und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoff auf Blei, so ist man nicht

*) Das Unbegründete, wenigstens Uebertriebene dieser Angabe ist bereits von mir dargethan worden in Bd. 71. p. 156 seq. dies. Archivs. In derselben Abhandlung habe ich zugleich die Resultate der Analyse von zwei Tincturen mitgetheilt, welche den sehr ungleichen Gehalt an Eisenvitriol in den Tincturen nachweisen und mich zu demselben Vorschlag geführt haben, welchen Hr. Bechert am Schlusse seiner Abhandlung erneuert, nämlich: directe Vermischung des essigsauren Eisenoxyds mit Weingeist (a. a. O. p. 156).

H. Wackenroder.

im Stande, selbst in der durch Abdampfen stark eingengten Flüssigkeit nur eine Spur von Blei nachzuweisen.

Giebt man nach geschehenem Aufwallen und Erkalten des Gemenges die vorgeschriebenen 80 Th. höchst rectificirten Weingeist hinzu und macerirt unter öfterem Umschütteln und Oeffnen der Flasche, so vermag man gleichfalls zu keiner Zeit in einer abfiltrirten Probe Spuren von Blei aufzufinden.

Diese Abwesenheit des Bleies kann nicht befremden, wenn man erwägt, dass die Neigung der Schwefelsäure und ihrer Salze, aus den Auflösungen der neutralen Bleisalze unlösliches schwefelsaures Bleioxyd zu fallen, eine längst bekannte Thatsache ist, und dass die Leichtigkeit, mit welcher die chemische Wechselwirkung zwischen essigsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul vor sich geht, durch die hier vorgeschriebene Anwendung von Wärme vergrößert wird. Zieht man ferner in Betracht, dass zur Zersetzung von 24 Th. essigsaurem Bleioxyd 23 Th. schwefelsaures Eisenoxydul vorgeschrieben sind, während 49,2 Th. des letztern genügen, und dass schliesslich in einer Flüssigkeit, wie sie hier vorliegt, schwefelsaures Blei unlöslich ist: so scheint der Verdacht wohl begründet, ein in der fertigen Tinctur vorkommender Bleigehalt werde durch irgend eine Verunreinigung des rohen Essigs, welche auf das schwefelsaure Bleioxyd auflösend wirkt, herbeigeführt.

Solche Verunreinigungen kann der rohe Essig mit sich führen, wenn er auch strenge den Anforderungen der Pharmakopöen entspricht.

Der grösste Theil des käuflichen Essigs wird durch die allgemein bekannte Schnellessigfabrikation gewonnen, durch Oxydation eines verdünnten Weingeistes durch den Sauerstoff der Luft. Die atmosphärische Luft ist nie frei von kohlsaurem Ammoniak, welches sich beim Durchstreichen derselben durch die Essigständer natürlich in essigsaures Ammoniak umwandelt, von dessen Auflösungen das schwefelsaure Bleioxyd in reichlicher Menge aufgenommen wird. Ausserdem setzen die Essig-

fabrikanten dem verdünnten Weingeiste nicht selten eine Auflösung von Weinsteinssäure hinzu, in der Meinung, den Essigsäurebildungsprocess zu begünstigen. In den Auflösungen der freien Weinsteinssäure und deren Ammoniaksalz ist das schwefelsaure Bleioxyd aber gleichfalls auflöslich *).

Wir haben somit drei nicht selten vorkommende Verunreinigungen des rohen Essigs, essigsäures Ammoniak, weinsteinsäures Ammoniak und Weinsteinssäure, kennen gelernt, die auf das schwefelsaure Bleioxyd auflösend wirken und, da die ursprüngliche Vorschrift zur *Tinct. Ferri acetici Radem.* rohen Essig vorschreibt, als Ursache einer vorkommenden Verunreinigung des Präparats mit Blei anzusehen sind.

Der geringe Gehalt des rohen Essigs an Essigäther bestimmte Rademacher, das rohe Fabrikat dem gereinigten vorzuziehen, wahrscheinlich nicht deshalb, weil er dieser Spur von Essigäther eine besondere Wirkung zuschrieb, sondern weil er durch dieselbe einen lieblichen Geschmack seiner Tinctur erzielen wollte.

Da nun bei der Gegenwart von Weingeist und freier Essigsäure und der gedachten Bereitungsmethode stets Spuren von Essigäther gebildet werden, so können wir wohl, ohne die Autorität Rademacher's zu beeinträchtigen, vorschlagen, hier den rohen Essig durch den gereinigten zu ersetzen, um so mehr, als dadurch jede Verunreinigung mit Blei ausgeschlossen wird.

Gehen wir anderseits näher auf die Vorschrift zur Bereitung der Rademacher'schen Eisentinctur ein, so finden

*) Dass das schwefelsaure Bleioxyd von den Auflösungen verschiedener Ammoniaksalze, wie des schwefelsauren, weinsauren und essigsäuren Ammoniaks, in reichlicher Menge aufgenommen wird, ist bekannt. Neu war mir die Auflöslichkeit desselben in freier Weinsteinssäure. Diese Auflösungen des schwefelsauren Bleioxyds in Weinsteinssäure werden in keinem Verhältnisse durch Schwefelsäure gefällt, wogegen Wackenroder behauptet, dass ein Ueberschuss von freier Schwefelsäure die Auflöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in andern Säuren verhindert. Bechert.

wir, dass es so leicht kein anderes nach chemischen Grundsätzen zubereitetes Arzneimittel giebt, dessen wirksames Princip der Qualität und Quantität nach so verschieden wäre.

Durch das Zusammenreiben der vorgeschriebenen 24 Th. Bleizucker mit 23 Th. Eisenvitriol und Aufkochen des entstandenen Breies in Essig und Wasser wird sämtliches Bleioxyd in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd übergeführt, während das Eisenoxydul aus 49,2 Th. Eisenvitriol als essigsames Salz neben dem überschüssig zugesetzten Eisenvitriol, 3,8 Th., in Lösung geht. Dieses letztere wird auf Zusatz des Weingeistes nach dem Erkalten zwar nicht vollständig, aber zum grössten Theile gefällt*).

Sehen wir das gebildete schwefelsaure Bleioxyd als ausser Wirkung getreten an, so haben wir in dem Gemenge aufgelöstes essigsames Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxydul, ausserdem schwefelsaures Eisenoxydul in kleinen Krystallen ausgeschieden. Durch öfteres Umschütteln und Oeffnen der Flasche geschieht auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs die langsame Oxydation des essigsamen und des aufgelösten schwefelsamen Eisenoxyduls zu Oxydsalzen. In dem Maasse, in welchem letzteres oxydirt wird, gehen gleiche Mengen des auf Zusatz von Weingeist ausgeschiedenen Eisenvitriols in Lösung, um an der Oxydation Theil zu nehmen, da das schwefelsaure Eisenoxyd in alkoholhaltigen Flüssigkeiten leicht löslich ist.

Das schnelle Vorschreiten dieser chemischen Vorgänge wird von dem häufigen Umschütteln des Gemenges, dem häufigen Oeffnen der Flasche und der Grösse des flüssigkeitleeren Raumes in derselben abhängen. Denken wir uns auf diese Weise die Umwandlung sämtlichen Eisenoxyduls in Eisenoxyd vollendet, so müssen wir, abgerech-

*) In einem verdünnten Weingeiste, wie hier, ist das schwefelsaure Eisenoxydul unlöslich. Die Löslichkeit desselben in der vorliegenden Flüssigkeit mag durch die Gegenwart der freien Essigsäure bedingt sein.

net diejenige Menge Eisenoxyd, welche sich ungeachtet der vorhandenen freien Essigsäure als basisches Salz abscheidet, in der fertigen Tinctur den Eisengehalt der ganzen Menge des angewandten Eisenvitriols, 23,0 Th., wiederfinden und zwar:

1) 5,319 Fe aus $49,2 \text{ FeO}, \text{SO}^3 + 7 \text{ HO}$ als essigsaures Eisenoxyd;

2) 4,052 Fe aus $3,8 \text{ FeO}, \text{SO}^3 + 7 \text{ HO}$ zum grössern Theile als schwefelsaures, zum kleineren Theile als essigsaures Eisenoxyd.

Rademacher selbst beansprucht diesen Eisengehalt auch nicht und giebt an, dass sich das überschüssige schwefelsaure Eisenoxydul in der weingeisthaltigen Flüssigkeit ausscheide, ohne der oben angegebenen chemischen Vorgänge zu gedenken. Er rechtfertigt den Ueberschuss von 3,8 Th. Eisenvitriol dadurch, dass derselbe zur sichern Zersetzung des Bleizuckers, d. h. zur Erzielung eines bleifreien Präparats, gewählt sei.

Unterbrechen wir dahingegen die Maceration nach einigen Monaten, wo die Tinctur die verlangte rothe Farbe angenommen hat, so finden wir in der abfiltrirten Flüssigkeit den Eisengehalt von:

1) 5,319 Fe aus $49,2 \text{ FeO}, \text{SO}^3 + 7 \text{ HO}$ theils als essigsaures Eisenoxyd, theils als essigsaures Eisenoxydul;

2) $x - 4,052$ Fe aus $x - 3,8 \text{ FeO}, \text{SO}^3 + 7 \text{ HO}$ als essigsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul.

Hieraus folgt zur Genüge, dass weder von einem gleichen Eisengehalte, noch von einer gleichen chemischen Verbindung desselben in dem fertigen Präparate die Rede sein kann. Die Controle durch das specifische Gewicht wird hier zu einer illusorischen, da Flüssigkeiten mit gleichem Eisengehalte verschiedene Dichtigkeit haben, wenn sich dasselbe im Zustande des Oxyds oder Oxyduls und in Verbindung mit verschiedenen Säuren befindet. Dazu kommt noch, dass die Anwendung des rohen Essigs vorgeschrieben ist, dessen specifisches Gewicht bei gleichem Essigsäuregehalte sehr verschieden sein kann.

Der quantitative Eisengehalt der Tinctur liesse sich wohl bei einiger Modification der Originalvorschrift fixiren und zwar auf folgende Weise:

Dem in Essig, *Acet. pur.*, und Wasser aufgekochten Breie aus Eisenvitriol und Bleizucker fügt man nach vollständigem Erkalten in einer gut verschliessbaren Flasche die vorgeschriebene Menge Weingeist hinzu, lässt das Gemenge bei mittlerer Temperatur und stetem Verschlusse der Flasche 4—6 Stunden zur Abscheidung des durch den Weingeist fallbaren Eisenvitriols stehen und filtrirt schnell. Das Filtrat, welches die 19,2 Th. schwefelsauren Eisenoxyduls entsprechende Menge essigsäures Eisenoxydul und die in der Flüssigkeit bei der angegebenen Temperatur auflösliche Menge schwefelsaures Eisenoxydul enthält, überlässt man unter denselben Bedingungen, wie sie die Vorschrift angiebt, der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Auf diese Weise würde man durch eine Operation von mehreren Jahren sämmtliches Eisenoxydul in Oxyd umwandeln können*).

Vielleicht wäre es zweckmässig, die *Tinct. Ferri acet. Radem.* durch Mischen aus *Liq. Ferri acetic. Pharm. Boruss.*, *Acet. pur.*, *Spirit. rectificatiss.* und *Aq. dest.* zu bereiten.

*) Da die wässerige Lösung des Eisenvitriols niemals vollständig in schwefelsaures Eisenoxyd übergeht, auch wenn sie viele Jahre der Luft ausgesetzt bleibt, so ist daran zu zweifeln, dass unter Einfluss der Essigsäure und des wässerigen Weingeistes der entgegengesetzte Fall eintreten werde. Die Red.

