

als ein von mir auf Verlangen bisher geführtes, aus 2 Pfd. *Empl. plumb. simpl.*, 1 Pfd. *Resin. Burgund.* und je nach dem Alter des angewendeten Bleipflasters mit 2—3 Unzen *Cera flava* versetztes, welches letztere mir um so angemessener erscheint, da dasselbe, der Blutwärme mehr widerstehend, dem Heftpflaster eine geeignetere Consistenz unterhält. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes für die praktische Chirurgie bringe ich denselben hier zur Sprache mit dem Wunsche, dass auch Andere ihre Erfahrungen darüber mittheilen möchten.

---

## Ueber die Darstellung der officinellen Blausäure;

von

Dr. Mohr.

---

Im Februarhefte dies. Archivs hat Herr Dr. Herzog meine Kritik der Darstellung der Blausäure nach der 6. Auflage der preussischen Pharmakopöe einer experimentellen Revision unterworfen, und ist zu Resultaten gelangt, welche von den meinigen wesentlich abweichen. Diese Art der Besprechung ist für die Ermittlung der Wahrheit wahrhaft förderlich und ich bin dem verehrten Verfasser für die dafür unternommene Mühe meinen persönlichen Dank um so mehr schuldig, als mit Ausnahme des vorliegenden Gegenstandes, alle meine Vorschläge, Verbesserungen und Angaben durch denselben bestätigt worden sind. Bloss um die Ursache der Verschiedenheit unserer Resultate zu ermitteln, gleichgültig wer Recht behalten würde, habe ich diesen Gegenstand einer neuen Untersuchung unterzogen. Denn was könnte es nützen, wenn man ein falsches Factum durch künstliche Belege stützen wollte. Die Wahrheit würde zuletzt doch an den Tag kommen, und man würde eine um so ungünstigere Stellung haben, je länger man dagegen gekämpft hätte.

Zunächst stellte ich ein reines Blutlangensalz durch Umkrystallisiren dar. Es enthielt keine Spur von schwefelsauren Salzen mehr.

Nun wurde die einfache Portion der Pharmakopöe in Arbeit genommen, und die Destillation aus einem Glase, welches in siedendes Wasser eingetaucht war, mit der Spirituslampe vorgenommen. Die Abkühlung war sehr vollständig durch einen Götting'schen Kühler bewirkt. Man roch keine Blausäure im Laboratorium, noch in der Nähe des Apparates. Nachdem 5 Unzen übergegangen waren, konnte noch 1 Drachme aus dem Wasserbade übergezogen werden, der Rest wurde durch Destillation *ad siccum* mit freiem Feuer vorgenommen.

Von den 5 Unzen = 146,04 Grm. wurden 6,482 Grm. mit Silbersalpeter gefällt und daraus 0,475 Cyansilber erhalten. Diese entsprechen dem 5ten Theile = 0,095 Grm. wasserleerer Blausäure. Wenn 6,482 Grm. 0,095 Grm. Blausäure enthalten, so enthalten 100 Theile 1,465 Blausäure. Die vorliegenden 5 Unzen Blausäure enthielten also nur 1,465 Proc. Früher hatte ich 1,456 Proc. gefunden, welches sehr nahe mit dem neuen Resultate übereinstimmt. Ich bemerke, dass ich das Cyansilber auf einer warmen Eisenplatte auf einem Teller liegend austrocknete, wobei die Temperatur über den Siedepunct des Wassers kam. Ich beabsichtige nicht, Herrn Dr. Herzog vorzuwerfen, dass sein Cyansilber nicht ganz trocken gewesen wäre. Allein da Herr Dr. Herzog im Wasserbade austrocknete, wobei die Substanz niemals vollkommen die Temperatur des siedenden Wassers erreicht, dabei aber das Austrocknen nur ein Verdunsten ist, im Verhältniss als Luftwechsel stattfand, während bei einer Temperatur über 80° R. das Wasser jedenfalls dampfförmig werden muss, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Cyansilber vielleicht noch einen Rückhalt von Wasser hatte.

Nach dem Verhältniss von 1,465 Proc. enthielten die 5 Unzen oder 146,04 Grm. 2,11 Grm. wasserleere Blausäure (A). Der Nachlauf bis zum Trockenwerden der Masse wog 48,544 Grm. Davon gaben 9,410 Grm. 0,345 trocknes Cyansilber = 0,069 wasserleere Blausäure. Diese Flüssigkeit enthielt also nur  $\frac{0,069 \cdot 100}{9,410} = 0,757$  Proc. Blau-

säure; die ganzen 48,511 Grm. enthielten also 0,367 wasserleere Blausäure (B). Addiren wir A und B, so haben wir im Ganzen 2,477 Grm. wasserleere Blausäure erhalten.

Das Atomgewicht des Blutlaugensalzes ist 211,4. Das Cyankalium würde, wenn es ganz zersetzt würde, 2 Atome Blausäure = 54 geben.

44 Scrupel Blutlaugensalz = 46,97 Grm. würden nach diesem Verhältniss 4,335 Grm. wasserleere Blausäure geben. Wir haben aber nur 2,477 erhalten.  $\frac{2,477}{4,335} = \frac{x}{100}$ , woraus  $x = 57,1$ . Die durch einmalige Destillation erhaltene Blausäure beträgt demnach nur 57,1 Proc. von der aus dem Cyankalium allein zu erzielenden.

40 Grm. Blutlaugensalz wurden mit 5 Grm. Schwefelsäure zweimal zur Trockne destillirt und daraus 88,058 Grm. Destillat erhalten. 9,200 Grm. davon gaben 0,789 Cyansilber = 0,4578 wasserleere Blausäure. Diese Säure enthielt also 4,743 Proc. wasserleere Blausäure, und die ganze Menge von 88,058 Destillat enthielt 4,508 Grm. wasserleere Blausäure.

40 Grm. Blutlaugensalz enthalten aber 2,554 Grm. disponible Blausäure des Cyankaliums. Es sind aber nur 4,508 Grm. erhalten worden, also 59 Proc. von der Blausäure des Cyankaliums. Im vorigen Versuche waren 57,1 Proc. erhalten worden.

Da man diesen Versuchen vorwerfen kann, dass ein kleiner Fehler in dem Gewicht des Cyansilbers durch Berechnung auf eine grosse Menge Destillat multiplicirt wird, so wurden 2 Grm. Blutlaugensalz mit 4 Grm. Schwefelsäure und 20 Grm. Wasser in einem tubulirten Kölbchen der Destillation ausgesetzt, und um die Destillation zu verlängern, durch den Tubulus ein beständiger Strahl Wasserdampf durch das Kölbchen geleitet. Die Destillation dauerte dadurch sehr lange und die Wasserdämpfe, welche die Blausäure überrissen, wurden zugleich in der Silberlösung verdichtet. Es wurden in allem 2,21 Grm. Cyansilber erhalten, welche nach mehrmaligem Einsetzen in den heissen Trockenhofen ihr Gewicht nicht mehr ver-

änderten. Diese Menge entspricht 1,442 Grm. wasserleerer Blausäure. Die 2 Grm. Blutlaugensalz enthalten aber 0,511 Grm. an Blausäure des Cyankaliums. Es sind also hier 86,497 Proc. erhalten worden. So lange man destillirte, trübten die Dämpfe neue Portionen reinen Silbersalzes. Es schien, als liesse sich die Blausäure-Entwicklung durch die Destillation im Dampfstrahle gar nicht zu Ende bringen.

Da sich nun auch dieser Versuch als nicht völlig befriedigend herausgestellt hatte, indem man kurze Zeit lang etwas Blausäure roch, so wurden 3 Grm. Blutlaugensalz mit 2 Grm. Schwefelsäure und der genügenden Menge Wasser in einer kleinen Retorte der Destillation ausgesetzt und eine Lösung von 5 Grm. Silbersalpeter vorgeschlagen. Es setzten sich dicke Flocken von Cyansilber ab. Die Destillation wurde bis zur Trockne getrieben. Nach dem Erkalten wurde wieder Wasser in die Retorte gebracht und zum zweiten Male bis zur Trockne destillirt. Gegen Ende zeigten sich gelbrothe Rämpfe von salpetriger Säure, welche offenbar nur von dem Salpetersäuregehalt der Schwefelsäure herrühren konnten. Die Cyansilberflocken wurden auf ein Doppelfilter genommen, und die abfiltrirte noch silberhaltige Flüssigkeit zur dritten Destillation vorgelegt. Als nun wieder Wasser in die Retorte gebracht war und die Destillation wieder anhub, zeigte sich wieder eine starke Fällung von Cyansilber. Die Destillation wurde wegen der Nacht unterbrochen und am folgenden Tage zur Trockne fortgesetzt. Es zeigten sich noch einige Blausäuredämpfe. Es wurde nun nochmal Wasser zugesetzt und die vierte Destillation eingeleitet, wobei gleich im Anfange wieder reichlich Blausäure überging. So waren also 3 Destillationen bis zur Trockne nicht hinreichend, alle austreibbare Blausäure zu entwickeln, und es schien, als wenn man die Menge der zu gewinnenden Blausäure durch wiederholte Destillation beliebig steigern könne, ohne sie jemals alle zu erhalten.

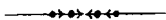
Das Cyansilber der zwei ersten Destillationen wog 3,465 Grm. = 0,693 Grm. wasserleere Blausäure.

3 Grm. Blutlaugensalz konnten vom Cyankalium allein 0,809 Grm. wasserleere Blausäure geben. Die erhaltene ist aber 85,6 Proc. von dieser Menge. Dies stimmt sehr nahe mit dem Resultate des vorhergehenden Versuches.

Die dritte und vierte Destillation gaben noch 0,646 Grm. Cyansilber = 0,4292 Grm. Blausäure. Addiren wir diese Menge zu der vorigen, so haben wir in allem 0,8223 Grm. wasserleere Blausäure erhalten, während wir vom Cyankalium nur 0,809 Grm. hätten erhalten können. Es musste demnach noch ein Theil des Eisencyanürs zersetzt worden sein.

Der Rückstand in der Retorte wurde mit heissem Wasser aufgeweicht und auf ein Filtrum gebracht. Das Filtrat gab mit Blutlaugensalz versetzt einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau. Es war also Eisenoxyd im Filtrat enthalten und folglich ein Theil des blauen Körpers zersetzt worden. Der bläuliche Körper auf dem Filter wog scharf getrocknet 0,835 Grm. Von 3 Grm. Blutlaugensalz erhalten betrug er 24,16 Proc. vom Gewicht des Salzes. Nach L. Gmelin's Handbuch der Chemie, IV, S. 372 unten soll das grüne Sediment 35,3 bis 35,5 Proc. vom Salze betragen, und mit Wasser gewaschen, weder Eisen noch Cyan an dasselbe abgeben. Man sieht, dass dies Verhältniss durch die wiederholten Destillationen verändert wird, dass man statt 35 nur 24 Proc. Sediment erhalten kann, und dass eine bedeutende Menge Eisen in der überschüssigen Schwefelsäure gelöst wird. Die Zersetzung des Blutlaugensalzes durch Schwefelsäure ist demnach eine sehr unsichere und verwickelte Sache. Man kann nicht sagen, der wievielte Theil des Cyankaliums überhaupt und im Ganzen zersetzt wird, indem dies von der Art der Destillation wesentlich abhängt. Jedenfalls geht aus den vorstehenden Versuchen hervor, dass durch eine Destillation aus dem Wasserbade bei weitem nicht  $\frac{2}{3}$  des Cyankaliums zersetzt werden, selbst nicht durch eine einfache Destillation zur Trockne, dass aber durch wiederholte Destillationen zur Trockne immer mehr Blausäure in Freiheit gesetzt wird und selbst ein Theil des

Eisencyanürs der Zersetzung nicht untergeht. Die bisherigen Angaben, dass vom Cyankalium  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{3}{4}$  oder  $\frac{4}{5}$  zersetzt werden, sind demnach zugleich richtig und unrichtig, je nachdem man's anfängt. Die Wiederholung des Versuches der Pharmakopöe hat mir aber auch diesmal keine zweiprocentische Blausäure gegeben.



## Eine Bemerkung über die Auffindung des Arsens in dem Absatz aus Stollenwasser und in der Blau eisenerde;

von

**Dr. G. Reich in Königsberg in Preussen.**

Als Fischer einen Arsengehalt im Stollenwasser von Reichenstein in Schlesien nachgewiesen, eine natürliche Folge des dort in Masse vorkommenden Arsenikeisens, Ramler angab, dass er im Olivin aus dem Meteoreisen von Alacama und in der Pallas'schen Masse Arsen gefunden habe und Walchner Arsen in Eisenerzen und eisenhaltigem Quellwasser entdeckt hatte, suchte man Arsen in ähnlichen Substanzen auf. (*Vergl. dies. Arch. Bd. 52. p. 268.*)

Zunächst fand Walchner in mehreren Arten Meteor-eisen und in dem Pallas'schen Eisen Kupfer und Arsen, so wie auch in dem grösstentheils aus Eisenoxydhydrat bestehenden Quellabsätzen mehrerer Mineralquellen; desgleichen Baur in einem Mineralwasser in der Schweiz, so wie Henry und Chevallier das Wasser einer Quelle Algiers untersuchten und ebenfalls Arsen darin vorfanden. Nach Will's Untersuchungen ist das Arsen in dem Ocker der Mineralwässer als arsenige Säure, neben Antimonoxyd, Zinnoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd, z. B. in dem Wasser von Rippoldsau enthalten, und hat derselbe die Quantität des Arsens, z. B. in der Josephsquelle und in den Quellabsätzen in Wiesbaden, so wie Buchner jun. in dem Ocker der Kissinger Quelle bestimmt. Auch hat Rammelsberg