

Zweite Abtheilung.

Chemie.

Verbesserte Vorschrift zur Darstellung des *acidum phosphoricum ex ossibus depuratum* *Pharmac. Boruss. Ed. V.;*

von

H. Wackenroder.

Niemand wird läugnen, daß die in Deutschland jetzt geltenden Pharmakopöen entschiedene Vorzüge besitzen vor den ältern. Niemand, dem es um ein unparteiisches Urtheil zu thun ist, wird aber auch in Abrede stellen wollen, daß die jetzigen Normalbücher der ausübenden Pharmacie mancherlei Verbesserungen bedürftig sind, Verbesserungen, die nicht nur durch den Fortschritt der Wissenschaft, sondern auch durch die Praxis selbst an die Hand gegeben werden. Wir müssen wünschen, daß bei neuer Redaction der Pharmakopöen sorgfältiger Rücksicht darauf genommen werde, als einige bekannte Beispiele aus neuerer Zeit zeigen. Geschieht dies gewissenhaft, und wird dabei das Interesse des Publikums eben so wohl, als das der Apotheker mit den Anforderungen der strengen Wissenschaft in Einklang gebracht — und man sollte meinen, dieses Ziel sei gar wohl erreichbar —, so werden alle deutschen Pharmakopöen hinsichtlich der chemischen Präparate im Wesentlichen übereinstimmen, mag ihr Geburtsschein von Berlin oder Dresden, von Hannover oder München, von Hamburg oder Cassel u. s. w. ausgestellt sein. Mögen die einzelnen Pharmakopöen auch ihre Landesfarbe tragen, sie werden dennoch eine Nationalfarbe führen, und eher so, als auf andere Weise wird sich die jetzt herrschend gewordene Lieblingsidee einer Universal- oder besser National-Pharmakopöe ihrer Verwirklichung nähern.

Wenn ich zunächst die Preufs. Pharmacopöe im Auge behalte, so geschieht das theils deswegen, weil sie seit Anfang unsers Jahrhunderts die Reformation der Pharmacie repräsentirt, theils weil mich ein speciellcs Interesse an dieselbe als unsere Landespharmacopöe bindet. Eine Verbesserung ihrer Vorschriften, wo sie durch die Erfahrung geboten wird, hat also für uns einen unmittelbaren Werth. Nur von diesem Gesichtspuncte aus wünsche ich Alles beurtheilt zu sehen, was ich von Zeit zu Zeit gegen die Vorschriften der 5. Aufl. der Preufs. Pharmacopöe zur Darstellung der pharmaceutisch-chemischen Präparate vorzubringen mir erlaube.

So jetzt in Betreff des *acidum phosphoricum ex ossibus depuratum*. Ich stimme der Pharmacopöe vollkommen bei, daß sie dieses Präparat nicht wie einige andere Pharmacopöen ganz ausgelassen hat. Denn offenbar kann diese Säure die reine Phosphorsäure in den meisten Fällen ihrer medicinischen Anwendung vollkommen vertreten, obwohl durchaus nicht das *depuratum* mit dem *purum*, wie man öfters wahrnimmt, identificirt werden darf und soll. Aber die Vorschrift der Pharmacopöe ist ungenügend, sowohl weil sie ein nicht gehörig reines, sondern auch ein mehr als erforderlich kostspieliges Präparat liefert. Die neue Sächs. Pharmacopöe giebt eine modificirte Vorschrift, die aber ein eben so wenig befriedigendes Resultat gewährt, insbesondere eine so stark eisenhaltige Phosphorsäure liefert, daß das Präparat ganz untauglich für medicinische Zwecke erscheint. Gerade durch diesen bei Apothekenrevisionen zuerst bemerkten Umstand wurde ich veranlaßt, manche Versuche über das *acidum phosphoric. ex ossib. dep.* anzustellen und in unserm Laboratorio anstellen zu lassen, da es anfänglich schien, als sei eine directe Verunreinigung der Säure mit Eisen vorgefallen in den Fabriken, aus welchen das Präparat bezogen worden.

Die Zersetzung der gebrannten Knochen mit Schwefelsäure kann nur darauf abzielen, den größten Theil der Phosphorsäure in Freiheit zu setzen. Eine vollstän-

dige Zersetzung würde eine Verunreinigung der Phosphorsäure mit Schwefelsäure veranlassen. Ausserdem wird aber auch durch eine zu grosse Menge der letztern auch viel mehr phosphorsaures Eisenoxyd aus den Knochen aufgenommen, als sonst der Fall ist. Uebri- gens, obwohl nicht zu bezweifeln ist, dass die gebrannten Knochen nicht immer von ganz gleicher Beschaffen- heit sind, sowohl hinsichtlich ihrer Reinheit, als auch ihres Gehalts an Kohlensäure, kann man sie doch für unsere Zwecke als ziemlich gleichbleibend betrachten.

Nach der Preuss. Pharmakopöe sollen 200 Grm. *cornu cervi ustum album subtilissime pulveratum* mit 120 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 1200 Grm. Wasser zersetzt werden. Die Sächs. Pharmakopöe schreibt dagegen auf dieselbe Menge gebrannter Knochen 200 Grm. Schwefelsäure und 1200 Grm. Wasser vor, ob- gleich in demselben Verhältnisse der Vermehrung der Säure auch die Menge des Wassers hätte vergrößert werden müssen. Behandelt man beide Gemische genau nach der Vorschrift der Pharmakopöen, so erhält man aus dem erstern Gemisch 79 Grm. *acid. phosphoricum ex ossibus depuratum* von 1,137 spec. Gew. bei 17° C., mithin 39½ Proc. der angewendeten Knochen, aus dem letztern Gemisch aber 147 Grm. Phosphorsäure von 1,131 spec. Gew., also 73½ Proc. der gebrannten Knochen. Wenn auch die alkoholische Auflösung der Phosphor- säure so weit abgedampft und so stark erhitzt wird in einer Porcellanschale, bis der Rückstand schwarz er- scheint, was besonders bei der Säure nach der letztern Vorschrift einzutreten pflegt, so behält die wässrige Auf- lösung der Säure immer noch eine mehr oder weniger gelbliche Farbe und einen unangenehmen Geruch. Beide verschwinden aber leicht und vollkommen, wenn man die fertige Phosphorsäure noch mit ein wenig besonders frisch geglühter Holzkohle schüttelt oder digerirt. In- dessen sind beide Säuren nicht einander gleich in ihrer Reinheit oder vielmehr Unreinheit, wie ich weiterhin zeigen will.

Unsere Versuche, welche darauf abzweckten, die möglichst größte Ausbeute neben möglichster Reinheit der Phosphorsäure zu erzielen, haben uns folgendes Verfahren als das geeignetste ergeben. Es werden 200 Grm. feingepulverte oder präparirte, zur Weiße gebrannte Knochen mit 1500 Grm. Wasser in einer Porcellanschale angerührt. Man kann auch gutes *ebur ustum nigrum pulveratum* anwenden, muß aber dann 250 Grm. davon nehmen, weil dasselbe beim Glühen bis zur Weiße $\frac{1}{5}$ an Gewicht zu verlieren pflegt. Die Kohle macht jedoch die Masse sehr voluminös, und nur dann, wenn man die Kohle für sich gewinnen will durch Auskochen mit vielem Wasser und etwas Salzsäure, haben die schwarz gebrannten Knochen den Vorzug. Man fügt alsdann 150 Grm. gehörig starke englische Schwefelsäure, die vorher mit einem Theil des vorgeschriebenen Wassers gemischt werden kann, unter Umrühren hinzu. Hat das Gemisch etwa 12 Stunden lang gestanden, so digerirt man dasselbe etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang und ersetzt das dabei verdampfende Wasser nach dem Augenmaße, gewöhnlich mit 200 Grm. Der ziemlich dünne Brei wird noch warm auf ein Tuch von gebleichtem Leinen gegeben und mit den Händen ausgeprefst. Der erdige Rückstand wird mit 200 Grm. Wasser ausgewaschen. Die trübe Flüssigkeit wiegt nach dem Filtriren 1500 bis 1520 Grm. Da man in der Regel nicht sicher sein kann, ob alle metallischen Verunreinigungen der gemeinen Schwefelsäure vollkommen abgeschieden sind oder werden — denn die Phosphorsäure kann wirklich arsenikhaltig werden nach unserer Erfahrung, — so leitet man durch die Flüssigkeit etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang Schwefelwasserstoffgas. Dampft man dieselbe bis zu 400 Grm. ab, so scheiden sich beim Erkalten etwa nur 2 bis 3 Grm. phosphorsaurer und schwefelsaurer Kalk ab. Es ist daher zweckmäßig, sie ohne Unterbrechung bis zu 160 Grm. abzdampfen, wo sie syrupsdick und nach dem Erkalten breiartig erscheint. Man giebt sie in eine Flasche und fügt die doppelte Menge, also 320 Grm. Weingeist von

84 Proc. hinzu und läßt unter öfterm Umschütteln das Gemenge 24 Stunden lang in der verstopften Flasche stehen. Hierauf colirt man die Flüssigkeit möglichst schnell durch ein leinenes Tuch, wäscht den Rückstand mit 30 Grm. Spiritus ab, und filtrirt nun die weingeistige Lösung der Phosphorsäure durch weißes Papier.

Der ausgepresste Rückstand besteht in anderthalb phosphorsaurem Kalk ($= 4 \text{ Ca O} + 3 \text{ P}_2 \text{ O}_5$) nebst wenig schwefelsaurem Kalk und wenig phosphorsaurer Talkerde. Nach dem Austrocknen wiegt er meistens 45 Grm., doch auch zuweilen weniger, was sowohl von der mehr oder weniger vollständigen Zersetzung der Knochen, als auch von einer abweichenden Mischung des Kalksalzes, bewirkt durch stärkern oder schwächern Spiritus, herrühren kann. Auf die Stärke des Spiritus scheint es nicht so sehr anzukommen, als vielmehr darauf, daß der etwas schwächere Spiritus in größerer Menge angewendet werde. Nimmt man anstatt 320 Grm. Spiritus das dreifache Gewicht desselben, also 480 Grm. Spiritus von 84 Proc., so bringt ein Zusatz von 80 Grm. absolutem Alkohol keine Trübung mehr hervor, obgleich sich noch Salze in Auflösung befinden. Stärkern Alkohol, als den von 84 Proc., kann man nicht füglich anwenden, weil die übersauren phosphorsauren Salze wenig oder auch gar nicht davon zerlegt werden. Wird der durch Spiritus gefällte saure phosphorsaure Kalk mit Wasser und mit kohlensaurem Natron bis zur bleibenden schwach alkalischen Reaction in der Wärme versetzt, so hinterbleibt basischer phosphorsaurer Kalk, und durch Krystallisation erhält man noch 45 bis 50 Grm., also $\frac{1}{4}$ der angewendeten gebrannten Knochen, gutes, von Kalk, Talkerde und auch Schwefelsäure reines phosphorsaures Natron als Nebenproduct. Die Preuß. Pharmacopöe schreibt zwar vor, das *acidum phosphoricum depuratum* zur Darstellung dieses Salzes anzuwenden. Diese Säure ist aber ihres größern Gehalts an phosphorsaurer Talkerde wegen wahrscheinlich weniger tauglich dazu, als gerade das durch Spiritus gefällte saure Kalk-

salz. Auch ist gar kein Grund vorhanden, warum nicht das ungereinigte *ac. phosphoric. ex oss. direct* dazu verwendet werden sollte, zumal die Pharmakopöe *natrum carbonicum crudum* zu nehmen vorschreibt.

Die weingeistige Lösung der Phosphorsäure wiegt 400 Grm., oder wenn man die dreifache Menge Spiritus angewendet hatte, 580 Grm. Man destillirt nun den VWeingeist aus einer gläsernen Retorte ab, was mittelst einer kleinen Oellampe eben so leicht als bequem in ein paar Stunden geschehen kann. Der wiedergewonnene VWeingeist ist gewöhnlich auf 62 Proc. heruntergebracht, aber völlig rein und daher wieder brauchbar. Der Verlust an VWeingeist ist unbedeutend. Die Destillation kann so lange fortgesetzt werden, bis der Rückstand in der Retorte 160 Grm. beträgt. Man gießt ihn dann in eine Porcellanschale und läßt ihn bis zu 36 Grm. eindampfen, wo er syrupartig erscheint und eine bräunliche oder auch wohl schwärzliche Farbe, wegen Zerstörung der Phosphorweinsäure, angenommen hat, auch keinen unangenehmen brenzlichen Geruch mehr verbreitet. Man fügt dann 84 Grm. oder überhaupt so viel Wasser hinzu, daß das Gewicht der Flüssigkeit 120 Grm. beträgt, also 60 Proc. der angewendeten Knochen. Das spec. Gew. der Säure ist alsdann 1,136. Sie ist aber gewöhnlich trübe von etwas ausgeschiedenen phosphorsauren erdigen Salzen und gelblich gefärbt. Nach kurzer Digestion mit geglühter Holzkohle läuft sie aber farblos durchs Filtrum. Sie hat die Eigenthümlichkeit, beim Aufbewahren einen weißen Byssus abzusetzen.

Prüft man diese Säure vergleichend mit der nach den beiden anderen erwähnten Vorschriften dargestellten, so ergibt sich ein nicht unwichtiger Unterschied.

Beim Vermischen der Säuren mit dem vierfachen Volumen Alkohols von 84 Proc. entstehen starke Trübungen, jedoch am wenigsten in der nach der Sächs. Vorschrift bereiteten.

Chlorbaryum bringt in der letztern einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor, wäh-

rend die beiden anderen Säuren fast gar nicht davon getrübt werden.

Oxalsures Kali, im Ueberschuß hinzugefügt, trübt wohl die beiden letztern Säuren ziemlich stark, die Sächs. Säure aber äußerst wenig.

Ueberschüssig hinzugefügtes Ammoniak bringt in allen drei Säuren einen fast gleich starken Niederschlag hervor, welcher beim Stehen krystallinisch wird, jedoch der aus der Sächs. Säure am wenigsten.

Schwefelwasserstoffsures Ammoniak bis zum Vorwalten hinzugesetzt, giebt mit der letztern Säure einen starken, graugrünen bis grünlichschwarzen Niederschlag; mit den andern beiden Säuren aber nur einen grünlichgrauen. Offenbar enthält die nach der Sächs. Vorschrift bereitete Säure eine beträchtliche, in medicinischer Hinsicht gewiß nicht zu vernachlässigende Menge von *phosphorsaurem Eisenoxyd*. Und ob die darin befindliche *Schwefelsäure* an Talkerde gebunden, oder nicht auch in freiem Zustande vorhanden sei, läßt sich nicht mit Gewißheit sagen.

Beim Kochen der verdünnten Säuren mit essigsau-rem Natron geben sie weiße Niederschläge von phosphorsaurem Eisenoxyd. Der Niederschlag aus der Sächs. Säure wird auf dem Filtrum sogleich schwärzlichgrün, wenn man schwefelwasserstoffsures Ammoniak darauf gießt. Die beiden anderen Niederschläge sind geringer und färben sich, auf gleiche Weise behandelt, nur schwach grünlich. — In den abfiltrirten Flüssigkeiten findet sich die phosphorsaure Talkerde.

Die Säuren enthalten übrigens keine andere fremde Substanzen, ausgenommen wahrscheinlich eine kleine Menge von phosphorsaurem Natron aus der Knochenasche.

Aus diesem Allen folgt, daß meine Vorschrift die größtmögliche Menge der verhältnißmäßig reinsten Säure liefert. Sie kann aber sehr leicht zu einem solchen Grad der Reinheit gebracht werden, daß sie kaum dem *acidum phosphoricum purum* nachsteht. Man braucht

die 120 Grm. Säure nur bis zur Syrupscosistenz in einer Abdampfschale zu verdampfen und abermals mit 240 Grm. Alkohol von 84 Proc. zu schütteln und überhaupt wie bei der ersten Reinigung zu verfahren. Man erhält alsdann ungefähr 115 Grm. Säure von vorschriftsmässiger Stärke, die nur Spuren von Talkerde und Eisenoxyd, und meistens keine Spur von Kalk und Schwefelsäure enthält. Einen stärkern Alkohol als 84procentigen kann man auch hier nicht anwenden, weil die syrupartige Säure sich so gut wie gar nicht darin auflöst. Wiederholt man diese Depuration mit der nach der Sächs. Vorschrift bereiteten Säure, so dürfte auch sie ganz rein ausfallen. Und dann würde gerade diese Vorschrift die vortheilhafteste sein.

Also ist klar, welche Verbesserung die Vorschrift der Preuss. Pharmacopöe zu wünschen übrig läßt.

Ueber das *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum* der Preuss. Pharmacopöe;

von

Georg Krug und Karl Vahle.

Ueber die Zusammensetzung keines officinellen Präparates sind vielleicht so viele verschiedene Ansichten aufgestellt worden, als über die des *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum*, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in den verschiedenen pharmaceutischen Lehrbüchern über diesen Artikel nachliest.

Ebenso glaubte man früher auch, daß der Niederschlag, welcher durch Behandlung einer Sublimatauflösung mit Aetzammoniakflüssigkeit gebildet wird, identisch sei mit demjenigen, welchen das Aufeinanderwirken der Auflösungen des Sublimats, Salmiaks und des kohlens. Natrons erzeugt.

Dieses ist jedoch durch neuere Untersuchungen des Hrn. Dr. Geiseler als Irrthum dargethan worden.

Wir wenden uns nun nach dieser Vorbemerkung