I. Cyan und cyanhaltige Präparate.

1) Cyan. Blaustoff.

Cyanogenium.

NC_2 oder Cy = 26,18.

Das Cyan ist nur in Verbindung mit Wasserstoff officinell, als Blausäure. S. 89, Bd. II. ist seiner bereits gedacht worden und es mag hier zur Ergänzung des dort Angeführten nur noch bemerkt werden, dass es in seinem isolirten Zustande ein farbloses Gas von 1,806 spec. Gew. bildet, welches bei einem Drucke von 3 bis 4 Atmosphären tropfbarflüssig wird und in diesem Zustande als eine farblose, höchst flüchtige Flüssigkeit von 0,9 sp. Gew. erscheint. Es besitzt einen eigenthümlichen, stechenden, der Blausäure ähnlichen Geruch, brennt beim Zutritt der Luft mit violetter Flamme und wirkt giftig, Wasser absorbirt gegen das $4\frac{1}{2}$fache seines Volumens, Weingeist jedoch mehr. Beide Lösungen, besonders aber die wässrige, werden leicht zersetzt. Es bildet sich Blausäure, Kohlensäure, Ammoniak und eine braune Substanz.

Bei seiner Abscheidung aus Cyansilber, oder Cyanquecksilber hinterbleibt ein schwarzbraunes Pulver, das in seiner Constitution mit dem gasförmigen Cyan übereinstimmt, und Paracyan genannt wird. Gebildet wird das Cyan bei der Verkohlung thierischer Körper mit basischen Metalloxyden. Es werden dabei Cyanmetalle gebildet, die durch Behandlung mit Säuren Blausäure entwickeln.

2) Blausäure, Hydrocyansäure. Cyanwasserstoffsäure.

Acidum borussicum s. hydrocyanicum.

NC_2H oder CyH = 27,18.

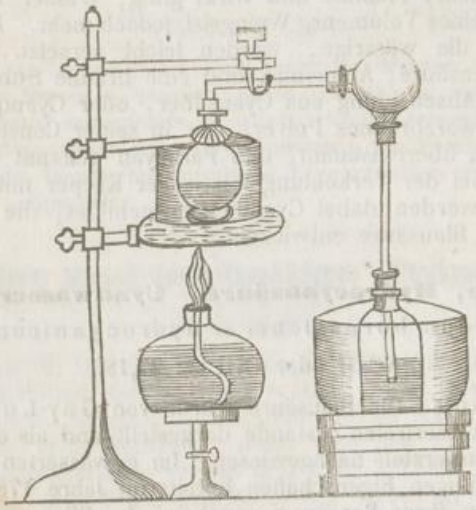
Darstellung. Die Blausäure wurde von Gay-Lussac im Jahre 1818 zuerst im wasserfreien Zustande dargestellt und als eine Verbindung von Cyan und Wasserstoff nachgewiesen. Im gewässerten Zustande hatte Scheele ihre giftigen Eigenschaften bereits im Jahre 1782 erkannt und eine Vorschrift zu ihrer Bereitung gegeben. Im Pflanzenreiche wird sie in den zu den Gattungen Prunus und Amygdalus gehörigen Pflanzen angetroffen und kann daraus durch Destillation mit Wasser in Verbindung mit einem ätherischen Oele abgeschieden werden. S. Bd. II. S. 191. 192 und 212.

In der Arzneikunde wird die Blausäure stark mit Wasser verdünnt angewendet, und es ist wegen ihrer höchst giftigen Eigenschaften unerlässlich, dass sie nicht allein mit Sorgfalt bereitet, aufbewahrt und dispensirt wird, sondern dass man sich vor ihrer Anwendung auch von ihrem Gehalte an wasserfreier Blausäure vergewissert. — Unter den vielen Vorschriften, die zu ihrer Darstellung gegeben worden sind, habe ich besonders die von Duflos, Wackenroder und Wittstein empfohlnen bewährt gefunden. Ich selbst wende folgendes Verfahren an.

Ein Atom = 211 Gran Kaliumeisencyanür wird fein zerrieben in einem kleinen Probirkolben von 6 Unzen Rauminhalt mit einer erkalteten

Mischung aus 4 At. = 196 Gran Vitriolsäure und 380 Gran Wasser übergossen und durch sanftes Bewegen des Glases vermischt. Das Glas wird hierauf mit einem Korke versehen, der eine rechtwinklich gebogene Glasröhre in ein tubulirtes Kölbchen von 1 ½ bis 2 Unzen Rauminhalt führt, dessen nach unten gekehrter Tubulus eine senkrechte 12 Zoll lange Glasröhre in einem Korke aufgenommen, die mit ihrem unteren Ende in ein Medicinglas taucht, welches zwei Unzen destillirtes Wasser enthält und in einer Schale mit kaltem Wasser steht.

Das Kölbchen wird nun in ein Blechgefäss mit einer Chlorcalciumlösung gestellt, deren Siedpunct + 118° C. beträgt und zwar so weit, dass die Chlorcalciumlösung bis zum Halse des Kölbchens reicht. Damit letzteres feststehe, wird es auf ein Leinwandbäuschchen gesetzt und durch den Arm eines Stativs gehalten. Ist der Apparat, der aus beistehendem Holzschnitt ersichtlich ist, so vorgerichtet, so schreitet man zur Destillation.



Die Chlorcalciumlösung wird durch eine untergestellte Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt, und darin forterhalten. Das verdampfende Wasser derselben wird von Zeit zu Zeit ergänzt, so dass ihr Siedpunct immer zwischen + 115 und + 118° C. oscillirt und die Destillation solange fortgesetzt, bis kein Aufblähen der Masse im Kölbchen mehr wahrgenommen wird, nur noch sparsam Tropfen fallen und die zwei Unzen Wasser im vorgelegten Glase sich bis auf etwa zwei Unzen, fünf Drachmen vermehrt haben. Man erleichtert sich das Wiegen, wenn man in das leere tarirte Glas 2 Unzen 5 Drachmen Wasser wiegt, den Wasserstand äusserlich durch einen Feilstrich am Glase bezeichnet, und dann soviel davon wieder abgiesst, dass gerade nur 2 Unzen zurückbleiben.

Die Glasröhre, welche aus dem Tubulus des mittleren Kölbchens in das untergestellte Glas reicht, läuft locker durch einen durchbohrten Kork, womit das letztere verschlossen ist, so dass kein luftdichter Ver-

schluss stattfindet und das Glas beliebig gehoben und gesenkt werden kann, um die Röhre mehr oder weniger tief ins Wasser einsenken zu können, was man durch unter die Schale gelegte Holzklötzchen bewirkt.

Anfangs reicht die Röhre bis nahe zum Boden des Glases, gegen Ende der Destillation, und wenn das Wasser in die Röhre aufsteigt, darf sie nur die Oberfläche des Wassers berühren, damit dieses nicht in grösserer Menge in das Kölbchen trete, das überhaupt nur als Sicherheitskölbchen angebracht ist.

Wenn die Destillation beendigt ist, wird das Destillat abgenommen, das Glas mit einem gut schliessenden Stöpsel versehen, umgeschüttelt und auf seinen Gehalt an wasserfreier Blausäure geprüft. Zu diesem Behufe werden 100 Gran davon abgewogen, mit 400 Gran destillirtem Wasser vermischt und solange tropfenweis mit einer Lösung von Lapis infernalis unter Umschütteln versetzt, bis dadurch keine Trübung mehr bewirkt wird. Der Niederschlag des gebildeten Cyansilbers wird wiederholt mit Wasser ausgewaschen, sodann auf einem Filter gesammelt, im Wasserbade scharf ausgetrocknet und gewogen. 134,5 Gran im Wasserbade scharf ausgetrocknetes Cyansilber enthalten 26,2 Gran Cyan und 108,3 Gran Silber und entsprechen 27,2 Gran wasserfreier Blausäure. Durch ein einfaches Proportionsexempel lässt sich aus dem durch den Versuch erhaltenen Cyansilber der Gehalt an Blausäure in der Flüssigkeit berechnen.

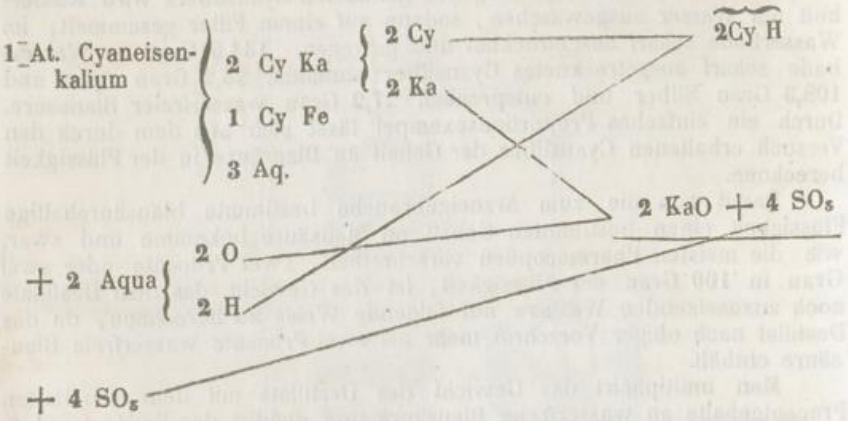
Damit nun die zum Arzneigebrauche bestimmte blausäurehaltige Flüssigkeit einen bestimmten Gehalt an Blausäure bekomme und zwar, wie die meisten Pharmacopöen vorschreiben, zwei Procente oder zwei Gran in 100 Gran der Flüssigkeit, ist das Gewicht das dem Destillate noch zuzusetzenden Wassers auf folgende Weise zu berechnen, da das Destillat nach obiger Vorschrift mehr als zwei Procente wasserfreie Blausäure enthält.

Man multiplicirt das Gewicht des Destillats mit dem ermittelten Procentgehalte an wasserfreier Blausäure und dividirt das Product mit 2, wodurch man das Gewicht bekömmt, bis zu welchem das Destillat noch mit Wasser zu verdünnen ist.

Hat z. B. das Destillat bei der Prüfung mit salpetersaurem Silber einen Gehalt von $2\frac{1}{4}$ Procent an wasserfreier Blausäure ergeben und das Gewicht der ganzen Flüssigkeit beträgt etwa 2 Unzen 5 Drachmen 15 Gran, so verwandelt man dasselbe in Grane, bekömmt im vorliegenden Falle 1275 Gran, multiplicirt dieselben mit $2\frac{1}{4}$ und dividirt das Product mit 2, wodurch man 1434,3 Gran erhält. Hieraus ergibt sich, dass man die 1275 Gran der Flüssigkeit noch mit 159,3 Gran Wasser zu verdünnen hat, um eine Blausäure zu bekommen, die 2 Procent wasserfreie Blausäure enthält.

Es ist bekannt, dass man bei der Destillation des Cyaneisenkaliums niemals die ganze Menge der Blausäure bekömmt, die der Berechnung zufolge erhalten werden müsste, sondern nur $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ derselben. Ein Atom Cyaneisenkalium = 211,2 Gran enthält 2 At. Cyankalium, 1 At. Cyaneisen und 3 At. Wasser. Es ist bekannt, dass bei der Behandlung mit Schwefelsäure das Cyaneisen unzersetzt bleibt, wohl aber die beiden Atome Cyankalium zerlegt werden, so dass eigentlich 54,36 Gran was-

serfreie Blausäure im Destillate gewonnen werden müssten. Statt dieser Gewichtsmenge werden aber auch nach meinen Erfahrungen nur $37\frac{1}{2}$ bis $38\frac{1}{2}$ Gran erhalten. Ich habe die Destillation mit Schwefelsäure, mit Phosphorsäure und mit Weinsäure ausgeführt; ich habe von den genannten Säuren so viel angewendet, dass mit dem Kali saure und neutrale Salze gebildet wurden, jedoch stets die gleiche Ausbeute an Blausäure erhalten und im Rückstande ausser dem hinterbliebenen Cyaneisen keine Cyanverbindung mehr gefunden. Es wird folglich ein Theil des Cyans aus dem zerlegten Cyankalium in andere Producte, vielleicht in Kohlensäure, Ammoniak, Ameisensäure etc. verwandelt. Ginge die Zersetzung regelrecht wie andere von Statten und könnten alle Producte unzersetzt gesammelt werden, so liesse sich der Process durch nachstehendes Schema versinnlichen.



Obgleich 2 At. Schwefelsäure hinreichend sind, die beiden Atome Cyankalium im Blutlaugensalze vollständig zu zersetzen, so ist es doch vortheilhafter, 4 At. Schwefelsäure anzuwenden. Es wird dadurch das leichtlöslichere saure schwefelsaure Kali gebildet, wodurch die Destillation ruhiger, ohne Aufspritzen der Masse von Statten geht, was bei Anwendung von 2 At. Schwefelsäure, wobei neutrales schwefelsaures Kali entsteht, nicht der Fall ist.

Eigenschaften. Die wasserfreie Blausäure bildet eine höchst flüchtige, farblose und giftige Flüssigkeit, die schon bei + 26,5° C. siedet, bei 0° C. zu einer krystallinischen Masse erstarrt, bei + 18° C. ein spec. Gew. von 0,696 besitzt und sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Weingeist vermischen lässt. Sie wird leicht, besonders am Lichte zersetzt, und muss in kleinen schwarzen Gläsern an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Letzteres gilt auch für die mit Wasser verdünnte, doch wird ihre Zersetzung gehemmt, wenn sie Spuren von Schwefelsäure oder Ameisensäure enthält. Die nach der obigen Vorschrift bereitete ist vollkommen frei von Schwefelsäure, ich muss aber vermuthen, dass sie etwas Ameisensäure enthält, da sie längere Zeit dem Tageslichte und di-

rectem Sonnenlichte ausgesetzt, keine Veränderung erlitt. Dass sie in ihrem in Weingeist gelösten Zustande vom Sonnenlichte nicht verändert wird, habe ich schon im Jahre 1821 wahrgenommen und in Tromsdorff's Journal bekannt gemacht.

Prüfung. Die Gegenwart der Blausäure gibt sich schon durch ihren bittermandelähnlichen Geruch zu erkennen. Versetzt man gewässerte Blausäure mit Kalilösung, schüttelt um, fügt sodann eine Eisenchloridlösung hinzu und endlich Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, so bekömmt man, wenn wenig Blausäure vorhanden war, eine blaue Flüssigkeit, die nach einiger Ruhe einen blauen Niederschlag absetzt und sich klärt, wenn aber viel Blausäure da war, sogleich ein blaues Präcipitat von Eisencyanid bildet. Zur quantitativen Bestimmung derselben gebührt vor allen hiezu empfohlnen Substanzen dem salpetersauren Silber der Vorzug, und es ist damit zu verfahren, wie bereits oben und schon B. III, S. 38 und 154 angeführt worden ist.

3. Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser.

Aqua Amygdalarum amararum. Aqua Lauro-cerasi.

Darstellung. Wenn man bittere Mandeln oder frische Kirschlorbeerblätter mit Wasser einer Destillation unterwirft, so bekömmt man ein Destillat, das ein blausäurehaltiges flüchtiges Oel, das Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl enthält. Je nach dem Verhältniss der angewandten Mandeln zum Wasser ist das ganze Oelquantum im Destillate entweder gelöst, oder es hat sich zum Theil in der Vorlage am Boden unter dem Wasser abgesondert, da es specifisch schwerer als Wasser ist.

In den bittern Mandeln, wie in den Kirschlorbeerblättern ist ein eigenthümlicher Körper, Amygdalin genannt, enthalten, der unter gewissen Bedingungen in Blausäure, Bittermandelöl und eine besondere organische Verbindung, die fernerweit in Ameisensäure, Kohlensäure, Wasser etc. zerlegt werden kann, zerfällt. Dies ist insbesondere der Fall, wenn das Amygdalin mit einem andern ebenfalls in den bittern, wie in den süssen Mandeln vorhandenen Körper, Emulsin genannt, und einer gehörigen Quantität Wasser zusammengebracht wird. Wird eine solche Mischung sodann der Destillation unterworfen, so destillirt die Blausäure mit dem flüchtigen Oele verbunden über. S. Bd. II, S. 212. Sollen die genannten blausäurehaltigen Wasser zum Arzneigebrauch dargestellt werden, so ist zunächst das in der Landespharmacopöe vorgeschriebene Verhältniss von Mandeln oder Kirschlorbeerblättern und Wasser zu befolgen, was aber sonst die Darstellung anbelangt, Folgendes zu beobachten.

Die bittern Mandeln werden zerkleinert und sodann das fette Oel durch kaltes Auspressen gesondert. Die ausgepressten Kuchen werden wieder in ein gleichförmiges Pulver verwandelt, mit der vorgeschriebenen Menge Wassers übergossen und unter bisweiligem Umrühren 24 Stunden lang in einem bedeckten Gefässe, oder sogleich in dem Destillirapparate macerirt. Hier erfolgt die Zersetzung des Amygdalins durch das Emulsin und nun erst wird die Destillation im Beindorf'schen oder in einem

andern Apparate durch eingeleitete Wasserdämpfe oder auch in einem gewöhnlichen Destillirapparate vollzogen.

Eigenschaften. Beide Wasser besitzen den eigenthümlichen Geruch der Blausäure. Das Bittermandelwasser erscheint gewöhnlich etwas opalisirend und enthält mehr Blausäure als das Kirschlorbeerwasser, so dass auf keinen Fall das eine dem andern substituirt werden darf. Auch bei diesen Wassern ist es nothwendig, ihren Gehalt an wasserfreier Blausäure genau zu kennen, den man wie bei der reinen Blausäure durch salpetersaures Silberoxyd, jedoch mit dem Unterschiede bestimmt, dass man die genannten Wasser zuerst mit Ammoniakflüssigkeit und dann erst mit salpetersaurem Silber versetzt, oder besser, dass man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit anwendet und nach erfolgter Präcipitation zur Abstumpfung des Ammoniaks etwas Salpetersäure hinzufügt. Der Niederschlag ist Cyansilber, das nun auf wasserfreie Blausäure berechnet wird. 134,5 Gran im Wasserbade vollkommen ausgetrocknetes Cyansilber entsprechen 27,2 Gran wasserfreier Blausäure.