

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA FARMACIJO

TINA BEDIČ

**PREVOD IN KRITIČNO OVREDNOTENJE
FARMACEVTSKO-KEMIJSKEGA DELA EHRMANNOVEGA UČBENIKA
IZ LETA 1834 S POMOČJO HAGERJEVE PODATKOVNE ZBIRKE**

DIPLOMSKA NALOGA
UNIVERZITETNI ŠTUDIJ FARMACIJE

Ljubljana, 2012

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA FARMACIJO

TINA BEDIČ

**PREVOD IN KRITIČNO OVREDNOTENJE
FARMACEVTSKO-KEMIJSKEGA DELA EHRMANNOVEGA UČBENIKA
IZ LETA 1834 S POMOČJO HAGERJEVE PODATKOVNE ZBIRKE**

TRANSLATION AND CRITICAL ASSESSMENT OF THE
PHARMACEUTIC-CHEMICAL PART OF EHRMANN'S TEXTBOOK
FROM THE YEAR 1834 WITH THE HELP OF HAGER DATABASE

Ljubljana, 2012

Diplomsko delo sem opravljala na Fakulteti za farmacijo pod mentorstvom izr. prof. dr. Aleša Obreze, mag. farm. in somentorstvom doc. dr. Damjana Janeša, mag. farm.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju izr. prof. dr. Alešu Obrezi in somentorju doc. dr. Damjanu Janešu za strokovno pomoč, potrpežljivost in usmerjanje pri izdelavi diplomske naloge.

Iskrena zahvala za vsestransko podporo gre tudi mojih staršem, sestri, vsem bližnjim in prijateljem, ki so bili ves čas študija ob meni, me spodbujali in verjeli vame.

IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko delo samostojno izdelala pod vodstvom mentorja izr. prof. dr. Aleša Obreze, mag. farm. in somentorja doc. dr. Damjana Janeša, mag. farm.

Tina Bedič

Ljubljana, oktober 2012

Predsednik diplomske komisije: prof. dr. Aleš Krbavčič, mag. farm.

Član diplomske komisije: asist. dr. Jurij Trontelj, mag. farm.

VSEBINA

POVZETEK	5
ABSTRACT	5
SEZNAM OKRAJŠAV	7
UVOD	8
O Ehrmannu in njegovem učbeniku.....	8
O Hagerjevi podatkovni zbirki	8
O Lipiču in njegovi knjigi Bolezni Ljubljančanov	9
NAMEN DELA	10
METODE DELA	11
REZULTATI IN RAZPRAVA	11
1. Voda	12
2. Klor.....	13
3. Oksidacijske stopnje klora	14
4. Jod	14
5. Fosfor.....	14
6. Žveplo	15
7. Vodikov cianid	16
8. Tiocianska kislina.....	16
9. Antimon	16
10. Antimonov(V) sulfid (Kermes).....	17
11. Srebro.....	17
12. Živo srebro	18
13. Živosrebrov cianid.....	19
14. Železo	19
15. Bizmut.....	20
16. Svinec	20
17. Cink	21
18. Cinkov klorid	22
19. Mangan	22
20. Kalcij	23
21. Kalij	23
Rastlinske kisline	24
1. Benzojska kislina.....	24
2. Galna kislina in tanini (čreslovine)	24
3. Amonijev oksalat.....	25
4. Vinska kislina.....	26
Rastlinski alkaloidi in podobne snovi	26
1. Atropin.....	26
2. Kinin	28
3. Morfin in ostale snovi opija	28
Druge snovi iz rastlinskega sveta.....	29
1. Akonitin	29
2. Aloin	30
3. Amigdalín	30
4. Kinidin	31
5. Kolhicin	31
6. Daturin	31
7. Fraksinín	32

8. Hiosciamin	32
9. Jalapin	32
10. Imperatorin	33
11. Santonicin (santonin, op.p.)	33
12. Solanin	33
Indiferentne spojine / neopredeljene spojine	34
1. Gumi	34
2. Vosek	34
3. Mravljična kislina	35
Razgradni produkti destilacije organskih snovi	35
Nabor zdravil, s katerimi je v 19. stoletju razpolagal Lipič	36
SKLEP	51
LITERATURA	52
DODATEK	56
Prevod farmacevtsko-kemijskega dela Ehrmannovega učbenika	56

POVZETEK

Diplomska naloga predstavlja primerjavo in kritično ovrednotenje farmacevtsko-kemijskega dela Ehrmannovega učbenika iz leta 1834. Pri kritični oceni materije medicine prve polovice 19. stoletja smo si pomagali s sodobno Hagerjevo podatkovno zbirko. Drugi del učbenika je preveden v dodatku diplomskega dela. Znanje, ki so ga imeli takrat na področju centralne Evrope smo primerjali z znanjem na slovenskem področju, kjer je v tistem času deloval ljubljanski mestni zdravnik dr. Lipič.

V diplomski nalogi smo se omejili na drugi del učbenika, ki je farmacevtsko-kemijske narave, medtem ko prvi del obsega farmakognozijo. Ehrmann opisuje najnovejša spoznanja glede sintez anorganskih in organskih spojin, rastlinskih alkaloidov, živalskih snovi, drugih neopredeljenih spojin in razgradnih produktov destilacije organskih snovi v prvi polovici 19. stoletja, opiše tudi postopke za dokazovanje nečistot ali ponarejanje snovi. Pri tem se opira na različne vire, iz katerih črpa snov, kar bralcu omogoča vpogled v druga dela, ki so bila takrat na voljo. Avtor se dobro zaveda pomena pravilne izbire topil, vpliva temperature na kemijske reakcije, zanima ga kemijska sestava spojin in drog. Ugotovili smo, da se večina omenjenih snovi v farmaciji uporablja še danes, nekatere spojine so našle svoje mesto na drugih področjih izven farmacije, nekaj pa je tudi takih, ki se danes več ne uporabljajo iz različnih razlogov. Ker avtor v svojih zapisih le redko omeni samo uporabo izoliranih snovi, smo to težje primerjali z današnjo uporabo, kjer nam je bila v pomoč Hagerjeva podatkovna zbirka.

Ob primerjavi Ehrmanna in Lipiča ugotovimo, da je slednji s svojo terapijo, ki je bila kombinacija humoralne teorije (avtor govori o misteriju življenja, vitalnih sokovih, meteoroloških vplivih) in novoveških vplivov, do neke mere dohajal znanje, ki so ga imeli v osrednji Evropi, uporabljal je tudi stetoskop, opravljal je obdukcije. Pri svojem zdravljenju pacientov je v prvi vrsti predpisoval zdravila naravnega izvora, le redko je uporabljal uvožene droge.

ABSTRACT

The diploma focuses on the comparison and critical assessment of the pharmaceutical-chemical knowledge that is given by professor Ehrmann in his work from the year 1834. Hager's contemporary collection was used to help to critically assess the *Materia Medica* from the 19th century. The second part of his book was translated in the appendix of the diploma. Moreover, we compared the 19th century knowledge of the Central Europe with

the one in Slovenia, where Viljem Lipič, a contemporary city doctor from Ljubljana, was working.

The diploma is limited to the second or pharmaceutical-chemical part, while the first part of Ehrmann's book deals with pharmacognosy. Ehrmann described all the newest discoveries in pharmacy from the first half of the 19th century, including synthesis of organic and inorganic substances, vegetal alkaloids, animal origin substances, other indeterminate compounds and decomposition products formed during distillation of organic material and procedures of proving impurity or falsification of substances. His research is based on various sources from which he gained the required knowledge. This gives the reader also the opportunity to become familiar with the works of Ehrmann's contemporaries. The author is well aware of the importance of the correctly chosen solvents and temperature influence on chemical reactions; furthermore, he is interested in the chemical composition of compounds and drugs. We came to the conclusion that most of the mentioned substances have kept their role in pharmacy till the present day. Some of them are used in other fields apart from pharmacy and some of them are no longer in use for various reasons. Due to the author's rare descriptions of the use of isolated substances in his time, we had difficulties comparing it to their present-day use. However, we acquired the necessary data from Hager's database.

After comparing Lipič to Ehrmann, we can confirm that Lipič's approach to therapy, which is a combination of the humoral theory (the author writes about the mystery of life, vital fluids, weather influences and the influences of the modern era) and influences from the modern era, kept up with the knowledge of Central Europe to some extent. Doctor Lipič was using a stethoscope and performed autopsies. In his treatments, he primarily prescribed medicines of natural origin and rarely used imported drugs.

SEZNAM OKRAJŠAV

(α) L°- sučnost	s.c. – subkutano
BP – Britanska farmakopeja	i.m. – intramuskularno
CŽS – centralni živčni sistem	ÖAB – Avstrijska farmakopeja
DAB – Nemška farmakopeja	
DNA – deoksiribonukleinska kislina	Enote:
EB – dodatek k nemški farmakopeji	nm – nanometer
ED ₅₀ – efektivni odmerek	cm – centimeter
EtOH – etanol	m – meter
HAB – Nemška homeopatska farmakopeja	mL – mililiter
Helv – Švicarska farmakopeja	L – liter
HPLC – tekočinska kromatografija visoke ločljivosti	µg – mikrogram
Mr – molekulska masa	g – gram
Ph Austr – Avstrijska farmakopeja	kg – kilogram
Ph Eur – Evropska farmakopeja	h – ura
pKa – konstanta disociacije kisline	ppm – parts per million; en del na milijon delov
Tv – temperatura vrelišča	D – dalton
Tt – temperatura tališča	kD – kilodalton
USP – Ameriška farmakopeja	mm Hg – milimetri živega srebra
UVA/UVB – ultravijolično valovanje	µM – mikromol
i.v. – intravensko	°R – stopinje Réaumur

UVOD

O Ehrmannu in njegovem učbeniku

Martin S. Ehrmann je bil profesor farmacije in blagoznanstva na dunajski univerzi. Leta 1834 je izdal svoje prvo delo *Das Neueste und Wissenwerthe aus dem ganzen Umfange der Pharmazie und ihrer Grundwissenschaften*. (1)

Učbenik je sestavljen iz vsebinskega kazala, ki je na prvi in zadnji strani zvezka, nato mu sledi predgovor. V prvem delu se Ehrmann omeji na farmakognozijo, kjer opiše rastlinske droge, produkte rastlin, produkte vrenja, živalske droge. V diplomskem delu smo se posvetili drugemu delu zvezka, ki obsega farmacevtsko-kemijsko materijo, anorganske in organske spojine, rastlinske alkaloidne, živalske snovi, druge neopredeljene spojine in razgradne produkte destilacije organskih snovi. Vsaka spojina je poimenovana v nemščini, medtem ko droge v prvem delu učbenika poimenuje v latinščini. Velik poudarek je namenjen sintezam, ki jih podrobno opiše, ponekod navede tudi lastnosti spojin, žal pa le redkokdaj tudi samo uporabo spojine. Pri opisih se opira na različne vire, iz katerih črpa snov, kar bralcu omogoča vpogled v druga dela, ki so bila takrat na voljo v srednjeevropskem prostoru. (1)

O Hagerjevi podatkovni zbirki

Priročnik, razširjen predvsem na področju Nemčije, zadnja leta pa cenjen tudi v tujini, je prvič izšel leta 1876. Dve leti kasneje je sledila druga, leta 1883 pa že tretja izdaja omenjenega zvezka. Potreba po prenovi in razširitvi priročnika se je ponovno pojavila v 20. stoletju, zaradi uvedbe številnih novih zdravilnih učinkovin in pomožnih snovi, uvedbe novih analiznih metod in postopkov v farmacevtski tehnologiji. Prof. dr. W. Kern je leta 1967 pripravil četrto izdajo, ki je bila zaradi strahu, da bi dodatni dopolnilni zvezek naredil priročnik nepregleden, razdeljena na sedem delov oziroma zvezkov. Zbirka je vključevala pregled zdravilnih učinkovin in drog, ki so bile vključene v takrat veljavne farmakopeje pa tudi vsa ostala neoficinalna zdravila in pomožne snovi, metode dokazovanja in kvantitativne analize, mehanizme farmakološkega delovanja, podatke o uporabi (odmerjanju, načinu aplikacije) ter farmacevtskih oblikah. Zbirka je vključevala tudi obsoletne zdravilne učinkovine. (2) Leta 1990 je izšel peti Hagerjev ponatis, hkrati pa so že razmišljali o povsem prenovljeni izdaji, ki je sledila leta 1994. Takrat je izšel zadnji zvezek, ki je bil nujno potreben zaradi hitrega razvoja farmacevtske stroke, pojavljanja

novih učinkovin in drog. Leta 1998/99 sta sledila še dva dopolnilna zvezka o učinkovinah in drogah, pripravljena je bila tudi prva elektronska verzija, ki je omogočala lažji pregled novih učinkovin in drog, hkrati pa je olajšala tudi popravke starih monografij. V letih 2002-2008 je bilo kritično pregledanih več kot 350 monografij in dodanih več kot 140 novih monografij.

Fakulteta za farmacijo je ob svoji 50-letnici nabavila celotno Hagerjevo zbirko za knjižnico, ki obsega 5500 monografij učinkovin in 4190 drog, navedenih po abecednem vrstnem redu, vse nove in posodobljene monografije, ki so izšle že v peti izdaji ter 894 prenovljenih zgodovinskih monografij. Vsa besedila obsegajo tudi različne formule, tabele in slike rastlin. (3)

O Lipiču in njegovi knjigi Bolezni Ljubljančanov

Zdravnik Fran Viljem Lipič se je rodil na Slovaškem leta 1799. Po končanem študiju na medicinski fakulteti na Dunaju se je zaposlil kot drugi mestni zdravnik v Ljubljani, takratnem glavnem mestu dežele Kranjske. Leta 1834 je postal predstojnik Interne klinike na univerzi v Padovi. Od leta 1841 dalje je deloval na dunajski katedri za interno medicino, kjer je nadomestil profesorja Franza Xaverja. Umrl je leta 1845 na Dunaju. (4)

Lipičeva dediščina je ohranjena v treh temeljnih delih. *Topografija Ljubljane* obsega zgodovinskomedicinski pogled na Ljubljano v prvi polovici 19. stoletja, hkrati pa je glavni vir za poznavanje takratnega naravoslovja, družboslovja in humanistike. Lipič je bil prvi na današnjem ozemlju Slovenije, ki se je znanstveno ukvarjal s temo alkoholizma in prekomernega popivanja kranjskih bolnikov. Svoje poglede in ugotovitve je zapisal v knjigi *Dipsobiostatika*. Tretje in hkrati najpomembnejše delo *Morbi Lubeanorum (Bolezni Ljubljančanov)* zajema popis vseh bolnikov, ki jih je v svoji zdravniški praksi obravnaval leta 1828. Kot mestnemu zdravniku so mu bili zaupani predvsem socialno ogroženi, mestni reveži in vsi tisti, ki si niso mogli privoščiti plačanega zdravnika. Z zapisovanjem anamnez, kliničnih slik, predpisano terapijo in obdukcijskimi izvidi večine umrlih je želel pomagati predvsem študentom in mlajšim zdravnikom, kar pove tudi sam v uvodni besedi. Besedilo izhaja iz obdobja, ko slovenske strokovne farmacevtske terminologije še ni bilo in je napisano v latinskem jeziku, ki je bil italijanskemu narodu bližji kot nemščina. (4)

Bolezni, s katerimi se je Lipič največkrat srečeval, so bile tetanus, škrlatinka, davica, griža, jetika, vročice, malarije, alkoholizem in tifus. Zaradi slabe higiene so bile pogoste infekcije z evkariontskimi paraziti, prav tako z vodo prenosljive infekcijske bolezni, za kar je bila

kriva neurejena kanalizacija in neurejeno odstranjevanje smeti. Pri razumevanju bolezni se opira na klimo, lastnosti okolja, nagle temperaturne spremembe (te vplivajo predvsem na ljudi s prizadetim srčno-žilnim sistemom in dihali), spremembe zračnega tlaka (te vplivajo na vegetativno živčevje), kraj bivanja, na električne pojave v atmosferi, zaveda pa se tudi socialnih dejavnikov. Njegovi pacienti so največkrat umirali zaradi pljučnega edema, srčnega popuščanja, revmatičnih okvar srčnih zaklopk, zaradi posledic bolezni prebavnega trakta ali okvar srca zaradi zvišanega krvnega tlaka. Njegova zdravila in ukrepi (puščanje krvi in uporaba pijavk) so bili v večini primerov neuspešni. V svojem delu omenja tudi cepljenje proti črnim kozam, ki je bilo na Kranjskem obvezno od leta 1803.

V Ljubljani so v Lipičevem času delovale štiri javne lekarne, vojaška lekarna ter zasebna lekarna v samostanu uršulink in so bile pomembne pri pripravljanju, shranjevanju in izdajanju zdravil. (4)

NAMEN DELA

V okviru diplomske naloge bomo prevedli farmacevtsko-kemijski del Ehrmannovega učbenika iz leta 1834. Vsako poglavje bomo preučili, na kratko povzeli sinteze, omenili avtorje le-teh, izpostavili avtorjeve opombe in predloge za izboljšavo, opisali lastnosti posameznih spojin ter nekaterih drog. Spojine bomo primerjali in kritično ovrednotili s pomočjo sodobne Hagerjeve podatkovne zbirke (HagerROM). V zbirki bomo poiskali monografije spojin in drog, ki so omenjena v Ehrmannovem učbeniku. Za vsako spojino bomo v zbirki poiskali podatek o današnji uporabi v medicini oz. farmaciji. Poskušali bomo ugotoviti, katere spojine so se ohranile v terapiji vse do danes in ali so se indikacije za njihovo uporabo spremenile.

V diplomsko delo bomo vključili tudi knjigo Bolezni Ljubljančanov, v kateri so opisane vremenske in socialne razmere, bolezni, s katerimi se je srečal dr. Lipič v letu 1828 ter zdravila, ki so bila tisti čas na voljo. Tako bomo lahko primerjali farmacevtsko znanje na območju slovenskega prostora z ostalimi nemško govorečimi predeli centralne Evrope. Kot dodatek diplomski nalogi bomo pripravili tudi tabelo zdravil, ki jih je uporabljal dr. Lipič in jih hkrati omenja Ehrmann v svojem delu.

Namen diplomskega dela je olajšati vpogled v zgodovino farmacije in njen razvoj v prvi polovici 19. stoletja. Na podlagi prevoda bomo lahko ovrednotili znanje glede kemijskih sintez, jih primerjali z današnjim pridobivanjem omenjenih snovi ter tako potrdili oziroma

zavrgli takratne ugotovitve. Ugotavljali bomo tudi, ali so se imena opisanih snovi v posameznih poglavjih ohranila vse do danes. V nasprotnem primeru bomo poskušali identificirati spojino glede na v učbeniku podrobno opisane sinteze ter lastnosti in današnje znanje kemije. Skušali bomo ovrednotiti, ali se je obdržal vsaj določen del materije medicine tistega časa in v kakšni obliki.

METODE DELA

Bistvene metode diplomske naloge so bile iskanje, zbiranje, urejanje in obdelava podatkov, pridobljenih iz različnih virov. Temelj je predstavljal Ehrmannov učbenik iz leta 1834, ki ga hranijo na Fakulteti za farmacijo. Farmacevtsko-kemijski del zvezka smo najprej prevedli v slovenščino, nato pa poiskali podatke o izbranih spojinah v podatkovni zbirki HagerROM. Do zbirke smo dostopali iz Fakultete za farmacijo. Izbrana besedila smo prav tako prevedli v slovenski jezik. Zlasti pri prevodu Ehrmannovega dela smo skušali v čim večji meri obdržati avtorjev slog pisanja, zato je morda besedilo na nekaterih mestih slogovno nekoliko tuje. Z vidika jasnosti besedila smo na več mestih Ehrmannove značilne dolge povedi skrajšali in razdelili na več krajših. Za vsako posamezno snov smo napisali primerjavo in kritično ovrednotili znanje, ki so ga imeli v prvi polovici 19. stoletja. Na koncu smo primerjali še zdravila, ki jih dr. Lipič omenja v knjigi Bolezni Ljubljancev s tistimi, ki so omenjene v Ehrmannovem učbeniku farmacije. Na ta način bomo skušali odgovoriti na vprašanje, ali je tudi današnji slovenski prostor v prvi polovici 19. stoletja sledil preostanku Evrope na področju farmacije.

REZULTATI IN RAZPRAVA

V nadaljevanju diplomskega dela podajamo primerjavo in kritično ovrednotenje farmacevtsko-kemijskega dela učbenika *Das Neueste und Wissenwerthe aus dem ganzen Umfange der Pharmazie und ihrer Grundwissenschaften*, ki ga je leta 1834 napisal Martin S. Ehrmann. S sodobno Hagerjevo zbirko smo si pomagali pri primerjavi in današnji uporabi učinkovin. Besedila si sledijo na enak način, kot jih je v svojem učbeniku zapisal Ehrmann. Na začetku diplomskega dela je preglednica okrajšav, ki bralcu omogočajo lažje razumevanje besedila. Treba je opomniti, da Ehrmann v svojem delu uporablja stare merske enote. Kot utežno enoto uporablja gran. En gran ustreza 0,0729

grama. Temperaturo pa podaja v stopinjah Réaumur, pri čemer je temperaura zmrzišča določena pri 0, temperatura vrelišča vode pa pri 80°R. Vrednost v Celzijevih stopinjah dobimo tako, da vrednost v °R pomnožimo z 1,25. (5)

1. Voda

Ehrmann začenja farmacevtsko-kemijski del z najpomembnejšo učinkovino in pomožno snovjo v farmaciji in nasploh – z vodo. Ta je bila že od nekdaj izrednega pomena pri različnih kemijskih reakcijah, ki jih omeni tudi v tem poglavju. Kot enega izmed primerov navede hidrat očetne kisline, ki ga ob raztapljanju v absolutnem etanolu pusti reagirati s K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $BaSO_4$, $SrCO_3$, MgO in ZnO in pri tem zaznava nesproščanje CO_2 (v originalu poimenovanega ogljikova kislina, op.p). Ta se začne izločati šele ob redčenju raztopine z vodo. V primeru, da raztopino zelo razredčimo pa pride do takojšnjega nastanka plinov. Nadalje opiše še nekatere druge reakcije, pri katerih ima voda pomemben vpliv in zabeleži še več Braconnotovih ugotovitev o reakcijah posameznih kovin s koncentrirano dušikovo(V) kislino, ki temeljijo na dobrem opazovanju poteka reakcij in jih lahko tudi danes ocenimo kot povsem pravilne.

Avtor učbenika omeni tudi Berzeliusovo odkritje dveh elektronegativnih snovi v polarni vodi, ki ju je poimenoval *Acidum crenicum* in *Acidum apocrenicum*. Ti kislini naj bi bili razgradni produkt rastlin, bili pa bi naj tudi v gnilem lesu, do takrat poznani pod imenom iz vode ekstrahirana snov. Opiše tudi lastnosti obeh kislin in pove, da se ob stiku z zrakom izloča rjav prašek, iz katerega je možno izolirati kislini ob daljšem segrevanju s kalijevim hidroksidom. Dobljena »Quellsäure« je temno rjave do rumene barve, vodo obarva rumeno, prav tako pa je enake barve tudi suh prašek. Kislina je brez vonja, a močno kislega okusa, na zraku se obarva rjavo, saj se tvori »Quellsatzsäure«. Ta je trpkega okusa in je za razliko od »Quellsäure« težko topna v vodi.

Ehrmann navede še nekaj fizikalnih lastnosti vode, med drugim, da voda zavre pri nižjih temperaturah in enakomerneje, če so stene posode hrapave, za kar je po njegovem mnenju odgovorna adhezija vodne pare na steno posode. Ta pojav je najlažje opaziti tik pred vrenjem vode, ko začno nastajati mehurčki, ki se zbirajo na gladki steni posode in se kljub svoji specifični teži ne dvignejo na površje, dokler jih ni toliko, da premagajo adhezijo in se z določeno silo dvignejo na površje.

V farmaciji ločimo različne vrste voda, ki se razlikujejo glede načina priprave, vsebnosti raztopljenih primesi in mikrobiološke kakovosti. In sicer poznamo prečiščeno vodo,

prečiščeno vodo v vsebnikih in prečiščeno vodo za nadaljnjo uporabo. Ehrmann pozna le eno vrsto, ki bi jo lahko enačili z nefarmakopejsko pitno vodo, ki pa na osnovi njegovih opisov današnjim strogim zahtevam za kakovost pitne vode še zdaleč ne bi ustrezale. Iz opisa lahko sklepamo zlasti na visoko vsebnost organskega materiala.

2. Klor

Opisan je poskus, v katerem je g. Graf v napolnjeno kad živega srebra postavil posodo s suhim klorovim plinom. Eksperiment je pritegnil njegovo pozornost, saj se je plin, ki je po nekaj urah ostal v posodi, bistveno razlikoval od klora po fizikalno-kemičnih lastnostih. Zanimivo je zlasti veliko število kemijskih reakcij, s pomočjo katerih so skušali odkriti identiteto in lastnosti preostalega plina. Na podlagi teh spoznanj je g. Graf sicer pravilno ugotovil, da je na koncu eksperimenta v posodi ostal vodikov klorid (odsotnost vode ni bila popolna, klor je tudi v začetku verjetno vseboval primes HCl), je pa v duhu časa nepravilno sklepal, da je za oksidativno delovanje klora odgovoren kisik. V svojih zapisih pravi, da oksidirani vodikov klorid, kakor so poimenovali in razumeli klor, oddaja kisik živemu srebru, ga s tem oksidira, in se sam reducira v običajni vodikov klorid. Danes vemo, da oksidirana oblika vodikovega klorida (elementni klor) ne vsebuje kisika. Lahko pa klor reagira z vodo in nastane med drugim HClO, ki je močan oksidant in oddaja kisik. V opisanem eksperimentu voda ni prisotna. V tem delu besedila, opazimo tudi značilni Ehrmannov slog pisanja. Natančno opisuje potek kemijskih reakcij, ki pa nam danes ne pove veliko, razen če se natančno poglobimo v vsak stavek. Povedi so namreč ekstremno dolge, zato se smisel pogosto povsem izgubi. Kot primer navajamo preveden fragment besedila o kloru: (»Ta se lahko načeloma veže tudi z živosrebrovim oksidom, vendar ne v enakem razmerju. Ko oksidirana kislina razpade in preide v klorovodikovo kislino, ostane del oksidirane kisline nevezan; ta se kasneje veže na nastali oksid in tako na koncu izgine ves plin; reakcije med klorom in živim srebrom ne potekajo enakomerno, posledično tudi plin nima homogenih lastnosti in vsebuje klora čedalje manj, kolikor dlje poteka reakcija, tako da je proti koncu prisotnega le toliko vodikovega klorida, da se lahko v celoti veže na predhodno nastali živosrebrov oksid«). V nadaljnjem besedilu opisuje aparaturi, ki so jih v njegovem času uporabljali za merjenje količine klora, oziroma drugih klor vsebujočih oksidantov, npr. klorovo apno (*calcaria chlorata*).

Klor danes uporabljamo kot oksidant, belilo in dezinfekcijsko sredstvo, zlasti v postopku priprave pitne vode in farmacevtskih voda. Kloridni ioni so farmakološko praktično

neaktivni in so zato pogosti protiioni v zdravilnih učinkovinah. Najbolj znana sol je NaCl. Fiziološka raztopina je 0,9 % raztopina natrijevega klorida v vodi, ki se uporablja pri izpiranjih ran in telesnih votlin, med operacijami, za obkladke ... Klorovodikova kislina je vodna raztopina vodikovega klorida. Njena uporaba pri aklorhidriji je praktično obsoletna. Nadomešča se z raznimi organskimi kislinami, npr. citrsko. (6, 7)

3. Oksidacijske stopnje klora

V nadaljevanju prispevka Ehrmann opisuje klorove oksokislone in njihove številne reakcije. Pravilno ugotavlja obstoj kloratov(III) in kloratov(V), bazične lastnosti natrijevih in kalijevih soli in kisle lastnosti prostih kislin, ki nastanejo pri reakciji z žveplovo(VI) kislino. V tem poglavju opiše tudi klasični primer reakcije disproporcionacije, do katere pride pri segrevanju kalijevega klorata(III). Pri reakciji nastanejo klorati(V) in kloridi. Opazimo, da Ehrmann ne pozna kloratov(VII), ki so bili prvič pripravljene ravno v 30-ih letih 19. stoletja.

4. Jod

Ehrmann v tem poglavju omeni le Magnusov poskus, s katerim je pripravil jodovo(V) kislino. Reakcija poteka tako, da elementni klor uvaja v s presežkom natrijevega karbonata nasičeno raztopino natrijevega jodida, pri čemer nastaja natrijev(V) jodat. Jod se danes uporablja v farmaciji kot reagent, prav tako tudi natrijev in kalijev jodid. Etanolno-vodne raztopine joda in razni klatrati so v medicini že dolgo znane kot antiseptiki pri operacijah ali manjših ranah. (8)

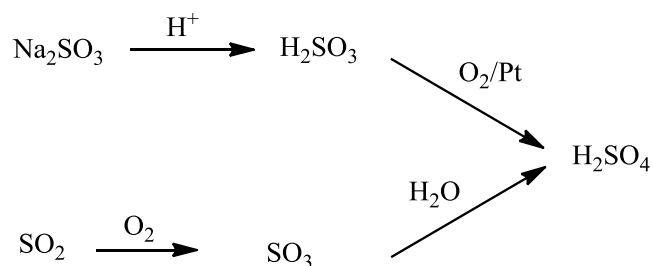
5. Fosfor

Avtor navaja Pelouzova spoznanja o fosforjevem hidratu ter fosforjevem oksidu, ki jih je pridobil na podlagi poskusov. Izvemo, da se hidrat tvori na površini fosforja, če je ta dlje časa pod vodo, da je bele barve, netopen v vodi, sestavljen iz 84,47 fosforja in 12,53 vode, kar bi ustrezalo formuli $P_4 \times H_2O$. Oksid opiše kot rdeč, kosmičast prašek, ki je netopen v vodi, olju, etanolu in dietiletru, nastal naj bi med gorenjem fosforja v vroči vodi pod vplivom kisika in vseboval 85,5 fosforja in 14,5 kisika. Slednje naj bi ustrezalo formuli P_3O , kar je s kemijskega vidika nesmisel. Glede na to, da sta oba oksida fosforja brezbarvna, lahko sklepamo, da je oksidirale manjši del rdečega fosforja, navedeni oksid bi bil potemtakem zmes fosforja in obeh oksidov. Uporaba fosforja je danes razširjena

zgolj v homeopatiji, in sicer se uporablja proti različnim boleznim, kot so na primer: vnetja dihalnih, prebavnih in spolnih organov ter sečil, bolečine v srcu, srčno popuščanje, srčno-žilne bolezni, krvavitve, revmatizem, bolečine v hrbtenici ali okostju, glavobol, ohromelost, motnje razvoja pri otrocih, preobčutljivost čutil, očne bolezni, otitis, izpadanje las, nevralgija po herpes zostru. Fosforjevo kislino so včasih peroralno uporabljali proti navzei in bruhanju ali kot tonik za povrnitev moči pri oslabljenih bolnikih. (9, 10)

6. Žveplo

Bristol in pozneje profesor Döbereiner sta ugotovila, da nastaja hidrat žveplove kisline ob reakciji žveplove(VI) kisline z vodo. Žveplovo(VI) kislino sta dobila iz zmesi žveplove(IV) kisline z zrakom ali kisikom, ki sta jo vodila skozi segreto cev s fino uprašeno platino. Gre za klasičen primer uporabe platine kot katalizatorja pri redoks reakcijah.



Sicer kratko poglavje o žveplu vsebuje še en primer zelo dobrega opazovanja kemikov tistega časa. Gre za stehiometrično reakcijo ekvimolarnih količin žveplovega(IV) oksida in kisika (Ehrmann po Döbereinerju sicer upošteva atomarni kisik in ne dvoatomnih molekul) do žveplovega(VI) oksida in z vodo naprej do žveplove(VI) kisline.

Žveplo je znano po svojem keratolitičnem in v manjši meri antiseptičnem delovanju. Uporablja se zunanje v obliki mazil, krem za zdravljenje različnih dermatoz, medtem ko se odvajalno delovanje po peroralni uporabi ne izkorišča več v terapevtske namene. V Hagerjevi podatkovni zbirki ločimo naslednje vrste žvepla: žveplo, oborjeno žveplo, očiščeno žveplo, koloidno žveplo ter sublimirano žveplo, ki se razlikujejo glede na način priprave, dokazovanje ter čistote, vendar pa imajo vse oblike enako delovanje. (11, 12, 13, 14, 15)

7. Vodikov cianid

V besedilu o vodikovem cianidu avtor navaja načine pridobivanja te kisline. Geiger in Hesse sta ugotovila, da pri reakciji kalijevega heksacianoferata(II) z žveplovo kislino v stehiometričnem razmerju, sol ne zreagira popolnoma, pač pa je treba uporabiti sol in kislino v razmerju 1:3 (ali tudi 1:2). Avtor nas opozori na temperaturo destilacije, saj pri previsoki temperaturi vodikov cianid razpade na amonijev cianid (verjetno amonijev karbonat), mravljično kislino, cian ter žveplovo(IV) kislino. Dejansko pri segrevanju kalijevega heksacianoferata(II) z žveplovo kislino nastane več produktov, med njimi ogljikov monoksid in vodikov cianid. Razmerje med produkti je odvisno zlasti od temperature in vsebnosti vode.

Iz učbenika izvemo tudi, da so v prvi polovici 19. stoletja že poznali zdravilo z imenom *Phyllis amara*. To je bil bel prašek, brez vonja z okusom po grenkih mandljih, ki je vseboval vodikov cianid. Avtor razloži, da to ni bilo nič drugega kot grenki mandlji, ki so jim odstranili maščobna olja, kar so poznali tudi pod imenom *Farina amygdalarum amarum praeparata*. Prašek so pridobili tako, da so grenke mandlje namočili v toplo vodo, jim odstranili povrhnjico ter zdrobili. Nato so odstranili olje, tako da so prašek stisnili.

Danes vemo, da se v grenkih mandljih in v semenu nekaterih sadnih vrst nahajajo t.i. cianogeni glikozidi, ki v stiku s kislim medijem ali z encimi katalizirajo hidrolizo glikozidne vezi. (16)

8. Tiocianska kislina

Omenjena je preiskava francoskega gorčičnega testa, ki vsebuje tiociansko kislino. Ta nastane s segrevanjem zmletih gorčičnih semen z vodo. Robiquet in Boutron sta odkrila, da nastaja kislina tudi iz sezamovih semen, vendar šele med samo izolacijo pod vplivom drugih snovi. Tudi v tem primeru je podobno kot zgoraj nastajanje tiocianske kisline posledica hidrolize v semenih prisotnih glikozidov. Soli tiocianske kisline, tiocianati se uporabljajo kot tirostatiki zaradi podobnosti z jodidnimi ioni. (17)

9. Antimon

Ehrmann ocenjuje, da je najboljši način pridobivanja antimona klasična redukcija antimonovega(III) sulfida z železovimi opilki. Zaveda se, da je pogosta primes antimonovim rudam arzen, ki ga določa kot značilen vonj po česnu, ki se pojavi med žarjenjem vzorca. Za njegovo odstranitev predlaga postopno pretvorbo v kalijev

arzenat(III) s KNO_3 . Avtor opiše tudi dokazovanje arzenata z AgNO_3 , kar je zanimivo, saj je bil že leta 1828 vpeljan bolj občutljiv Marshev test, katerega variante se še danes uporabljajo v toksikoloških preiskavah. Elementni antimon v farmaciji danes nima večjega pomena za razliko od antimonovega(III) klorida, ki se uporablja pri analizi vitaminov A in D. (18, 19)

10. Antimonov(V) sulfid (Kermes)

Avtor v tem delu opisuje spojino, ki jo poimenuje Kermes. Glede na lastnosti ter nastanek spojine z veliko verjetnostjo sklepamo, da gre za antimonov (V) sulfid. Omenjeno je tudi, da sta barva in sestava antimonovega(V) sulfida odvisni od časa vrenja. Pri krajšem segrevanju izpade sivo-rjava, kosmičasta spojina, pri daljšem vrenju pa nastaja zelo fino uprašen antimonov(V) sulfid. Antimonov(III) sulfid se danes uporablja kot izhodna snov za pridobivanje antimona in antimonovih spojin, kot pigment ali pa kot sredstvo za odstranjevanje škodljivcev, medtem ko je antimonov(V) sulfid kot zdravilna učinkovina obsoleten. (20, 21)

11. Srebro

V primeru proučevanja sinteze srebra navaja Ehrmann spoznanja gospe Mohr v *Annalen der Pharmazie* 3. B.S. 334. Ta priporoča za sintezo čistega srebra iz srebrovega klorida uporabo natrijevega, namesto kalijevega karbonata zaradi lažjega taljenja ter posledično lažje redukcije. V zvezi s sintezo omenja tudi novejšo metodo redukcije, kjer suhemu AgCl dodamo kolofonij, pri čemer ta ob sežiganju v talilnem loncu gori, AgCl se pa reducira. Pri reakciji nastaja vodikov klorid. Za pospešitev procesa lahko uporabimo boraks. Danes vemo, da je modificirana zadnja metoda primerna za pripravo zelo čistega elementnega srebra.

Srebro se lahko zaradi svojega antibakterijskega delovanja uporablja kot element ali v obliki soli za dermalno uporabo, v medicini pa služi kot material za šivanje ali za nadomeščanje kosti. V zobozdravstvu je sestavni del amalgamov ali pa ga uporabljajo pri izdelavi zobnih protez. Lističe srebra so včasih uporabljali tudi za prevleke tablet ali drugih farmacevtskih oblik. Koloidno srebro je znano po svojem dezinfekcijskem učinku, tako kot srebrov acetat ter srebrov nitrat. Acetat najdemo tudi v pripravkih za odvajanje od kajenja ali pa v kapljicah za oči, kjer je dovoljena koncentracija 1 % *ÖAB 90*. Srebrov klorid ima podobne farmakološke lastnosti kot srebrov acetat, zato se uporablja v iste namene. Najbolj

razširjena je uporaba srebrovega nitrata, ki ga najdemo v kozmetičnih proizvodih za barvanje trepalnic ter obrvi, v fotografski industriji, v medicini se uporablja za odstranjevanje bradavic in za zdravljenje gonoreje očesne veznice pri novorojenčkih v obliki Credejevih kapljic s koncentracijo 1 %. V obliki težko topnih soli, npr. srebrov sulfadiazinat ga srečamo v mazilih za opekline in rane, kjer preprečuje sekundarno infekcijo. Protimikrobno (delovanje proti raznim vrstam bakterij *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Neisseria* ter glivam) in adstringentno delovanje srebrovega nitrata preide v koncentracijah nad 1 % v korozivno delovanje na koži ali sluznicah. Ob prevelikem odmerjanju lahko pride tudi do neželenih učinkov, kot sta na primer methemoglobinemija, ki nastane zaradi sposobnosti bakterij za redukcijo nitratov do nitritov ali pa argirija – modrikasto obarvanje kože. (22, 23, 24)

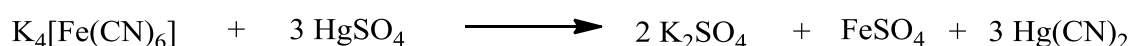
12. Živo srebro

Med najpomembnejše živosrebrove minerale sodi cinabarit, ki ga najpogosteje najdemo na območjih Ukrajine, Španije in predvsem Kitajske (v preteklosti je bil idrijski rudnik drugi najpomembnejši rudnik cinabarita na svetu). Ehrmann se v svojem prispevku v glavnem ukvarja z lastnostmi kitajskega cinabarita, za katerega sklepa, da verjetno vsebuje primesi drugih kovinskih sulfidov, kar mu daje značilno barvo. Z uporabo antimonovega(III) sulfida je profesor Wehrle dobil produkt, ki je po barvi popolnoma enak kitajskemu. Na barvo lahko vplivamo z različno količino dodanega antimonovega(III) sulfida, hkrati pa se avtor sprašuje, ali je morda za izgled minerala odgovorna še neznana primes ali pa je bilo uporabljeno živo srebro oz. žveplo, ki vsebuje antimon, saj zaenkrat ob natančnejši analizi cinabarita niso ugotovili prisotnosti antimona.

Uporaba živega srebra je danes vedno manjša, vendar ga še vedno najdemo v termometrih, barometrih, manometrih, sijalkah, v zobozdravstvu v amalgamskih zalivkah. Elementno živo srebro je toksično samo v obliki hlapov, ker lahko le tako preidejo do pljučnega epitelija in se tam oksidirajo do Hg^+ , kar lahko vodi v kronično zastrupitev. (25) Živosrebrov(I) klorid imenujemo tudi kalomel. Ta se v analitiki uporablja v kalomelovih elektrodah. Znana je tudi uporaba te spojine kot antiseptika, dezinficiensa za prostore ter kot fungicida. Včasih se je uporabljal kot odvajalo in diuretik. (26) Živosrebrov(II) klorid se danes uporablja samo za sintezo drugih živosrebrovih spojin ter kot depolarizator v suhih baterijah. Njegova uporaba kot dezinficiens, fungicid in parazitocid je bila zaradi toksičnosti opuščena. (27)

13. Živosrebrov cianid

Avtor omenja Defossesevo poceni metodo pridobivanja živosrebrovega(II) cianida. Kot izhodno snov je uporabil živosrebrov(II) sulfat, ki mu je dodal kalijev heksacianoferat(II). Med segrevanjem je prišlo do substitucije, pri čemer so nastali živosrebrov(II) cianid, kalijev sulfat in železov sulfat. Izvemo tudi, da ima omenjena metoda pomanjkljivosti. Če namreč uporabimo enaka masna dela obeh spojin, reakcija ne poteče popolnoma, zato Duflos določi točno razmerje, ki zahteva 26,5 delov kalijevega heksacianoferata(II) in 65,5 delov živosrebrovega sulfata. S tem dosežemo molsko razmerje reaktantov 1:3, reakcija lahko poteče po sledeči enačbi.



Dodatna razlaga o nastanku živega srebra je verjetno napačna. Domnevamo, da je manjša količina elementnega živega srebra nastala zaradi preveč agresivnih pogojev reakcije, neidentificiran zelen prašek pa verjetno vsebuje železove(II) soli. Po Ehrmannovi razlagi bi moral biti nastali prašek zaradi ferri oblike rumeno-rjavo obarvan.

Živosrebrov cianid se je včasih uporabljal kot antiseptik, vendar se zaradi svoje toksičnosti danes ne uporablja več. Poznan je bil tudi kot zdravilo za zdravljenje sifilisa, danes je njegova uporaba poznana le še v homeopatiji. (28)

14. Železo

Ehrmann v poglavju o železu predstavi zgolj pariško modro. Železo je kompleksirano s šestimi cianidnimi skupinami, spojina pa je znana tudi pod imenom berlinsko modrililo in so jo, kot omenja avtor, včasih zelo cenili kot zdravilo. V zvezi s sintezo nas opozori, da je treba uporabiti le sestavine ustrezne čistote, da mora biti železova sol deloma v fero obliki, saj je v nasprotnem primeru oborina, ki jo dobimo, če zmešamo raztopino kalijevega heksacianoferata(II) z vodno raztopino železovega sulfata, temnejša in mat videza ter da dodamo le toliko raztopine železa, kot je potrebno za popolno pretvorbo kalijevega heksacianoferata(II). Ob presežku nastaja namreč spojina kalijevega in železovega cianida, ki pa ni topna v vodi. Nastale oborine prav tako ni priporočljivo spirati z vodo, ki vsebuje zrak, saj prisotni kisik povzroča spremembe ali celo razpad spojin. Ehrmann sklepa na podlagi Berzeliusovih poskusov, da obstaja razlika med topnim in bazičnim berlinskim modrilom, kar je omenjeno tudi v Hagerjevi podatkovni zbirki. Zanimivo je, da so do pred kratkim verjeli, da gre dejansko za dve različni snovi, pri čemer so eno poimenovali berlinsko modro, drugo pa Turnbullovo modro. Šele najnovejše raziskave so potrdile, da

gre za isto snov, ki se razlikuje le v velikosti delcev in včasih v količini nečistot, ki se ujamejo v kristalno rešetko. Struktura je zelo zapletena in bi po najbolj enostavnem približku ustrezala $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$. Danes se pariško modro uporablja kot barvni pigment v papirni industriji, za obarvanje fungicidov ter za odstranjevanje H_2S iz zmesi plinov. Prav tako pa ima spojina veliko afiniteto do cezija ter talija in se zato uporablja kot antidot pri zastrupitvah s tema elementoma. (29)

15. Bizmut

Ehrmann opiše Duflosevo pripravo bizmutove oborine, verjetno zmesi bizmutovega(III) nitrata $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in bizmutovega(III) subnitrata $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$, $\text{BiNO}_3(\text{OH})_2$. Kot izhodno snov uporabi kovinski bizmut, ki ga doda dušikovi kislini. Ko se prenehajo razvijati plini, tekočino loči od neraztopljenega dela in jo izpari do $1/3$ volumna. Kristale, ki nastanejo po kristalizaciji, posuši na pivniku in jih ob daljšem mešanju z dodatkom vroče destilirane vode obori, tako da nastane mlečno bela oborina. Včasih so se bizmutove soli uporabljale v terapiji infekcijskih bolezni (sifilis), pri zastrupitvah s težkimi kovinami, znano je bilo tudi že njegovo adstringentno in protimikrobno delovanje. Danes se bizmut pojavlja v različnih spojinah. V obliki bizmutovega karbonata je namenjen pripravi Dragendorffovega reagenta, prav tako tudi bizmutov nitrat, s katerim lahko dokazujemo glukozo v urinu (Nylanderjeva reakcija), znan pa je tudi kot antacid. Kompleks bizmutovega(III) citrata-hidroksida se uporablja za zdravljenje ulkusne bolezni, saj deluje baktericidno na *Helicobacter pylori*, medtem ko se bizmutov subgalat pogosteje uporablja zunanje. Omeniti velja, da se za zdravljenje infekcij s *H. Pylori* danes uporabljajo druge, varnejše učinkovine, saj je lahko uporaba bizmutovih soli na poškodovani sluznici nevarna, zaradi absorpcije bizmuta in posledičnega nevrotoksičnega delovanja. (30, 31)

16. Svinec

Avtor v učbeniku omeni glajenko, ki je drugo ime za svinčev(II) oksid, minij oziroma svinčev (II, IV) oksid in svinčev jodid. Včasih se je svinčev(II) oksid uporabljal za pripravo svinčevega oleata, ki se je kot viskozna masa uporabljal za izdelavo svinčevih obližev. (32)

Čas žarenja je pomemben pri vsebnosti svinčevega oksida v miniju. Po čiščenju s svinčevim(II) acetatom dobimo spojino s konstantno sestavo, ki po besedah profesorja

Pleischela in Dumasa vsebuje dva atoma oksida ter en atom peroksida. Svinčev(II) acetat je znan po svojem adstringentnem delovanju, vendar se zaradi toksičnosti ne uporablja.

Že v času izdaje učbenika pa se je svinčev jodid uporabljal kot zdravilo pod imenom *Jodidum Plumbi*. Avtor opiše sintezo, lastnosti ter uporabo zdravila. Kot izhodno snov uporabi nevtralni, čisti kalijev ali natrijev jodid, ki ga raztopi v destilirani vodi, zmes filtrira in doda razredčeno raztopino svinčevega(II) acetata, dokler ne nastane rumena oborina, ki jo na koncu ponovno filtrira in pusti, da se prašek posuši. Nastali zlato-rumen prašek je topen v kislinah, predvsem očetni, ob višjih temperaturah se obarva rdeče. Spojina se je uporabljala kot prašek v odmerku 1/10 granov ali pa kot mazilo (prašek zmešan s svinjsko mastjo). Glede na Hagerjevo podatkovno zbirko se svinčev jodid uporablja kot nadomestek za zlato-bronasto barvo v tiskarstvu ter v fotografiji. (33, 34)

17. Cink

Vprašanje, kako bi dobili čisti cinkov oksid, je zanimalo že kemike in farmacevte v prvi polovici 19. stoletja. Ehrmann navaja nova spoznanja nemških farmacevtov, ki so si leta 1832 prislužili v zvezi s tem nagrado. Ugotovili so, da se čisti cinkov oksid najlažje pridobiva s sežigom kovinskega cinka. Pri tem je potrebno uporabiti ustrezno čist kovinski cink, ki ga lahko pridobimo le iz raztopin cinkovih soli, ki jih z bazami pretvorimo v cinkov oksid. Avtor poudari, da je pridobivanje čiste spojine ter odstranjevanje drugih kovin zahteven postopek, ki v glavnem temelji na vrsti obarjalnih reakcij. Relativno dolga monografija nam nazorno pokaže težave, ki so jih imeli kemiki pred odkritjem selektivnih elektrokemijskih in kromatografskih metod za ločevanje sorodnih kovinskih ionov.

Cink sodi med esencialne elemente v telesu. Pomemben je v številnih biokemičnih procesih, saj je del številnih encimov. Cinkovi ioni delujejo adstringentno, kar se kaže med drugim tudi kot protimikrobno delovanje. (35) Najpomembnejša cinkova učinkovina je še vedno cinkov oksid, ki ga uporabljamo dermalno v raznih farmacevtskih oblikah, kot so na primer praški, paste, kreme, losjoni, ki jih uporabljamo pri raznih kožnih vnetjih, za celjenje kožnih lezij, krema se je izkazala tudi pri kroničnem zdravljenju ulkusa goleni. Cinkov sulfat se zaradi manj jedkega delovanja kot klorid uporablja v očesnih kapljicah v koncentraciji 0,1 %, za urogenitalna področja pa kot 0,2-0,5 % raztopina. Cinkov oksid je poleg titanovega dioksida najpomembnejša anorganska snov v pripravkih za sončenje. Dokazano je, da delci velikosti nekaj 10 nm učinkovito absorbirajo in razpršijo elektromagnetno valovanje v UVA in UVB področju. (36, 37)

18. Cinkov klorid

Že v knjigi *Pharmazeutische Chemie* je omenjen cinkov klorid kot zdravilna učinkovina, ki uničuje organske snovi in so jo zato uporabljali kot jedko snov pri tvorih, razjedah, mozoljih. Tako so se lahko izognili živosrebrovim spojinam, ki so jih do takrat uporabljali v iste namene. Uporabljal se je tudi v obliki vodne ali etanolne raztopine, ki so jo zmešali z maščobami in so ga tako uporabljali kot lokalno mazilo z dražečim učinkom. Raztopina cinkovega klorida deluje v koncentracijah 0,2 – 0,5 % antiseptično ter adstringentno, protibakterijsko delovanje je prisotno šele pri višjih koncentracijah, kjer pa snov že deluje korozivno (Lewisova kislina). Razredčene raztopine so se nekoč uporabljale kot adstringenti pri zdravljenju ran, učinkovina se nahaja tudi v svinčnikih proti bradavicam, fistulam in tvorom. V zadnjih desetletjih je cinkov klorid skoraj v popolnosti nadomestil praktično nedražeč cinkov sulfat. (38)

19. Mangan

V besedilu o manganu Ehrmann po pričakovanju navaja dve manganovi oksospojini, kalijev manganat(VI), ki je zelene barve, in kalijev manganat(VII) rdeče-vijolične barve. Kalijev manganat(VI) poimenuje tudi zeleni kameleon in doda, da se ustrezna kislina imenuje manganova kislina, kislino, ki daje s kalijevimi ioni manganat(VII) pa »Ue bermangansäure«. Pravilno ugotavlja, da prej omenjenih kislin ne moremo izolirati, saj razpadeta na kisik in manganov dioksid.

Manganov oksid se danes uporablja za barvanje stekla, keramike, kot katalizator, predvsem pa pri izdelavi suhih baterij. V medicini se mangan kot element v sledovih pojavlja v umetni prehrani, najpogostejši anorganski obliki za vnašanje sta manganov(II) sulfat monohidrat in manganov(II) klorid tetrahidrat, bolj pogoste so soli organskih kislin, ki manj dražijo. Kalijev permanganat ima širok spekter protimikrobnega delovanja (deluje tudi proti virusom). V obliki močno razredčene vodne raztopine se uporablja za čiščenje ran (0,1 - 0,3 %), kot antiseptik za spiranje kože (0,1 - 0,3 %) in ustne votline (max. 0,03 %), kot dodatek kopelim (redčenje približno 1:10 000), ki so namenjene zdravljenju kožnih bolezni (piodermija, dermatoze, eritrodermatitis, mikotični in bakterijski ekcemi) ter za izpiranje očesa pri gnojnem konjunktivitisu. (39, 40, 41, 42)

20. Kalcij

Poglavje o kalciju je precej ostro zapisana Ehrmannova obsodba homeopatije. Ehrmann predstavi besedilo iz takratne homeopatske zakladnice Dispensatorium, kjer je zapisano, da kalcijev karbonat izkazuje jedko delovanje na račun neznane snovi, imenovane Causticum, ki pa ni kislina. V nadaljevanju avtor poudari, da vsak, ki se spozna na kemijo, pozna lastnosti jedkih alkalij in zato ne pripisuje korozivne moči hipotetičnim, neznanim snovem (Causticum), saj bi v nasprotnem primeru moral za vsako snov domnevati tak oster princip. V zgoraj omenjenem glasilu so objavljeni tudi rezultati gospoda profesorja Meissnerja, ki je pod vodstvom gospoda dr. Jossa poskušal pripraviti omenjeni Causticum, vendar je dobljen produkt vedno ustrezal destilirani vodi. Produkt je bil brez barve, vonja in okusa, ni bil jedek in je imel temperaturo zmrzišča kot voda.

21. Kalij

V besedilu o kaliju so opisane značilnosti in pridobivanje kalijevega cianida. Avtor omenja poskuse in rezultate, ki jih je opravil profesor Geiger. Pri sintezi je izhajal iz kalijevega heksacianoferata(II) in ugotovil, da po segrevanju v železni posodi v njej ostane črna snov z belimi svetlečimi delci, ki jo sestavljajo kalijev cianid, železov karbonat, nerazgrajen kalijev heksacianoferat(II) in po vsej verjetnosti kalijev karbonat s primesmi železovih spojin. Dokaz za to so predstavljene reakcije, ki bi v odsotnosti kalijevega karbonata oziroma hidrogenkarbonata potekale povsem drugače.

V nadaljevanju monografije Ehrmann poudarja pomen ustrezne izolacije produktov. Poglavje nam nazorno kaže, da so kemiki v prvi polovici 19. stoletja dobro poznali pomen posameznih topil za ekstrakcijo, razumeli pa so tudi vpliv temperature na potek izolacije. Zavedali so se termolabilnosti nekaterih snovi, v našem primeru cianidov. Zanimivo je, da glede tega avtor ni dosleden v celotnem učbeniku, saj pri poglavju o železu in vodikovem cianidu brez tehtnega razmisleka priporoča močno segrevanje.

V Hagerjevi podatkovni zbirki je kalijev heksacianoferat(II) opisan kot rumen prašek, ki se v farmaciji uporablja kot reagent, v industriji pa za pridobivanje modrih pigmentov. Iz te spojine se pridobiva kalijev heksacianoferat(III), ki v farmaciji nima večjega pomena. Kalijev cianid je poznan kot hitro delujoč strup, ki zavira celično dihanje. (43, 44)

Rastlinske kisline

1. Benzojska kislina

Poglavje o benzojski kislini se nanaša na članek v knjigi *Pharm. Annalen*, kjer je opisan postopek pridobivanja te kisline iz eteričnega olja grenkih mandljev, ki mu najprej odstranijo vodikov cianid. Slednji nastaja pri hidrolizi cianogenih glikozidov. Avtor omenja amigdalín in ga pravilno opiše kot kristalinično snov grenkega okusa, ki je vir vodikovega cianida. Čisto eterično olje (dejansko benzaldehid) natančno opiše kot brezbarvno tekočino, s specifičnim vonjem in okusom, visoko temperaturo vrelišča in lahko vnetljivostjo, definira pa tudi njegovo sestavo. Zgrajen naj bi bil iz štirinajstih atomov ogljika, dvanajstih atomov vodika in dveh atomov kisika, medtem ko bi naj bila benzojska kislina v obliki srebrove soli, zgrajena iz štirinajstih atomov ogljika, desetih atomov vode in treh atomov kisika. Opisani sestavi sta napačni, pri benzaldehidu je treba zmanjšati število vseh atomov za polovico, sestava srebrovega benzoata pa bi ustrezala ekvimolarni zmesi benzojske kisline in srebrovega benzoata.

V učbeniku manjka stran 142, ki je del tega poglavja, zato lahko zgolj domnevamo o vsebini. Glede na nadaljevanje besedila, ki govori o benzoilkloridu, je najverjetneje, da manjkajoča stran opisuje reakcijo med eteričnim oljem in klorom, pri kateri nastaja benzoilklorid. Ta ob prisotnosti vlage ali vode hidrolizira do benzojske kisline. Ehrmann znova poudari pomen stehiometrije, ki nam veliko pove o samih lastnostih snovi, kot primer pa navede spremembo amonijevega formiata v vodikov cianid in prisotnost bazične snovi (Lithion) v petalitu. Pri slednjem gre za litijev aluminijev silikat, ki ga lahko enostavno pretvorimo v bazični litijev hidroksid. Danes poznamo natančno sestavo benzojske kisline ($C_7H_6O_2$). Kot prosta kislina deluje antibakterijsko ter antimikotično in se zato uporablja kot antiseptik, sredstvo za dezinfekcijo ter kot sredstvo za konzerviranje. Draži kožo in sluznico. (45)

2. Galna kislina in tanini (čreslovine)

Obširno poglavje o taninih in galni kislini je v veliki meri namenjeno izolaciji polifenolnih snovi iz rastlinskega materiala, kemizmu in analitiki. Najpomembnejši vir taninov so bile v tistem času hrastove šiške, ki so vsebovale poleg taninov v najčistejši obliki tudi galno kislino. Izolacija taninov je v največji meri temeljila na reakcijah obarjanja proteinov, nakar so iz oborjene zmesi odstranili proteine. Pri tem so upoštevali dejstvo, da so pri

ustreznih fizikalnih pogojih proteini ali njihovi hidrolizati bolje topni v vodi. Za obarjanje so uporabljali jajčni beljak in želatino.

Büchner opiše tudi lastnosti taninov. Pove, da je to bela ali rumenkasta masa kislega okusa, ki je dobro topna v vroči vodi, težje v etanolu in dietiletru. V vodnih raztopinah se ob prisotnosti močnih kislin oborijo, ob prisotnosti bazičnih soli pa tvorijo raztopine s kislimi lastnostmi. Omenjeno je tudi adstringentno delovanje taninov, zaradi česar jih uporabljamo še danes, vendar Büchner opozori, da ratanija in katehu vsebujeta predvsem taninsko kislino, korenina srčne moči, skorja hrasta in vrbe pa galno kislino, zato je njihovo delovanje različno. Pri podrobnejši preiskavi taninov pa je odkril tudi novo kislino, ki jo je poimenoval *Acidum taningonicum*. Ta droben prašek sladkega okusa se nahaja v katehuju, kinu in v sledovih v rataniji, dobro se topi v vroči vodi, etanolu in dietiletru, ob segrevanju razpade, ostanek pa vsebuje taninsko kislino.

Čreslovine uporabljamo še danes, saj obarjajo beljakovine, pektine, celulozo. Znane so po svojem adstringentnem učinku ter trpkem okusu, ki je posledica obarjanja glikoproteinov v slini. Notranje jih uporabljamo kot antidiaroičke, saj na sluznici naredijo zaščitno plast iz koaguliranih beljakovin. Tako blažijo vnetje in umirijo peristaltiko. Podoben učinek imajo na koži, kjer zaustavljajo manjše krvavitve, imajo pa tudi antiseptični učinek, kar je posledica fenolne skupine. Znani so tudi kot »venotoniki« za zdravljenje krčnih žil in hemoroidov. V uporabi so predvsem čreslovine hrasta, kostanja, v zdravilne namene tudi čreslovine srčne moči, borovnice in gosjega petoprsnika Galna kislina sodi med hidrolizirajoče tanine in je del galotaninov ter elagotaninov, medtem ko je katehin del katehinskih kondenziranih čreslovin. (46, 47)

3. Amonijev oksalat

V poglavju avtor opiše nastanek oksamida iz amonijevega oksalata. Ta ob močnem segrevanju v retorti razpade na oksamid, amoniak, ogljikovo kislino, ogljikov oksid in cian. Oksamid, ki se po razpadu nahaja na vratu retorte je kosmičast, umazano bele barve in po besedah Dumasa sestoji iz štirih ogljikov, dveh dušikov, dveh kisikov ter štirih vodikov oz. iz enakih delov dušikovega oksida in ogljikovega monoksida. Danes vemo, da je formula za oksamid $C_2H_4N_2O_2$, dejansko pa nastaja kot eden izmed produktov pirolize amonijevega oksalata. Danes amonijev oksalat nima posebnega pomena. (48)

4. Vinska kislina

Avtor primerja vinsko kislino (*mezo*-vinska kislina) z grozdno kislino (racemna zmes (2*R*,3*R*) in (2*S*,3*S*)-vinske kisline), ki je v obliki soli v vinskem kamnu. Diastereomeri se razlikujejo po fizikalnih lastnostih, najbolj po temperaturi tališča, pa tudi po načinu in hitrosti kristalizacije, kar omogoča enostavno ločbo. Ehrmann pravilno zapiše, da kljub enaki atomski sestavi, obstajajo bistvene razlike v lastnostih in kemijskem obnašanju, ter da se takšne spojine imenujejo po Berzeliusu izomerna telesa (kot primer navede sečnino ter amonijev cianid). Ehrmannova primerjava je v tem primeru slaba, saj v slednjem primeru ne gre za optične izomere, kar pa mu lahko oprostimo, saj je živel in deloval 50 let pred Fisherjem.

Na koncu še omeni razpravo, zapisano v *Büchners Repertoriumu*, kjer je dokazana prisotnost jabolčne kisline v vinskem kamnu, vendar pa je ta prisotna samo v določenih vrstah oz. v različnih količinah glede na lastnosti vina.

Vinska kislina se nahaja v naravi v obliki L-(+) izomere kot prosta kislina ali kot kalijeva, magnezijeva oziroma kalcijeva sol. Pri proizvodnji vina se pojavlja v obliki vinskega kamna, ki predstavlja pomemben vir za pridobivanje vinske kisline. Danes se uporablja kot pomožna snov pri izdelavi sokov, šumečih tablet, pecilnega praška. Pri vnosu proste kisline je to treba močno razredčiti, saj lahko v nasprotnem primeru pride do draženja v prebavnem traktu in odvajalnega delovanja. Kalijev natrijev tartrat pridobivajo danes iz vinskega kamna z nevtralizacijo z natrijevim karbonatom, v farmaciji se uporablja kot sestavni del Fehlingove raztopine, včasih pa so ga uporabljali kot sredstvo za konzerviranje in kot odvajalo. (49)

Rastlinski alkaloidi in podobne snovi

1. Atropin

Ehrmann v tem poglavju podrobno opiše več načinov izolacije tega alkaloida ter njegove lastnosti. Živel je namreč v prvi polovici 19. stoletja, ki so mu zaradi izolacij številnih bazičnih spojin iz rastlinskega materiala rekli kar obdobje alkaloidov. Že v samem začetku pove, da starejše metode izolacije niso primerne, saj pride zlahka do razpada alkaloidov zaradi njihove termolabilnosti. Omeni tudi, da se na enak način kot atropin, pridobiva tudi hiosciamin. Danes vemo, da je atropin racemna zmes, pri čemer je v naravi prisotna le levosučna oblika, imenovana hiosciamin. Geiger in Hesse sta alkaloid izolirala iz volčje

česnje in črnega zobnika. Ekstrakt, ki sta ga dobila po obdelovanju z vodo, zgoščevanju, ekstrakciji z etanolom, sta raztopila v ustrezni količini vode, filtrirala, dodala natrijev hidroksid, tako da je raztopina postala bazična. Nato sta z destilacijo z dietiletrom dobila nečisti atropin, ki sta mu odstranila nečistoče z dodatkom vode in z nevtralizacijo z razredčeno žveplovo kislino. Zmes sta nekaj ur macerirala s sveže pripravljenim živalskim ogljem pri zmerni temperaturi, jo filtrirala in na koncu dodala natrijev hidroksid, pri čemer je prišlo do obarjanja atropina. Oborino sta filtrirala, sprala z vodo in dobro posušila. Postopek je za današnje čase nerazumljivo dolg, izkorišča pa fizikalno-kemične lastnosti alkaloidov, zlasti njihovo bazičnost. Ehrmann tega ne razlaga podrobno, vendar s pretvarjanjem neprotonirane oblike v protonirano, skupaj z ekstrakcijami uspešno odstranjuje vse vodotopne kisle in nevtralne primesi, poleg njih tudi vse v vodi netopne sestavine rastlinskega materiala. Ehrmann opiše še dve metodi izolacije, vendar po kritični oceni nimata bistvenih prednosti pred prvo. Ehrmann omeni tudi, da so atropin v njegovem času uporabljali kot raztopino za širjenje zenic, poleg tega opiše tudi njegove lastnosti, in sicer, da je brez vonja, rahlo grenkega okusa, najlažje topen v dietiletru in etanolu, nekoliko manj v vodi, vodne raztopine reagirajo kot baze, s kislinami pa tvorijo soli.

Te lastnosti in uporaba veljajo še danes. Atropin je kompetitivni antagonist acetilholina na muskarinskih receptorjih, deluje preko parasimpatičnega živčevja in s tem zmanjša kontrakcije gladkega mišičja v GIT, urinarnem traktu, hkrati pa zmanjša izločanje žlez. Preko vagusa deluje tudi na srce, tako da zavira parasimpatično inervacijo in s tem pospeši srčno aktivnost. Zato so ga včasih veliko uporabljali pri zdravljenju bradikardije ali pri operacijah v kombinaciji z anestetiki za preprečevanje zastoja srca. Pri nižjih koncentracijah lahko pride do obratnega delovanja, zaradi centralnega delovanja se lahko upočasni bitje srca. Danes se v medicini uporablja v obliki očesnih kapljic, saj povzroča paralizo ciliarne mišice (cikloplegijo) in midriazo in se tako uporablja pri pregledih očesnega ozadja ali za zdravljenje glavkoma. Uporabi atropina se kljub temu skušajo izogniti zaradi neželenih učinkov, ki se kažejo kot tahikardija, suha usta, zaprtost, zmanjšano izločanje znoja, pordela koža, motnje uriniranja, motnje vida, ker pa atropin prehaja krvno možgansko pregrado ima neželene učinke tudi v centralnem sistemu: zmedenost, žeja, nemir, omotičnost (ti znaki so enaki kot pri predoziranju, pri čemer se kot protistrup uporablja fizostigmin). (50)

2. Kinin

V času Ehrmanna so kininijev sulfat začeli ponarejati s salicinom. Ehrmann opiše dve reakciji, s katerima lahko ločimo, za katero snov gre. Če obema dodamo žveplovo kislino, se raztopina s salicinom obarva rdeče, medtem ko tekočina s kininijevim sulfatom ne spremeni barve. Salicin je dobro topen tudi v raztopini amoniaka za razliko od kininijevega sulfata, ki se ob stiku z isto raztopino obori kot kinin, salicin pa se izloči šele po izparevanju baze ter ekstrakciji z etanolom. Z današnjega vidika je ločitev obeh substanc zaradi povsem različne strukture enostavna.

Kinin se v naravi nahaja v skorji drevesa *Cinchona pubescens* in se uporablja za zdravljenje malarije sam ali v kombinaciji z drugimi antimalariki. V primeru peroralne aplikacije se uporablja kininijev sulfat, intravensko pa bolj topen kininijev klorid. Ta alkaloid deluje proti vsem vrstam plazmodijev (*Plasmodium falciparum*, *Plasmodium malariae*, *Plasmodium ovale*, *Plasmodium vivax*), vendar ga v večini primerov uporabljajo le pri malariji falciparum oz. tropiki. Kinin uničuje tudi druge enocelične organizme, kot so bakterije, glive, tripanosomi, zato ga uporabljajo v terapijah parazitov na koži in škrgah sladkovodnih rib. V kombinaciji z drugimi učinkovinami se je včasih uporabljal pri gripi in pljučnici, kot tudi v preventivi in terapiji nočnih krčev v mečih. Antipiretično delovanje alkaloida je bistveno šibkejšo od salicilatov (razen v primerih vročine zaradi malarije). Pri daljšem vnosu učinkovine se lahko pojavijo neželeni stranski učinki znani pod imenom kinizonizem: grenak okus, disforija, tremor, tinitus, povratna izguba sluha za visoke tone, glavobol, slabost, bruhanje in bolečine v trebuhu. (51)

3. Morfin in ostale snovi opija

Avtor v učbeniku posveti največ pozornosti poglavju o morfinu in ostalim spojinam, prisotnim v opiju. Podrobno opiše izolacije morfina, opiana in mekonske kisline, pri čemer poudari, da je pomembno najprej poznati načine ločevanja mekonina, narceina in kodeina, saj lahko pride ob nepoznavanju do zamenjave produktov. Kot primer navede Robiquetovo uporabo Gregoryeve metode izolacije morfina, kjer pa pravilno ugotavlja, da je izolirani produkt v resnici kodein. Kodein je metilni eter morfina, pri čemer se z alkiliranjem fenolne skupine izgubi šibko kisli center, ki omogoča tvorbo vodotopnih soli z močnimi bazami. Obe navedeni izolaciji kodeina izkoriščata ravno to razliko. Ehrmann že v svojem učbeniku opiše uporabo kodeina in pove, da postaja vse bolj pomemben v medicini, zaradi svojega antitusičnega delovanja pa je ohranil pomembno vlogo v farmaciji vse do danes.

Avtor omenja tudi dve manj pomembni snovi, ki so ju odkrili v opiju. To sta narcein in mekonin. Postopka izolacije sta zapletena in kažeta na nivo znanja prve polovice 19. stoletja. Poleg tega je izolacija posamezne komponente z nizko vsebnostjo iz zmesi težavna ob nepoznavanju strukture. Ehrmann nizke izkoristke pripisuje tvorbi spojin z drugimi snovmi, ki jih z uporabljenimi reagenti ne uspe razgraditi, kar je v tem primeru napačno sklepanje. Zaključek poglavja je povezan z mekonsko kislino, ki je zaradi kisle narave z vidika izolacije najmanj problematična. Kljub temu zaradi ostrih pogojev izolacije in pri raznih analiznih postopkih pride do kemičnih pretvorb in nastanka novih kislih produktov, ki ju Ehrmann poimenuje kot piromekonsko in paramekonsko kislino.

Danes vemo, da vsebuje opij več kot 20 različnih alkaloidov. Prav tako so v drogi prisotni mekonin, mekonisin, citronska, jabolčna, jantarna, mlečna in očetna kislina, kavčuk, maščobe, vosek, smola, sladkor v sledovih, sluzi, proteini, polipeptidi, proste aminokisline. Danes se uporabljajo le še nekateri čisti alkaloidi.

Glavni alkaloid, prisoten v opiju, je morfin. S svojim analgetičnim delovanjem sodi med najmočnejše analgetike med naravnimi snovmi. Veže se na μ -opioidne receptorje v centralnem živčnem sistemu, v manjši meri tudi na δ - in κ -receptorje, pri čemer specifično zavira nociceptorje, ki so odgovorni za bolečino in tako zmanjša njeno intenziteto. Morfin in njegovi analogi imajo tudi antitusično delovanje, ki je najverjetneje posledica neposrednega vpliva na center za kašelj v meduli oblongati, sam morfin ima tudi druge centralne učinke, kot na primer: euforija, zaspanost, mioza in omotica; slabost in bruhanje sta posledica stimulacije 4. možganskega prekata – aree postreme, lahko pa povzroči tudi depresijo dihanja, bradikardijo, periferno vazodilatacijo, zmanjšano peristaltiko, ki vodi v za opioide značilno zaprtje ali pa zadrževanje urina. V medicini se uporablja pri akutnih ali kroničnih bolečinah – akutna stanja so na primer: bolečina pri srčnem infarktu, ob raznih težjih poškodbah, postoperativne bolečine (v tem primeru, lahko morfin damo še pred nastopom bolečine). Kot kronične bolečine se smatra v prvi vrsti bolečine povezane z rakom, lahko pa tudi bolečine v hrbtenici, artroze, fantomske bolečine in bolečine pri paralizi. Daljša uporaba morfina lahko vodi do tolerance in fizične odvisnosti. (52, 53)

Druge snovi iz rastlinskega sveta

1. Akonitin

Iz zapisov iz prve polovice 19. stoletja izvemo, da so akonitin pridobivali iz posušenih

listov repičaste preobjede (*Aconitum napellus*). Danes vemo, da se ta snov nahaja v vseh delih treh različnih preobjed in sicer *Aconitum napellus* L., *Aconitum paniculatum* LAM., *Aconitum variegatum* L. Avtor pove, da izolacija poteka na podoben način kot pri atropinu iz volčje češnje. Akonitin opiše kot snov bele barve, čvrste konsistence, brez vonja, vendar grenkega okusa, zelo strupen, raztopine pa reagirajo bazično. Kot zdravilo je danes obsoleten, nekoč se je uporabljal zaradi svojih analgetičnih lastnosti. Toksičnost temelji na interakciji z napetostno odvisnimi natrijevimi kanali, kjer po vezavi prepreči konformacijsko spremembo iz odprte v zaprto obliko. Na ta način je podaljšan vhod Na^+ v celico in posledična depolarizacija. (54)

2. Aloin

V primeru aloje je raziskovalce prve polovice 19. stoletja presenetilo dejstvo, da poleg grenčin niso uspeli izolirati alkaloidov. Ti so v aloji sicer prisotni, vendar v zelo majhnih količinah. Glavna sestavina s farmakološkim delovanjem je C-glikozid aloin, ki ga uvrščamo med antrakinonske glikozide. Ehrmann opiše aloin kot rjavorumeni maso, s sladkim vonjem a zelo grenkim okusom, ki je zelo dobro topna v vodi in etanolu, manj v dietiletru. Danes vemo, da je aloin sestavljen iz dveh diastereomerov, aloina A in aloina B, ki se razlikujeta v C-10 in ju lahko med seboj ločimo s HPLC metodo. Spojina se nahaja v dveh vrstah aloje in sicer v *Aloe barbadensis* in *Aloe ferox*. Laksativno delovanje je posledica dražечеge učinka na črevesno sluznico, odpiranja tesnih stikov in draženja živčnih končičev. Med vsemi znanimi antrakinonskimi derivati povzroča najbolj izrazite neželene učinke, kot so kolike – močne bolečine v trebuhu, nefritis, zlatenica, hiperemija, zato so ga danes nadomestila druga odvajala. (55)

3. Amigdalín

Ehrmann v svojem učbeniku pove, da so amigdalín pridobivali s stiskanjem grenkih mandljev, pri čemer so se izločila maščobna olja, tropine pa so uporabili pri nadaljnji izolaciji z absolutnih etanolom, kjer so se ob vrenju izločili skupki belih igličastih kristalov. Zapiše tudi, da so čisti kristali najprej sladkega okusa, ki preide v grenkega, topni v vodi in etanolu, ob segrevanju pa sprva razvijejo vonj po zažganem sladkorju, ki se nato spremeni v vonj po smodu. Posebej je predstavljena tudi informacija o nestabilnosti amigdalina v prisotnosti vode. V farmaciji amigdalín nima pomena, zaužitje večjih količin jedrc pa lahko vodi do zastrupitve, saj med hidrolizo nastaja tudi cianvodikova kislina. (56)

4. Kinidin

Kinidin je bil prvič omenjen v *Journ. De Pharm. Nov.*. Henry in Delandre sta ga izolirala iz kraljeve skorje kininovca. Opisala sta ga kot snov grenkega okusa, dobro topen v vodnih raztopinah etanola, kot hidrat kristalizira v obliki iglic, z bazami pa tvori značilne soli.

Danes vemo, da je ta alkaloid desnosučni izomer antimalarika kinina, ki se kot tak pojavlja v obliki sulfata, hidrogensulfata in poligalakturonata. Posamezne oblike se razlikujejo v biološki razpoložljivosti, vendar ne v farmakodinamiki. Po Vaughn Williamsu ga uvrščamo v skupino Ia antiaritmikov. Deluje tako, da zavira natrijeve in kalijeve kanale in tako podaljša trajanje akcijskega potenciala ter QT in QRS intervala. Uporablja se pri kemični kardioverziji, preprečevanju supraventrikularnih in zdravljenju rekurentnih ventrikularnih tahikardij. (57)

5. Kolhicin

Kolhicin je toksičen alkaloid, brez vonja, grenkega okusa, topen v etanolu, ki sta ga prof. Geiger in Hesse izolirala iz semen jesenskega podleska (*Colchicum autumnale*). Ehrmann opiše tudi barvne reakcije z dušikovo in žveplovo kislino in glede na te sklepa, da obstaja razlika med kolhicinom in veratrinom, ki ni sestavni del prej omenjene rastline. Včasih se je uporabljal pri akutnih napadih protina, kjer že v nekaj urah ublaži bolečino, oteklino in vnetje, a je uporaba tega alkaloida danes omejena zaradi toksičnosti in neželenih stranskih učinkov. (58)

6. Daturin

Prof. Geiger in Hesse sta daturin izolirala iz zdrobljenih semen kristavca z ekstrahiranjem v etanolu in nadaljnjo obdelavo tinkture. Avtor nas opozori, da je pomembno vedeti, da snov kristalizira v obliki brezbarvnih, svetlikajočih skupkih prizem, je brez vonja, grenkega okusa, ki se nato razvije v močno pekočega, je lahko topna v etanolu, vodne raztopine pa reagirajo bazično. Pravilno je ugotovil toksično delovanje in širjenje zenic.

Izraz daturin izhaja iz imena rastline *Datura stramonium* ali navadni kristavec in pomeni zmes tropanskih alkaloidov, vendar ga v današnjem času več ne uporabljamo, v Hagerjevi podatkovni zbirki ga ne najdemo. Tropanski alkaloidi so antagonisti na muskarinskih receptorjih in povzročajo midriazo, zaprtost, izsušenost zgornjih dihalnih poti, zmanjšajo znojenje. Centralno delujejo sedativno, zaradi česar se tudi uporabljajo v medicini pri

narkozi, proti slabosti ali bruhanju. Lokalno uporaba na očesu je primerna le tedaj, ko je potrebna večdnevna odsotnost akomodacije ali midriaza. (59)

7. Fraksinin

Ehrmann omenja, da se alkaloid, ki so ga pridobivali iz skorje velikega jesena (*Fraxinus excelsior*) in ga je Buchner poimenoval fraksinin, ne uporablja več. Njegovo delovanje proti malariji, glistam, skorbutu, bolečinam v ledvicah ni bilo nikoli dokazano. Danes vemo, da v lubju velikega jesena ni alkaloidov. Glede na to, da gre za spojino zelo grenkega okusa, so najverjetneje izolirali sekoiridoid, ki je v velikem jesenu prisoten kot 10-hidroksiligstrozid. Ekstrakt skorje deluje antiflogistično, analgetično, antieksudativno, antioksidativno in zavira aktivnost cAMP-fosfodiesteraze. (60)

8. Hiosciamin

Geiger in Hesse sta opisala postopek izolacije alkaloida iz črnega zobnika, ki sta ga najprej ekstrahirala z etanolom, odparila topilo, preostali ekstrakt pa raztopila v vodi in nadaljevala reakcijo podobno kot pri atropinu, pri čemer sta postopek ponavljala, vse dokler nista dobila čistega hiosciamina.

Hiosciamin je v naravi prisoten levosučni izomer atropina. Uvrščamo ga med kompetitivne antagoniste acetilholina, ki se vežejo na muskarinske receptorje in vplivajo na delovanje parasimpatika. Neželeni učinki so suha usta, huda žeja, težko požiranje, razširjenost zenic, nemir, razburjenost, halucinacije in depresija dihalnega centra, ki lahko vodi v smrt. (50)

9. Jalapin

Pri opisu jalapina omeni Ehrmann, da ima enako ime tudi razbarvana smola Jalape, ki se jo uporablja v medicini. Danes velja za izvorno rastlino gomolja jalape vrsta *Ipomoea purga* (Wender.) Hayne. Smola vsebuje približno 55 % v etru netopnega konvolvulina in 7 % v etru topnega jalapina. Zaradi vsebnosti glikoretinov deluje droga močno odvajalno, pojavijo se lahko tudi krčevite bolečine, zato uporaba ni več priporočljiva. V ljudski medicini se kljub temu še vedno uporablja kot drastično odvajalo pri zaprtju. Učinkovitost droge pri kolikah, dizenteriji, bolečinah v trebuhu in revmatizmu ni dokazana. (61)

10. Imperatorin

V besedilu o imperatorinu je opisano pridobivanje iz rabeljskega silja (*Peucedanum ostruthium* syn. *Imperatoria ostruthium*, op. p.), ki ga je preučeval lekarnar Osan iz Jene, kasneje pa tudi profesor Wackenroder. Za izolacijo sta uporabila korenino, ki sta jo ekstrahirala z dietiletrom, nečistote pa odstranila z raztapljanjem v hladnem 90 % etanolu. Ehrmann pravilno opiše imperatorin kot spojino, ki kristalizira v obliki brezbarvnih, prozornih, svetlikajočih rombičnih prizem ali skupkov iglic, brez vonja, s pekočim okusom, zelo dobro topnih v dietiletru.

Imperatorin sodi v skupino furokumarinov, pod vplivom svetlobe (UVA in UVB žarki) se aktivira in na koži povzroča opeklinam podobne simptome (pordela koža, otekline, lezije, fotopigmentacija), lahko pa deluje tudi kancerogeno, saj tvori pod vplivom UV žarkov kovalentne vezi s pirimidinskimi bazami DNA (imperatorina ne najdemo v Hagerjevi podatkovni zbirki). (62)

11. Santonicin (santonin, op.p.)

Ehrmann opiše nov postopek pridobivanja santonina iz azijskega pelina (*Artemisia cina*, op. p.), pri čemer semena ekstrahira z etanolom, izvlečku nato doda kalcijev hidroksid in filtrira. Včasih se je spojina uporabljala kot antihelmintik. (63)

12. Solanin

Kemiki iz začetka 19. stoletja so skušali dokazati prisotnost solanina v različnih delih krompirja po ustaljenih postopkih za izolacijo alkaloidov v tistem času. Avtor ugotavlja, da se sestava več opisanih vrst solanina med seboj močno razlikuje, kar kaže na verjetno izrazito onečiščenje izoliranega produkta oziroma na dva različna produkta s sestavo, predstavljeno v tabeli.

	Dr. Otto	Henry	dejansko
ogljik	62,66	75,00	62,28
vodik	8,27	9,14	8,41
dušik	1,72	3,08	1,61
kisik	27,34	12,77	27,68

Vrednosti, ki jih je podal Dr. Otto so zelo blizu pravilnim. Oba avtorja opišeta solanin kot bel prašek, Henry poudari njegov pekoč okus in dražeče delovanje v žrelu, medtem, ko dr. Otto pripomni, da ima izrazito narkotično toksično delovanje, deloval pa naj bi tudi

paralizirajoče predvsem na zadnje okončine živali, kar je opazil pri hranjenju živali s pomijami, ki so vsebovale kaleče gomolje krompirja.

V farmaciji solanin nima večjega pomena, znano je njegovo toksično delovanje, simptomi zastrupitve pa vključujejo navzeo, bruhanje, diarejo, trebušne krče, pekoč občutek v žrelu, aritmijo, glavobol, zmedenost, v nekaterih primerih tudi halucinacije, izgubo orientacije, paralizo, mrzlico ali celo smrt. (64)

Indiferentne spojine / neopredeljene spojine

1. Gumi

V tem poglavju Ehrmann opiše več vrst gumijev, arabski gumi, bazora gumi, tragakant in razne gumije iz sadja. Pri vsakem opiše načine izolacije, sestavo, nekaj kemijskih reakcij in predstavi najpomembnejše organoleptične lastnosti. Za arabski gumi zapiše, da je sestavljen večinoma iz arabina, kar bi danes ustrezalo polimernemu arabinogalaktanu v obliki kalcijeve, kalijeve in magnezijeve soli. Nadalje opiše pridobivanje bazorina iz bazora gumija s pomočjo hladne vode, ki veže gumijast del. Bazora gumi se je uporabljal nekoč, po lastnostih je precej podoben tragakantu, vendar običajno slabše kakovosti. Bazorin je po videzu brezbarven, trden, delno prozoren, brez vonja in okusa, v vodi pa nabreka. Strukturno ustreza polimeru L-arabinoze, D-galaktoze, metilnega estra D-galakturonske kisline in L-ramnoze, torej netopnemu delu tragakanta. (64) Omeni tudi tragakant, ki ga po njegovem sestavljajo bazorin, arabin in negorljive snovi. Sestava tragakanta je dejansko nekoliko bolj zapletena, saj je zgrajen iz vodotopne tragakantske kisline in arabinogalaktana ter netopnega glukana, prisotni so tudi proteini in lipidi.

Danes se arabski gumi uporablja kot vezivo v trdih farmacevtskih oblikah, kot stabilizator v suspenzijah ali koloidnih raztopinah in kot anionski emulgator pri pripravi O/V emulzij. Tragakant ima vlogo veziva pri proizvodnji tablet in dražejev, uporablja se tudi kot sredstvo za prekrivanje okusa, kot zgoščevalec za stabilizacijo suspenzij in emulzij ali pa kot pomožna snov pri različnih losjonih, kremah in zobnih pastah. Znan je tudi po zaviranju apetita, s tem ko podaljša čas prehoda snovi iz želodca do slepega črevesa, zaradi česar se upočasni privzem glukoze v tankem črevesu.

2. Vosek

V poglavju o vosku Ehrmann opisuje postopek priprave »voska« in drugih produktov, ki

nastanejo pri suhi destilaciji. Izhodne sestavine ni navedel, tako da lahko o viru zgolj ugibamo. Vsekakor med produkti zasledimo izrazito nepolarne frakcije, ki bi jih danes uvrstili med lipide, bolj natančna definicija pa bi bila v veliki meri zgolj hipotetična. Voskovo maslo in rumeno obarvano olje zagotovo vsebujeta estre maščobnih kislin, z veliko verjetnostjo lahko sklepamo na trigliceride in voske v današnjem pomenu besede. Ehrmann opiše postopek saponifikacije (alkalne hidrolize omenjenih estrov), vendar se že iz opisa barve produkta vidi, da so prisotne tudi druge snovi, ki v močno alkalnem mediju dajejo rjavo obarvane produkte.

3. Mravljična kislina

Ehrmann nas pouči, da je bila mravljična kislina pomembna v farmaciji in medicini že v 19. stoletju. Predstavi nam način takratnega pridobivanja z oksidacijo sladkorjev in nadaljnjo reakcijo s koncentrirano žveplovo kislino. Postopek je izredno zapleten, izkoristki so nizki, produkt nečist, kljub vsemu pa je bila v tistem času priporočena kot zdravilo pri ohromelosti. Ehrmann kot zanimivost zabeleži tudi reakcijo med mravljično kislino in koncentrirano žveplovo kislino. Kot produkta nastaneta voda in ogljikov monoksid, kar se je Ehrmannu zdelo nenavadno. Anorganske kisline se dejansko obnašajo drugače, znanje organske kemije pa je bilo v tistem času še v povojih. Struktura karboksilne skupine pri organskih kislinah je bila določena šele dobrih 30 let kasneje.

Včasih se je mravljična kislina uporabljala kot sredstvo za konzerviranje, danes se uporablja kot topilo ali kot dezinfekcijsko sredstvo. (66)

Razgradni produkti destilacije organskih snovi

V tem poglavju Ehrmann opiše produkte razgradne destilacije organskih snovi, ki so jih poznali v 19. stoletju. Pove, da je večina sestavin ostala neznanih, razen dveh izjem, Dippelschenovega olja in empirevmatskega očetnega cveta. Posebej izpostavi odkritje dr. Reichenbacha iz Moravske in njegovo pomembno odkritje kreozota in pripomni, da ima pridobivanje iz lesnega kisa in katrana pomanjkljivosti, poleg vsega je delo zamudno, težko, zaradi neprijetnega vonja različnih sestavin katrana, pa delo v običajnem laboratoriju ni priporočljivo. Kreozot je staro ime za zmes fenola in njegovih etrov. Na osnovi podatkov o eksperimentih, ki jih Ehrmann navaja, lahko sklepamo, da gre v tem primeru za dokaj čist fenol.

Avtor podrobno opiše tudi lastnosti kreozota in njegovo delovanje. Pove, da se uporablja vse manj zaradi neprijetnega vonja, da nanesen na kožo povzroči odmiranje celic, lahko pride celo do poškodb jezika in neba. Zapisana je tudi priprava kreozotove vode in sicer je treba zmešati 12 granov kreozota z dvema unčama destilirane vode, pri tem je pomembno, da uporabimo steklenico. Slednje nakazuje, da imamo opravka s fenolom, saj je topnost ustrezna, pri etrih bi bila bistveno slabša. Ta voda naj bi imela posebne lastnosti, med drugim naj bi bila, tako kot t.i. Aqua Binelli, sposobna strjevati kri. Binelijeva voda, poimenovana po dr. Fedelu Binelliju iz Turina, je sprožila veliko zanimanja glede delovanja. Na koncu so opisane še posamezne dokazne reakcije za nekatere nečistoče prisotne v kreozotu: evpion (neki lahko hlapen ogljikovodik, po lastnostih bi ustrezal petroletru), oksidabilna snov, amoniak, očetna kislina, pikamar, pitakal ali še do takrat neznana snov. (67)

Nabor zdravil, s katerimi je v 19. stoletju razpolagal Lipič

Lipič je pri svojem zdravljenju upošteval Hipokratovo humoralno teorijo o nastanku bolezni, po kateri se neuravnoteženost telesnih sokov - diskrazija – zdravi z različnimi odvajali, emetiki, diaforetiki in puščanjem krvi. Pomemben vpliv na obolenja ljudi pripisuje okolju, v katerem so živeli, podnebnim ter socialnim razmeram. V delu opazimo, da je Lipič poznal in uporabljal zdravila, ki jih omenja v svojem učbeniku tudi Ehrmann, vendar pa so bila le redka učinkovita. V večji meri je uporabljal zdravila naravnega izvora, ki jih je nudila domovina, nabor drog iz tujine je bil omejen (skorja kininovca, kininjev sulfat, korenina ipekakuane, rabarbare, jalape in korenina kolombe). Pri zdravljenju svojih pacientov je največkrat uporabljal spodaj naštet zdravila:

- pri infekcijskih boleznih, malariji, glistavosti, griži je uporabljal skorjo kininovca ter alkaloida kinin ter kinhonidim (v obliki sulfata),
- za zdravljenje okužb z glistami je predpisoval Santonicum (*Artemisia cina* ali Flores Cinnae ali Contra) in korenino jalape (*Radix Jalapae*, pravilno tuber, gomolj mehiške ovijalke *Ipomea purga*),
- proti glistam in zaprtosti je predpisoval tudi kalomel, ki je prav tako omenjen kot topilo in resorbent
- proti vročinskim boleznim se je boril s pripravkom *Potio antemetica Rivieri* (pripravek iz belega sladkorja, destilirane vode, cimetovčeve vode, kalijevega karbonata, ki je pridobljen iz vinskega kamna),

- kot sredstvo proti boleznim, kjer se v telesu razvija preveč toplote, je uporabljal pripravek *Remedium refiregerans* (kislja raztopina po Hallerju, sestavljena iz etanola in koncentrirane žveplove kisline)
- proti izgubi vode pri griži je predpisoval pripravek *Potus acidulum* v kombinaciji z mucilago hordei (t.j. z ječmenovo sluzjo) ali z mano,
- kot ekspektorans je največkrat uporabljal *sulfuretum stibii aurantiacum* ali *sulfur auratum antimonii* (antimonov (V) sulfid), ki mu je po navadi dodal uprašeno korenino ipekakuane, za revmatična obolenja in podagri je kombiniral solanaceje (na primer *extractum belladonnae*) in opij (na primer kot *tinctura opii simplex*); večji odmerki so veljali kot bljuvala,
- kot glavni emetik je omenjen *Tartarus stibiatus*, kalijev antimonil tartrat oziroma kompleksni kalijev/ditartrato-diantimonat(III)/ s stabilnim kompleksnim anionom, ki nastane po segrevanju raztopine kalijevega tartrata (vinskega kamna) z antimonovim (III) oksidom,
- *Terra foliata Tartari*, pripravek iz kalijevega karbonata, je uporabljal kot znojilo (*diaforeticum*), topilo (*solvens*) in kot sredstvo za odvajanje vode (*diureticum*). (4)

V spodnji tabeli je predstavljen nabor zdravil, ki jih je Lipič uporabljal v letu 1828 in jih kasneje zapisal v knjigi Bolezni Ljubljčanov. Bolezni so razvrščene po mesecu v katerem je bila bolezen obravnavana. S krepkimi črkami so označene spojine, ki jih je Lipič uporabljal za zdravljenje in so hkrati omenjene tudi v Ehrmannovem učbeniku.

Preglednica 1: Nabor zdravil, ki jih je v svoji praksi uporabljal dr. Lipič

Bolezen	Zdravilo
Krustozna ali eksudativna goltna angina z vročico takega tipa, ki prehaja v nervoznega	Zdravljenje s topilnimi sredstvi (<i>solventia</i>); frakcioniran odmerek bljuvnega vinskega kamna (<i>tartratus emeticus</i>), mehčalna sredstva za grgranje (<i>gargarisma emollientia</i>), močnejše izpljuvanje, klistirji (<i>clysteres</i>), na tilnik mehurnik (<i>vesicans</i>), odvajalno zdravilo (<i>medicamen eccoproticum</i>), pijavke, sluzna zdravila (<i>mucilaginosi</i>). Pojem »topilna zdravila« ali tudi »raztapljajoča zdravila« še vedno temelji na humoralni patologiji in je zelo nedoločen. Splošna definicija, ki pa ne zajame vseh vidikov delovanja teh zdravil, je, da gre

	za tista zdravila, ki »plastično življenje spremenijo na tak način, da preveliko težnjo po tvorbi in oblikovanju zmanjšajo ali pa zmanjšajo pregosto organsko maso, tako da jo utekočinijo.« Delijo se na direktna topilna zdravila (<i>solventia directa</i>); ta se glede na učinek delijo na milejša (<i>solventia sensu stricto</i>) in močnejša (<i>solventia caustica</i>); in indirektna topilna zdravila (<i>solventia indirecta</i>). (4)
Gastrično-kataralna vročica	Amonijeva sol (<i>sal ammoniacus</i>) v prevretku sleza (<i>decoctum althaeae</i>), gorčični obliži (<i>sinapismi</i>) na meča. Za potenje in iztrebljanje blata: amonijev in kalijev acetat (<i>ammonia et lixiva acetica</i>).
Revmatično-žolčna vročica, ki slabi v intermitentno	Bljuvni vinski kamen (<i>tartratus emeticus</i>) in mehurnik (<i>vesicans</i>), poživljajoča-vzburjevalna sredstva (<i>diapnotica</i>), za paroksizme: sol kinina z žveplovo kislino (<i>sulphuricus corticis sal</i>). <i>Diapnotica</i> so interno poživljajoča-vzburjevalna sredstva za dihala in krvni obtok; gre večinoma za balzame in smole (npr. <i>Balsanum Peruvianum</i>). (4)
Trebušno-kataralna vročica, ki teži v nervozno	Magnezijev karbonat (<i>magnesia carbonica</i>) in gorčični obliži (<i>sinapismi</i>) na podplate; blag poparek ipekakuane (<i>infusum ipecacuanhae</i>) in praški kalomela (<i>pulveres calomelanos</i>), izločijo se črvi; mehurnik (<i>vesicans</i>) na srčno jamico.
Gastrično-nervozna vročica	Bljuvalo, poparek rabarbare s kafo (<i>rhei infusum cum camphora</i>); poparek arnike s kafo (<i>infusum arnicae camphoratum</i>); z arniko (<i>arnica</i>) kombiniral kolmež (<i>acorum</i>); kafo (<i>camphora</i>) in malo antimonovega vina (<i>vinum antimoniale</i>); grenčine (<i>amara</i>) in kininčeva skorja (<i>cortex</i>).
Žolčna peripnevmonija, ki se nagiba v nervozno	Zdravnik opravi puščanje krvi in pripravi kafo (<i>camphora</i>). Lipič svetuje kalomel (<i>calomelas</i>), gorčične obliže (<i>sinapismi</i>), epispastiki (<i>epispastica</i>).
Menstrualna metroragija	Mešanica češnjeve in cimetovčeve vode (<i>mixtura ex aquis cerasorum et cinnamomi</i>), pomešano s Hallerjevim eliksirjem (<i>acidum Halleri elixirum</i>), mrzli kisovi obkladki (<i>fomenta frigida acetata</i>), obkladki narejeni iz aromatične vode vinskega špirita (<i>fomenta ex aqua aromatica et spiritu vini facta</i>),

	galun (<i>alumen</i>), klistirji (<i>clysteres</i>), čistilna sredstva (<i>purgationes</i>) Liquor acidulus Halleri = Elixir acidum Halleri = Elixir vitriola simplex je pripravljen iz enakih delov destilirane vinskega cveta (etanola) gostote 0,850 in koncentrirane žveplove kisline. (4)
Subinflamatorna vročina s kongestijami v glavi, nastala iz zavrtega delovanja herpesa	Kožo pokriti z živosrebrovim obližem trobelike (<i>emplastrum cicutae mercuriale</i>), čistilne pijače (<i>sorbitiones depurantes</i>), protivnetna čistila (<i>purgationes antiphlogisticae</i>), prevretek grenkoslada z antimonovim vinom (<i>decoctum dulcamarae cum vino antimonii</i>).
Metastatska apopleksija, ki se pridružuje revmatično-žolčni pljučnici s plevritisom	Uporaba amonijeve soli (<i>sal ammoniacus</i>), kafr (<i>camphora</i>), antimonov sulfid (<i>sulphur auratum</i>), naprtec (<i>digitalis</i>), gorčični obliži (<i>sinapismi</i>)
Črnožolčna vročica (venozna), ki se nagiba v nervozno	Frakcionirani odmerki rabarbare (<i>rheum</i>) proti driski; prevretek plazeče pirnice (<i>decoctum graminis</i>) je zamenjal z zmernimi odmerki nevtralnega kalijevega sulfata (<i>arcanum duplicatum</i>) in solitra (<i>nitrum</i>); napitek iz vinske kisline (<i>acidum tartaricum</i>); šibek poparek ipekakuane z amonijevo soljo (<i>infusum ipecacuanhae cum sale ammoniaci</i>), solitrov prašek (<i>pulvisculus nitrosus</i>); prevretek plazeče pirnice (<i>decoctum graminis</i>) s kančkom antimonovega vina (<i>vinum stibiatum</i>) in eno drahmo amonijevega acetata (<i>ammonium aceticum</i>); grenčine (<i>amara</i>) in krepila (<i>roborantia</i>), rubefaciens (<i>rubefaciens</i>) proti bolečini v ledjih. <i>Arcanum duplicatum</i> »podvojeni arkanum« pa je sinonim za <i>Kali sulphuricum</i> = <i>Sal polichrestum Glaseri</i> = <i>Sulfas lixivae</i>, nem. <i>Doppelsalz</i> = nevtralni kalijev sulfat; <i>duplicatum</i> »podvojeni« zato, ker vsebuje dva iona kalija in en anion žveplove kisline: K_2SO_4, medtem, ko kisli kalijev sulfat vsebuje samo en K ion; $KHSO_4$. <i>Arcanum duplicatum</i> so predpisovali z drugimi odvajali. (4)
Verminoza vročica s potenjem	Kiselkasta pijača (<i>potum acidulum</i>), majhni odmerki bljuvalnega vinskega kamna (<i>tartarus</i>)

	emeticus); razredčene mineralne kisline (<i>acida mineralia diluta</i>), poparek kadulje (<i>infusum salviae</i>); Proti glistam kalomel (<i>mercurius dulcis</i>) .
Verminozna atrofija	Pelin (<i>santonium</i>), rabarbara (<i>rheum</i>), kalomel (<i>calomela</i>) ; to je povzročilo izločenje gliste.
Dvojna intermitentna kvartana malarija	Mešanica (<i>mixtura</i>), ki je vsebovala izvleček regrata (<i>extractum taraxaci</i>) in natrijev acetat (<i>natrum aceticum</i>) za lažje izločanje blata. Prevretek regrata in skorje kininovca (<i>decoctum taraxaci et corticis peruviani cum sale ammoniaco</i>) proti vročini. Okrevanje je krepila skorja kininovca (<i>cortex</i>). Skorja, nadomeščena s kininovim sulfatom (<i>sal illius (sc. Corticis) sulphuricus</i>) .
Epilepsija z ambliopijo in hipertrofijo levega dela srca	Baldrijan (<i>valeriana</i>) z arniko (<i>arnica</i>), bljuvni vinski kamen (<i>tartarus emeticus</i>) , za blažitev kašlja opijeva tinktura (<i>laudanum</i>) , dunajski lajšalni poparek (<i>infusum laxativum Viennense</i>) proti epileptičnim prodomom; mehurnik (<i>vesicans</i>), kafra s črnim zobnikom in bobrovino (<i>camphora cum hyoscyamo et castoreo</i>).
Plevritična intermitentna terciana malarija	Prevretek plazeče pirnice z Glauberjevo soljo (<i>decoctum graminis cum sale Glauberi</i>) , mehurnik (<i>vesicans</i>)
Intermitentna terciana malarija z eklampsijo	Čistilo (<i>purgans</i>), sulfat kininove soli (<i>chinae sal sulphuricus</i>) .
Peritonealno vnetje maternice pri histerični bolnici, ki v nadaljevanju preide v intermitentno	Pijavke, čistilo (<i>purgans</i>), zelo razredčena voda lovorikovca (<i>aqua laurocerasi dilutior</i>), uporaba kininovega sulfata (<i>sal coritis sulfuricus</i>) .
Parenhimsko vnetje vranice s subintermitentnim tipom vročice	Notranja uporaba prevretka plazeče pirnice s solitrom in nevtralnimi kalijevim sulfatom (<i>decoctum graminis cum nitro et arcano duplicato</i>) ; kalomel z izvlečkom pikastega mišjaka v prahu (<i>calomel cum extracto conii maculati in pulvere</i>) , liniment živega srebra in pikastega mišjaka z dodatkom kafre (<i>linimentum hydargyri et conii camphoraceum</i>) .
Podagra, ki kritično nastopa ob kataralni anginozni vročici z zadušitveno-apoplektičnimi kongestijami	Protivnetna mešanica (<i>mixtura antiphlogistica</i>), vrat se prekrije z živosrebrovim obližem (<i>emplastrum mercuriale</i>) , uporaba znojil (<i>diaphoretica</i>),

	antimonov sulfid (<i>antimonii sulphur auratum</i>) z izvlečkom preobjede (<i>extractum aconiti</i>) proti bolečinam; gorčični obliži (<i>sinapismi</i>).
Želodčno-nervozna vročica	Kiselkasta pijača (<i>potus acidulus</i>), en gran bljuvnega vinskega kamna (<i>tartarus emeticus</i>) ; ipekakuana (<i>ipecacuanha</i>) z namenom, da bi bruhal, na meča so polagali gorčične obliže (<i>sinapismi</i>); pijavke na senca, mehurnik (<i>vesicans</i>) na tilnik; raztopina z dodatkom mane s prečiščenim vinskim kamnom (t.j. kalijev natrijev tartrat) (<i>solutio mannata cum tartaro depurato</i>) , z raztopino amonijevega acetata (<i>spiritus Mindereri</i>) ; praški kafe z ipekakuano (<i>pulveres camphorati cum ipecacuanha</i>); kalomel, dodan kafri (<i>calomela camphorae interpolata</i>) ; poparek rabarbare (<i>infusum rhei</i>) zaradi nenehnih nečistot ob zapeki blata; grenčine (<i>amaricantia</i>) in skorja kininovca (<i>cortex</i>).
Revmatična vročica z medrebrno prizadetostjo	prevretek plazeče pirnice s kalijevim acetatom, kasneje z amonijevim acetatom (<i>decoctum graminis cum lixivia, demum ammonio, acetitis</i>) , krepila (<i>roborantia</i>) za okrevanje.
Zlatenični čeljustni krč novorojenčkov	Bjuvala (<i>emetica</i>), čistila (<i>purgantia</i>), kopeli (<i>balnea</i>) in dajanje terjakovega obliža z živim srebrom (<i>emplastrum theriacale cum mercurio</i>) na hipohondrija, z največjo previdnostjo je odmerjal kristavec (<i>stramonium</i>) ; soda (<i>soda carbonica</i>) in magnezijev karbonat (<i>magnesia carbonica</i>) za odpravljanje kislega zadaha iz ust. Terjak je bila zdravilna mešanica, v kateri je bilo okoli 70 živalskih in rastlinskih drog, primešanih medu, z njim pa so zdravili vse bolezni in zastrupitve. Zdravilo je sestavljala vrsta začimb s karminativnim in digestivnim učinkovanjem, zgoščen vodni ekstrakt brinovih storžkov, opij , med idr. (4)
Gastroenteritis s peritonitisom in malarijo intermitentnega tipa	Pijavke, klistir (<i>clyster</i>), emulzija (<i>emulsio</i>), volneni trakovi (<i>panni lanei</i>), prepojeni s toplimi prevrečki mehčal (<i>tepida decocta emollientium</i>) dani na trebuh.

Žolčna vročica, v nadaljevanju intermitentna	Veliko kiselkaste pijače (<i>potus acidulus</i>), prevretek plazeče pirnice z granom bljuvnega vinskega kamna (<i>decoctum graminis cum grano tartari emetici</i>) , dve drahmi vinske smetane (<i>cremor tartari</i>), solitrova mehčala (<i>emollientia nitrosa</i>) , masiranje, magnezij (<i>magnesia</i>) , voda lovorikovca (<i>aqua laurocerasi</i>); topilne solne prevretke (<i>decocta solventia salina</i>) zamenja z rabarbaro (<i>rheum</i>); moderni kalijev klorat (<i>sal febrifugus</i>) .
Želodčna vročica, prehajajoča v intermitentno z oftalmijo	Kirurg je predpisal boraksovo raztopino za izpiranje oči (<i>collyrium boraxatum</i>) in čistilne praške (<i>pulveres purgantes</i>). Lipič je dal nevtralni kalijev sulfat (<i>arcanum duplicatum</i>) za odvajanje blata, pijavke, solne raztopine (<i>salina</i>), rabarbaro (<i>rheum</i>), sol skorje kininovca (<i>sal corticis</i>) .
Črnožolčna vročica (ali venozna), prehajajoča v intermitentno	Veliko tekočine, prevretek tamarind s soljo z dodatkom živega srebra (<i>decoctum tamarindorum cum sale medio</i>) , predel jeter mazati z živosrebrovim mazilom (<i>unguentum mercuriale</i>) .
Makulozna krvavitvena bolezen, prehajajoča v polnorazvito pljučno jetiko	Soliter (<i>nitrum</i>) , oljna mešanica (<i>mixtura oleosa</i>), voda lovorikovca (<i>aqua laurocerasi</i>) Mixtura oleosa PH Austr. Oleum amygdalarum 10,0 Gummi arabicum pulverisatum 5,0 Sirupus sacchari alb. 20,0 Aquae dstill. 165,0 (op.p) (4)
Kronični hepatitis	Bljuvni vinski kamen (<i>tartarus emeticus</i>) , prevretek regrata s kalijevim tartratom (<i>decoctum taraxaci cum lixiva tartarica</i>)
Anasarka in trebušna vodenica, ki sta ponovno nastopili po garjah	Pijavke in vroči ovitki (<i>cataplasmata</i>) na trebuh ter bezgova mešanica s solitrom (<i>mixtura sambucina cum nitro</i>) , naprstec (<i>digitalis</i>). Zdravljene impetiga: prevretki (<i>decocta</i>) repinca (<i>bardana</i>), kislice (<i>lapathum</i>) in grenkoslada (<i>dulcamara</i>), blago mazilo (<i>unguentum</i>) iz cinkovega oksida (<i>oxydum zinci</i>) .
Škrofuloza z izčrpavajočo vročino	Morske toplice v Trstu; pijača, prepojena s kislim

	Hallerjevim eliksirjem (<i>elixirium acidum Halleri</i>) in prevretek korenine cikorije z rabarbaro (<i>decoctum radidis cichorei cum rheo</i>) ter zelišča divje vijolice (<i>viola tricolor</i>); lišaj (<i>lichen</i>) in izvleček pomarančnih lupin (<i>extractum corticum aurantiorum</i>); na razjede obliž iz galbana z žafranom (<i>emplastrum de galbano crocatum</i>), zmehčan z živosrebrovim oksidom (<i>mercurius praecipitatus ruber</i>); interno poparek (<i>infusum</i>), pozneje prevretek kininovčeve skorje (<i>decoctum corticis peruviani</i>); gibanje na svežem zraku; Na razjede: ovoj iz rumenega voska (<i>cera citrina</i>), borove smole (<i>resina pini</i>), ovčjega loja (<i>sebum ovile</i>), železovega malata (<i>ferrum malicum</i>).
Histerično-verminozna nimfomanija	Ovoji s kafro (<i>camphora topica</i>), hladni ovoj, kalomel (<i>mercurius dulcis</i>) za odvajanje blata, v katerem je odkril Bremserjeve bičeglavce; notranja uporaba: poparek baldrijana in pelina (<i>infusum valerianae et santonicis</i>), kalomel s kafro in čudežnico (<i>mercurius dulcis cum camphora et jalapa</i>), enim zdravilom je dodal še črni zobnik (<i>hyoscamus</i>), drugim opij (<i>opium</i>); injekcije z vodno raztopino (<i>solutio aquosa</i>) živega srebra z gumiarabikom (<i>mercurus gummosus</i>), z izvlečkom črnega zobnika (<i>extractum hyoscyami</i>) ali z vodo lovorikovca (<i>aqua laurocerasi</i>); pijavke, smrdljivi asand (<i>asa foetida</i>) z izvlečkom encijana (<i>extractum gentianae</i>) in Dipplovo olje (<i>oleum Dippelii</i>) v pilulah. <i>Oleum Dippelii</i> je terpentinovo olje.
Periodična eklampsija	Poparki kamilice (<i>infusa chamomillae</i>) in opij (<i>opium</i>) za pomiritev, namakanje nog v topli vodi (<i>pediuvia calida</i>) za ustavitev izmečka krvi; poparek kamilice (<i>infusa matricariae</i>) in pilule bakrovega amonijevega sulfata (<i>cuprum ammoniacale sulphuricum</i>); toplice v Dobrni (Neuhaus) za utrditev zdravje.
Periodična eklampsija	Prašek pelinove korenine (<i>pulvis radidis artemisiae</i>); pilule, napolnjene z miro (<i>myrrha</i>), izvlečkom

	baldrijana (<i>extractum valerianae</i>) in žafranom (<i>crocus</i>); poparek iz cvetočega cveta kamilice (<i>infusum herbae floridae matricariae</i>) in žafranove tinkture (<i>tinctura croci</i>), dodal je boraks (borax); ob nepričakovanih napadih večji odmerek praška cvetočega cveta kamilice (<i>pulvis herbae floridae matricariae</i>). Boraks je natrijev tetraborat.
Žolčno-vnetna griža	Pijavke, mehurniki (<i>vesicantia</i>), notranja mehčala (<i>interna emollientia</i>), opij v oljni mešanici (opium in mixtura oleosa), razredčena voda lovorikovca (<i>aqua laurocerasi dilutioris</i>).
Žolčna vročica (močvirska)	Kiselska pijača (<i>potus acidulus</i>), bljuvni vinski kamen (tartratus emeticus), mehurnik (<i>vesicans</i>).
Dvojna intermitentna terciana malarija, s kongestivno hepatosplenalgijo	Ob nevročinskih stanjih je dajal rabarbaro z grenko soljo (rheum cum sale amaro); pijavke, sol kininovčeve skorje (sal corticis), za bolečine je uporabil mazilo iz živega srebra in amonija (unguentum hydrargyri et ammoniae), za napihnjenost hipohondrijev vodni izvleček regrata in aloe (<i>extractum taraxaci et aloes aquosum</i>) ter kalijevim tartratom (lixiva tartarica); za moči pa grenčine (<i>amaricantia</i>). Grenka sol, lat. <i>sal amarus</i> je magnezijev sulfat. (4)
Dvojna intermitentna terciana malarija s kongestivnim vnetjem vranice in epilepsijo	Prerez safenske vene, prevretek plazeče pirnice s solitrom in nevtralnimi kalijevim sulfatom (decoctum graminis cum nitro et arcano duplicato), pijavke; poparek baldrijana (<i>infusum valerianae</i>), salinično čistilo (<i>salinum purgans</i>) za odvajanje blata, kalijev klorat (febrifugus sal).
Vnetje vranice z nervozno vročico in grižo	Pijavke, obdali so ga z vročimi ovitki (<i>cataplasmata</i>) in z mano s kalijevim tartratom (manna cum lixiva tartarica), mehurnik, arnika (<i>arnica</i>), kafa (<i>camphora</i>), gorčični obliži (<i>sinapismi</i>); proti griži: oljne mešanice z opijem (mixturae oleosae cum opio), kafa (<i>camphora</i>), arnika (<i>arnica</i>), mehurniki.
Revmatični lumbago	Pijavke, klistirji (<i>clysteres</i>), odvajala (<i>eccoproctica</i>), nitрати (nitrosa), vroči ovitki (<i>cataplasmata</i>), kalomel z opijem (calomel cum opio), odvzem krvi

	s kupicami; poživiljajoča-vzburljiva sredstva (<i>diapnoica</i>) in ponovno bučke (<i>cucurbitulae</i>); protibolečinsko mazilo (<i>linimentum anodynum</i>).
Meningoencefalitis	Seignettova sol (<i>sal Seignette</i>) , pijavke, mehurčki (<i>vesicantia</i>). Seignettova sol je kalijev natrijev tartrat $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$. V medicini se uporablja kot blago odvajalo. (4)
Papulozna škrlatinka	Pijavke, gorčični obliži (<i>sinapismi</i>), prevretek sleza s solitrom (<i>decoctum althaeae cum nitro</i>) , vroči ovitki (<i>cataplasma</i>), poživiljajoča- vzburljiva sredstva (<i>diapnoica</i>), kalomel (<i>calomel</i>) , obliž detelje (<i>emplastrum meliloti</i>), čistilo (<i>purgans</i>).
Encefalitis s sumom na škrlatinko	Klistir (<i>clyster</i>), češnjava voda (<i>aqua cerasorum</i>) in soda bikarbona (<i>soda subcarbonica</i>) , mlačna mehčala (<i>emollientia tepidula</i>), odvajalno zdravilo (<i>medicamen eccoproticum</i>), pijavke, mehurčki (<i>vesicans</i>).
Gladka škrlatinka z grižo in posledičnim edemom	Mehčalni prevretek (<i>decoctum emolliens</i>), gorčični obliži (<i>sinapismi</i>); okrevanje ob prevretku plazeče pirnice s kalijevim acetatom (<i>decoctum graminis cum lixiva acetica</i>) , in naprstcu (<i>digitalis</i>)
Gladka škrlatinka z grižo in gangrenoznim abscesom na vratu, ki se pridruži dvojni kvartani	Pijavke, grižo je skušal brzdati s sluznimi zdravili (<i>mucilaginosi</i>); živosrebrov obliž (<i>emplastrum mercuriale</i>) , vroči mehčalni ovitek (<i>cataplasma emolliens</i>), kalomel (<i>calomel</i>) , vroči ovitki (<i>cataplasmata</i>).
Žolčno-vnetna griža z bruhanjem	Pijavke, uživanje emulzije (<i>emulsio</i>), opijeva tinktura (<i>tinctura thebaica</i>) z nekaj kapljicami oljne mešanice (<i>mixtura oleosa</i>) , mešanica brez opija.
Žolčna kolera	Riverijev napitek (<i>Riverii potio</i>) z nekaj kapljicami opija (<i>laudanum</i>) , preostale nečistoče je odpravil s prevretkom plazeče pirnice (<i>decoctum graminis</i>) in s kalijevim tartratom (<i>lixiva tartarica</i>) . Z izrazom <i>Laudanum</i> »lavdanum« (oz. <i>Opii tinctura</i>) so v srednjem veku poimenovali sredstva proti bolečinam, pozneje samo opij. (4)
Vnetna vročica z izredno prizadetostjo želodca	Odvajalo (<i>eccoproticum</i>), doza solitra (<i>nitrum</i>)

Peritonealni hepatitis	Pijavke in vroči ovitki, solitna mešanica (<i>mixtura nitrosa</i>) z nevtralnimi kalijevim sulfatom (<i>arcantum duplicatum</i>) , odvzem krvi
Žolčna vročica z vnetjem želodca in vranice, slabeča v intermitentno	Pijavke, vroči ovitki (<i>cataplasmata</i>), notranja mehčala (<i>interna emollienta</i>) in kiselkasta pijača (<i>aciduli haustus</i>); prevretek plodov tamarinde (<i>decoctum fructuum tamarindorum cum tartaro depurato</i>), hipohondrija je omehčalo neapeljsko mazilo (<i>unguentum Neapolitanum</i>), sol kininovčeve skorje (<i>sal corticis</i>), bolnik je zavračal kalijev klorat (<i>sal febrifugus</i>) , notranja topila (<i>solventia interna</i>) zmanjšajo oteklost hipohondrijev.
Nervozna griža	Kafra (<i>camphora</i>), opij (<i>opium</i>) in epispastiki (<i>epispastica</i>), tople kopeli, mehčala (<i>emollienta</i>), poživiljajoča vzburjevalna sredstva (<i>diapnoica</i>), pijavke, korenina <i>colombo</i> (<i>radix colombo</i>), prašek opija in kafe (<i>pulveres opii et camphorae</i>) ; prevretek kinonovčeve skorje z opijem (<i>decoctum corticis peruviani cum opio</i>); ambra (<i>ambra</i>) Korenina <i>colombo</i> je grenko tonično sredstvo za pospeševanje prebave in asimilacije pri diareji, koleri in meleni. (4)
Žolčna kolera	Voda višenj (<i>aqua cerasorum nigrorum</i>) s sodo (<i>soda carbonica</i>) in emulzijami (<i>emulsiones</i>); Rivierov napitek (<i>potio Riverii</i>) in raztopina z dodatkom mane (<i>solutio mannata</i>).
Trebušna vodenica in anasarka, infalamatorni učinek vnetja vranice in peritoneja	Vinska smetana in trd kalijev acetat (<i>cremor et terra foliata tartari</i>) za odvajanje urina, pijavke, mošnjo je odprl in oskrbel z Goulardovo vodo (<i>aqua Goulardi</i>); prašek kalomela (<i>pulveres calomelani</i>) in škrlatnega naprstca (<i>digitalis purpurea</i>).
Afte sesajočih dojenčkov	Dojilji je predpisal praške rabarbare s sodo (<i>pulveres rhei cum soda carbonica</i>) , za dojenčka: na usta namazati med z lističi vrtnic z razredčeno žveplovo kislino (<i>mel rosarum cum acido sulfurico diluto</i>).
Kronična vnetje želodca in pljučnica	Puščanje krvi, prevretek sleza z amonijevo soljo (<i>decoctum althaeae cum sale ammoniaco</i>) in sok sladkega korena (<i>succus liquiritiae</i>) za lažje

	izkašljevanje, voda lovorikovca (<i>aqua laurocerasi</i>), mazilo antimonovega tartrata (<i>unguentum stibii tartarici</i>) , prevretek islandskega lišaja z opijem (<i>decoctum lichenis islandici cum opio</i>).
Opeklina podlakti in roke	Domači so uporabljali moko, olje, saje itd. in del pokrili s platnenimi povoji (<i>linteola</i>) Lipič je med prste in na povitje celotnega prizadetega dela dal voščeni ovoj (<i>ceratum</i>) iz belega voska, ovčjega loja, svinčevega acetata (<i>plumbum aceticum</i>) in opija (<i>opium</i>) ; za notranjo rabo je dal mandljevo emulzijo s solitrom (<i>amygdalina emulsio cum nitro</i>) zaradi vročinskega stanja; granulacijo je umerjal z razredčenim kavstikom (<i>causticum attenuatum</i>).
Intermitentna dvojna terciana malarija, pljučnična	Amonijev acetat (<i>ammoniac acetica</i>) in kalijev acetat (<i>lixiva acetica</i>) v malinovcu (<i>aqua rubi idaei</i>); frakcioniran odmerek bljuvnega vinskega kamna (<i>tartarus emeticus</i>); topila (<i>solventia</i>), kininijev sulfat (<i>sal chinae sulphuricus</i>) , blag prevretek same skorje kininovca (<i>decoctum corticis ipsius chinae</i>).
Intermitentna migrena	Alteranti (<i>alterantia</i>), blaga poživljajoča vzburjevalna sredstva (<i>diapnoica</i>), kininijev sulfat (<i>sal corticis</i>) . Alteranti - te zdravilne učinke bi lahko poslovenili kot »preusmerjevala« ali »spreminjala«. Gre za snovi z ostrim dražilnim delovanjem na ganglijski sistem. (4)
Hepatitis in njegove posledice	Puščanje krvi, blažilna pijača, soliter z nevtralnimi kalijevim sulfatom (<i>nitrum cum arcano duplicato</i>) ; aromatična zdravila (<i>aromatica</i>), grenčine (<i>amara</i>), diuretiki (<i>diuretica</i>)
Gangrenozni šen	Voščeno mazilo (<i>ceratum</i>) s kančkom kafre (<i>camphora</i>), opij (<i>opium</i>) za spanje, preveza iz digestivnega mazila (<i>unguentum digestivum</i>) z jajčnim rumenjacom, notranja in zunanja krepčila (<i>roborantia</i>). Digestivna mazila pospešujejo oz. izboljšujejo gnojenje. (4)

Akutnejši bronhitis ob kronični in piktonski koliki	Antigastriki (<i>antigastrica</i>), čistila (<i>purgantia</i>), zlatobarvni antimonov sulfid (<i>sulphur auratus antimonii</i>) z izvlečkom črnega zobnika (<i>extractum hyoscyami</i>), amonijevo sol (<i>sal ammoniacus</i>) z naprstcem (<i>digitalis</i>); prevretek grebenuše (<i>decoctum senegae</i>) z antimonovim vinom (<i>vinum antimonii</i>) ter znova izvlečka črnega zobnika (<i>extractum hyoscyami</i>). Zlatobarvni antimonov sulfid je antimonov (V) sulfid . (4)
Ponovna pljučnica s plevritisom	Prašek naprstca (<i>pulvis digitalis</i>) s kalomelom (<i>calomel</i>).
Vnetje moda	Pijavke, soliter (<i>nitrum</i>) , salinična čistila (<i>purgantia salina</i>) in živosrebeov klorid (<i>mercurius dulcis</i>); mazilo kalijevega jodida (<i>unguentum lixivae hydrodicae</i>).
Gladka škrlatinka brez luščenja, z izcejanjem iz ušesa	Pijavke na tilnik, na podplate gorčične obliže (<i>sinapismi</i>) in na bulo amonijevo sol (<i>sal ammoniacus</i>) , kalomel (<i>calomela</i>) ; kalijev acetat (<i>lixiva acetica</i>).
Vnetje sapnika in bronhijev	Pijavke, vroči ovitki (<i>cataplasmata</i>) in amonijevo sol (<i>sal ammoniacus</i>) , kalomel (<i>calomela</i>).
Vnetje obušesne žleze slinavke, pozno gnoječe se	Para (<i>vapores</i>), voda za izpiranje (<i>colutoria</i>), vroči ovitki (<i>cataplasmata</i>), pijača (<i>potus</i>), mehčala (<i>emollientia</i>), pijavke, amonijevo sol (<i>sal ammoniacus</i>) ; <i>rubefaciens</i> (<i>rubefaciens</i>), notranja in zunanja raba živosrebrovih zdravil (<i>mercurialia</i>) in trobelike (<i>conium maculatum</i>), mehčala (<i>emollientia</i>). <i>Rubefaciens</i> <i>rubefaciens</i> ali <i>rubefaciens</i> je snov, ki draži kožo in na njej povzroča nastajanje rdečine (<i>rubor</i>), obenem pa tudi povečano prekrvavljenost globlje v njej. (4)
Hujša goltna angina	Odvzem krvi iz safenske vene, pijavke, obkladki (<i>fomenta</i>), klistirji (<i>clysteres</i>), voda višenj (<i>aqua cerasorum</i>) z amonijevo soljo (<i>sal ammoniacus</i>) , frakcioniran odmerek bljuvnega vinskega kamna (<i>tartarus emeticus</i>) , ricinusovo olje (<i>oleum ricini</i>) z vodo lovorikovca (<i>aqua laurocerasi</i>); pijavke in

	obkladki (<i>fomenta</i>).
Gladka škrlatinka brez luščenja	Raztopina amonijeve soli (<i>solutio salis ammoniaci</i>) , pijavke, sivo živosrebrovo mazilo (<i>unguentum mercuriale griseum</i>) , kalomel (<i>calomela</i>), mehurniki (<i>vesicantia</i>), dispeptiki (<i>dyspeptica</i>), sredstvo za bruhanje (<i>vomitorium</i>), klistirji (<i>clysteres</i>), gorčični obliži (<i>sinapismi</i>), terapija z amonijevo soljo (<i>sal ammoniacus</i>) .
Beli tumor na kolenu	Bolečino je blažil s pijavkami in mehčalnimi ovitki (<i>cataplasmata emollientia</i>), za oteklino je poskrbel z aromatičnimi obkladki (<i>aromatica fomenta</i>), povijanje z obližem iz trobelike z živim srebrom (<i>emplastrum de cicuta mercuriali</i>) , kasneje dodana gumijasta smola mlečka (<i>gummiresina euphorbii</i>) in za notranjo uporabo živosrebrov klorid (<i>mercurius dulcis</i>) .
Otroška atrofija	Zdravilo iz vodne tinkture rabarbare (<i>tinctura rhei aquos</i>), izvlečka pomarančne lupine (<i>extractum corticis aurantiorum</i>), izvlečka kininovčeve skorje (<i>extractum corticis peruviani</i>) in potrošnikovega sirupa z rabarbaro (<i>syrupus cichoreus cum rheo</i>).
Skorbut, ki ga je pospešilo živo srebro, ko so ga napačno diagnozirali kot škrljevsko bolezen	Bolnik si je na goleni mazal rdeče živosrebrovo mazilo (<i>unguentum mercuriale rubrum</i>) , nemudoma se je pojavilo ulcerativno vnetje ust. Pri zdravljenju je Lipič uporabil sredstva proti skorbutu (<i>antiscorbutica</i>), kisline, zlasti mineralne (<i>acida mineralia</i>), kasneje žveplove kisline (<i>acida sulphurata</i>) , nato pa kininovčevo skorjo (<i>cortex</i>); krepila (<i>roborantia</i>).
Anomalni artritis	Pijavke, mehurnik (<i>vesicans</i>), Plummerjev prašek z opijem (<i>pulvis Plummeri cum opio</i>) , izmenoma s čistili (<i>purgantia</i>); praški iz ipekakuane (<i>ipecacuanha</i>), preobjeda (<i>aconitum</i>), gvajak (<i>guaiacum</i>), žveplove kopeli (<i>balnea sulphurata</i>) , otrobne kopeli (<i>balnea furfuracea</i>); blago bljuvalo (<i>subemeticum</i>), pijavke, vroči ovitki (<i>cataplasmata</i>), tamarinde (<i>tamarindi</i>), polmehurnik (<i>semivesicans</i>)
Artritis z intermitentno vročino	Blago bljuvalo (<i>subemeticum</i>), grenkoslad (<i>dulcamara</i>) in antimonovi sulfati (<i>antimonialia</i>)

	sulphata), pijavke, kalomel (calomela); pogosteje predpisana čiščenja, gvajak (<i>guaiacum</i>), preobjeda (<i>aconitum</i>), aloja (<i>aloë</i>), etiopski antimon (aethiops antimonialis) v obliki pilul, mehurnik (<i>vesicans</i>), namakanje nog (<i>pediluvia</i>) in smolnati obliž (<i>emplastrum piceum</i>); vročico je zdravil s topili (<i>solventia</i>) in grenčinami (<i>amaricantia</i>), močnejša čistila zaradi zaprtja (<i>purgantia</i>); neapeljsko mazilo (<i>unguentum neapolitanum</i>) pri vročici, glavobola niso pregnala bljuvala (<i>emetica</i>), blažja bljuvala (<i>subemetica</i>), čistila (<i>purgantia</i>), topila (<i>solventia</i>), arnika (<i>arnica</i>), temveč pijavke; kininijev sulfat (sal chinae sulphuricus), topila (<i>solventia</i>), pijavke, navadne tople kopeli.
Intermitentna trojna kvartana malarija, pogosteje ponavljajoča se	Pijavke na glavo, bljuvalo (<i>emeticum</i>), topilo (<i>solvens</i>), kininijev sulfat (sal chinae sulphuricum); grenka topila (<i>amara solventia</i>), sol skorje kininovca (<i>sal corticis</i>); dunajski lajšalni napoj (<i>aqua laxativa Viennensis</i>), topilne pilule (<i>pilulae solventes</i>), čist podeželski zrak.
Anomalna intermitentna vročica pri histerični bolnici	Topila (<i>solventia</i>), kininov prašek (chinae pulvis), kininova tinktura (chinae tinctura), kininova sol (sal chinae), kininov sulfat (sal chinae), ista sol z opijem (opium); voda lovorikovca (<i>aqua laurocerasi</i>).

SKLEP

V diplomski nalogi smo se osredotočili na farmacevtsko-kemijski del Ehrmannovega učbenika iz leta 1834. Besedila smo prevedli, natančno preučili in jih primerjali z današnjim znanjem farmacevtov. Pri tem smo si pomagali s sodobno Hagerjevo podatkovno zbirko.

Ehrmann v drugem delu učbenika opisuje predvsem sintezo oziroma izolacijo anorganskih in organskih spojin, rastlinskih kislin in alkaloidov, drog rastlinskega izvora, razgradnih produktov organske destilacije in drugih neopredeljenih snovi. Ponekod navede tudi lastnosti in izgled snovi, le redko tudi samo uporabo. Vse izolacije potekajo na podoben način, z današnjega vidika so zapletene in ne vodijo do povsem čistih produktov, ustrezajo pa duhu časa, v katerem je živel Ehrmann. Večina imen, ki jih uporablja za poimenovanje spojin, se je ohranila in jih poznamo še danes, nekatera so se skozi zgodovino izgubila (Kermes) ali pa imajo snovi drugačno kemijsko sestavo, kot je predpostavljala Ehrmann. Zaradi dejstva, da avtor v tem delu učbenika, le redko omeni uporabo snovi, smo te težje primerjali z današnjo uporabo. Ugotovili pa smo, da je večina snovi, ki jih omenja, danes še vedno prisotna v farmaciji. Nekatere so se ohranile le v homeopatiji, spet druge so našle pomen na drugih področjih ali pa so danes obsoletne.

V diplomsko delo je vključena tudi preglednica zdravil, ki jih je leta 1828 v svoji praksi uporabljal ljubljanski mestni zdravnik dr. Lipič. Poudarjena so tista zdravila, ki jih v svojem učbeniku omenja tudi Ehrmann. Ugotovili smo, da je Lipič uporabljal predvsem cenejša zdravila naravnega izvora, ki so mu bila dostopna, vendar, kot je sam zapisal, je bilo zdravljenje v številnih primerih neuspešno.

LITERATURA

- (1) Mart. S. Ehrmann: Das Neueste und Wissenwertheste aus den ganzen Umfange der Pharmazie und ihrer Grundwissenschaften, Wien, 1834
- (2) Walther Kern, H. J. Roth, W. Schmid etc.: Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, Springer-Verlag, Berli, Heidelberg, New York, 1967
- (3) O najnovejši izdaji Hagerjeve zbirke: http://www.govi.de/product_info.php?info=p842_Hagers-Enzyklopaedie-der-Arzneistoffe-und-Drogen.html Datum dostopa: 15.8.2012
- (4) Dr. Fran Viljem Lipič: Bolezni Ljubljčanov, Padova, 1836; uredila Zvonka Zupanič Slavec, založba ZRC, Ljubljana, 2007
- (5) Reaumurjeva temperaturna lestvica: http://en.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9aumur_scale Datum dostopa: 15.8.2012
- (6) Salzsäure, konzentrierte, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (7) Natriumchlorid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (8) Iod, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (9) Phosphorus, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (10) Phosphorsäure, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (11) Schwefel, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (12) Schwefel, gefällt, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (13) Schwefel, gereinigter, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (14) Schwefel, kolloidaler, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (15) Schwefel, sublimierter, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (16) Cyanwasserstoff, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (17) Kaliumthiocyanat, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (18) Antimon, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (19) Antimon(III) chlorid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008

- (20) Antimon(III) sulfid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (21) Antimon(V) sulfid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (22) Silber, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (23) Silberacetat, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (24) Silbernitrat, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (25) Quecksilber, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (26) Quecksilber(I)chlorid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (27) Quecksilber(II)chlorid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (28) Quecksilber(II)cyanid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (29) Eisen(III)hexacyanoferrat(II), Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (30) Bismutcarbonat, basisches, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (31) Bismut(III)citrat-hydroxid-Komplex, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (32) Blei(II)oxid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (33) Blei(II)acetat Trihydrat, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (34) Blei(II)iodid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (35) Zink, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (36) Zinkoxid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (37) Zinksulfat Heptahydrat, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (38) Zinkchlorid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (39) Mangan, elementar, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008

- (40) Mangan(IV) oxid, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (41) Mangan(II)sulfat Monohydrat, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (42) Mangan(II)chlorid Tetrahydrat, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (43) Kaliumhexacyanoferrat(II), Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (44) Kaliumhexacyanoferrat(III), Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (45) Benzoesäure, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (46) Gallussäure, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (47) Tanini: <http://www.ansci.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin.html> Datum dostopa: 8.9.2012
- (48) Ammoniumoxalat Monohydrat, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (49) Weinsäure, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (50) Atropin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (51) Chinin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (52) Morphin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (53) Opium, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (54) Aconitin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (55) Aloin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (56) Amygdalin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (57) Chinidin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (58) Colchicin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (59) Scopolamin Daturin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008

- (60) Fraxinus-excelsior-Rinde, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (61) Jalapae resina, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (62) Imperatorin: <http://en.wikipedia.org/wiki/Imperatorin> Datum dostopa: 15.8.2012
- (63) Santonin, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (64) Solanin: <http://sl.wikipedia.org/wiki/Solanin> Datum dostopa: 15.8.2012
- (65) Hansel R, Sticher O: Pharmakognosie-Phytopharmazie, 7. Auflage, Springer, Berlin, 2004, str. 339-340.
- (66) Ameisensäure, wasserfrei, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008
- (67) Kreosot, Hagers Handbuch der Drogen und Arzneistoffe. CD-ROM, Springer-Verlag GmbH & Co. Heidelberg, 2008

DODATEK

Prevod farmacevtsko-kemijskega dela Ehrmannovega učbenika

Farmacevtska kemija in umetnost izdelave zdravil

Izkušnje ter ugotovitve dobljene na področju farmacevtske kemije in umetnost izdelave zdravil niso zgolj številne, temveč so tudi zelo pomembne. Nič manj omembe vredni niso niti novi fizikalni pojmi in načela v splošni kemiji, ki pa bodo zaradi obsežnosti snovi opisani v prihodnjih zvezkih. Enako velja tudi za nove aparate, ki so namenjeni uporabi v farmaciji, zato bi najprej začel z farmacevtsko najpomembnejšim besedilom in sicer:

1. Voda

Že dolgo je znano, da je imela voda v preteklosti velik pomen pri kemijskih reakcijah. Na podlagi novih odkritij je to postalo neizpodbitno dejstvo. Večkrat so na primer dokazali, da se ob prisotnosti brezvodne žveplove kisline, v trdnem ali plinastem stanju, lakmusov papir ne obarva rdeče. Enako velja za dokazovanje lastnosti kislin, za katere je nujno potrebna prisotnost vode (ocetna kislina, vinska kislina itd.). Pelouze je prišel do spoznanja, da racemat vrele etanolne raztopine vinske kisline ne daje reakcije z lakmusovim papirjem, niti ni sposoben razgradnje karbonatnih soli. Hidrat ocetne kisline (ki, vsebuje točno toliko vode, kot je potrebuje za kemijske vezi) ne razgradi krede, marmorja ali kalcijevega karbonata niti v mrzlem niti v vročem stanju, čeprav lahko raztaplja kalcijev oksid (Aetzkalk), zato bi naj bil iz spojine s kalcijevim karbonatom sposoben izriniti šibkejšo ogljikovo kislino.

Če hidrat ocetne kisline raztopimo v absolutnem etanolu in pustimo reagirati s K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $BaSO_4$, $SrCO_3$, MgO in ZnO opazimo, da ne pride do sproščanja CO_2 (v originalu poimenovanega ogljikova kislina; op. T. B.). Sproščati se prične takoj, ko omenjeno raztopino redčimo z vodo. Temu sledi hiter nastanek plinov, kadar jo zelo razredčimo; enako opazimo tudi v primeru, ko deluje hidrat ocetne kisline na številne druge soli karbonatov, čemur sledi počasen razpad, ki pa postane hitrejši, če dodamo vodo.

V primeru, da hidrat dušikove kisline (Salpetersaurehydrat) zmešamo z etanolom, ne pride do razpada brezvodnega kalijevega karbonata, čeprav raztopina močno reagira s kalcijevim in stroncijevim, počasneje pa z barijevim karbonatom, magnezijevim oksidom in natrijevim karbonatom. Tako različno obnašanje lahko pripišemo vzroku, da je kalijev

nitrat v etanolu netopen, prav tako kot kalijev karbonat, soli dušikove kisline z ostalimi bazami pa so pod enakimi pogoji topne. Kalcijev in barijev nitrat sta netopna v hidratu dušikove kisline, zato ta ne more, četudi v vrelem stanju, reagirati s popolnoma suhima kalcijevim ter barijevim karbonatom. Posledično se, kot je že dolgo znano, iz nasičene raztopine barijevega nitrata ob dodatku koncentrirane dušikove kisline, del soli izobori, saj kislina veže vodo.

Nova spoznanja in dejstva so kemikom v veliko korist, saj jim pomagajo pri pravilnih odločitvah, ko gre za reakcije pri neobičajnih pogojih, pri kemijskih analizah, kadar se odločamo med etanolom ali dietiletrom kot topilom ... Tako je na primer očetna kislina v zmesi z etanolom uporabna za raztapljanje snovi, kjer so prisotne soli karbonatov, saj jih takšna kombinacija ščiti pred razpadom. Glede na zgoraj napisana dejstva, se mi zdi smiselno omeniti še več Braconnotovih ugotovitev.

Koncentrirana dušikova kislina s kositrom ne reagira niti v hladnem niti v vročem. Kot je znano, pride do reakcije le, če kislino razredčimo.

Železo ne izgubi kovinskega izgleda, če ga potopimo v isto koncentrirano kislino. V primeru, da tekočino skupaj z železom segrevamo in nato nevtraliziramo z amoniakom, pride do nastanka minimalne količine železovega oksida.

Ob stiku srebra s segreto dušikovo kislino ne pride do sprememb. Podobno se obnaša svinec; za razliko od bakra, cinka, živega srebra in bizmuta, ki z dušikovo kislino burno reagirajo. Prej omenjene kovine z dušikovo kislino šibko reagirajo, če kislini dodamo etanol, izjema je živo srebro, pri katerem do reakcije sploh ne pride.

Berzelius (Annalen der Pharmacie 6., str. 241) je odkril v polarni vodi dve elektronegativni snovi, ki ju je poimenoval *Acidum crenicum* in *Acidum apocrenicum*. Sklepal je, da sta ti dve kislini sestavni del studenčnice, razgradna produkta rastlin, ki se nahajata tudi v gnilem lesu in sta se do sedaj imenovali iz vode ekstrahirana snov. Polarna voda je bogata z omenjenima kislinama, zato je obarvana rumeno. Ob mešanju na zraku se izloči rjav prašek, ki predstavlja bazične železove soli omenjenih kislin, iz katerega nastajata kislini ob daljšem segrevanju z jedkim kalijevim hidroksidom. Segrevamo tako dolgo, dokler ne nastane namesto finega praška, ki prehaja filter, kosmičasta oborina hidrata železovega oksida. Oborino odfiltriramo, temno rjavi tekočini nato dodamo v majhnem presežku očetno kislino ter postopoma bakrov(II) acetat (essigsäures Kupferoxyd), da nastane oborina. Če je slednja obarvana zelenkasto, moramo dodati še nekaj očetne kisline. Na ta način ločimo bakrove soli prej omenjenih kislin od tekočine, ki jo nevtraliziramo z

amonijevim karbonatom in nato ponovno dodamo bakrov(II) acetat, da začne nastajati belo-zelena oborina, ki nastaja še bolj izrazito, če zmes izpostavimo za več ur temperaturi +60 do 80°R. Obema oborinama (vsaki posebej) dodamo vodo in premešamo, nato uvajamo vodikov sulfid, pri čemer nastane bakrov(II) sulfid, kislina pa ostane raztopljena v vodi. Tekočino nato spet filtriramo in jo posušimo. Sintetizirana kislina (Quellsäure) je temno rjave do rumene barve, navadno vsebuje še nekaj kalcijeve soli, ki pa jo lahko odstranimo z raztapljanjem v absolutnem etanolu in izhlapevanjem v vakuumu. Za ločitev od druge kisline (Quellsatzsäure), moramo ostanek spet raztopiti v vodi ter po kapljicah dodajati raztopino svinčevega(II) acetata (Bleyzucker), da se nastala oborina obarva rjavo. Tekočino nato znova odfiltriramo in jo zmešamo z bazičnim svinčevim(II) acetatom. Nastalo oborino razgradimo z vodikovim sulfidom, na enak način kot je opisano zgoraj. »Quellsäure« obarva vodo rumeno, če jo izhlapi v vakuumu postane masa prosojno rumena, popolnoma suh prašek pa je močno rumene barve. Kislina je brez vonja, močno kislega okusa, raztopina reagira kot kislina, v vodi in etanolu je dobro topna, na zraku se obarva rjavo, saj se tvori »Quellsatzsäure«.

Slednja je rjave barve, podobno kot ekstrakt, ima povsem adstringenten okus, v vodi je težko topna, lažje se topi v raztopini prej omenjene kisline in absolutnem etanolu. Iz vodnih raztopin se v obliki rjavih kosmičev izloča amonijev klorid – salmiak.

Lastnost lesketanja morske vode lahko pripišemo živim organizmom, ki jih je profesor Ehrenberg poimenoval *Polynöe fulgarans*.

G. Buff je v knjigi *Annalen der Pharmacie* 2. na strani 220 opisal vpliv adhezije na segrevanje vode. To poglavje vsebuje pomembne rezultate - voda, ki jo segrevamo v posodah s hrapavimi površinami (razen pritiska zraka na površini tekočine), zavre bolj enakomerno in pri nižjih temperaturah, kot če bi bile notranje površine gladke, saj je adhezija tekočine na gladke stene toliko večja in je zato otežen nastanek pare. To lahko opazimo, kadar tik pred začetkom vrenja vode (ki ne vsebuje zraka) začnejo nastajati mehurčki, ki se zbirajo na gladki steni posode in se kljub svoji specifični teži ne dvignejo na površje, vse dokler jih ni toliko, da premagajo adhezijo in se z določeno silo dvignejo na površje.

Kot je znano, tekočina izhlapi ter lažje in hitreje destilira, če ji dodamo igličast stekleni prah ali večkrat upognjeno platinasto žico. Vzrok ni v prevodnosti toplote, ki je lastnost teh dveh snovi, temveč zmanjšana adhezija med tekočino in stenami posode. Če bi bil vzrok za lažje izhlapevanje ter destilacijo prevodnost toplote, bi tako veljalo pravilo, da neka snov

bolj pripomore k vrenju tekočine, čim boljši prevodnik toplote je, na primer - oglje, ki velja za slabega prevodnika, najbolj zniža temperaturo vrenja in prepreči hitro izhlapevanje.

Z novimi poskusi so ponovno potrdili tudi že prej znano dejstvo, da se pri obdelavi z vodno paro nekaterih snovi, ki jih dodajamo vodi, le-te odstranjujejo, npr. alkaloidi oziroma njihove spojine.

2. Klor

Kljub splošno razširjenemu mnenju, da je klor preprosta snov, je kemik in pisatelj ter v svoji domovini zelo cenjen gospod, profesor Chodkewicz dejal (o tem je govoril že gospod profesor Meissner), da je klor oksidirana klorovodikova kislina. G. Graf je naredil poskus, in sicer je v napolnjeno kad z raztaljenim živim srebrom, postavil posodo s suhim klorovim plinom. Površina živega srebra se je v trenutku obarvala črno, pričela postopoma vstopati v posodo in izpodrinjati klor. Po nekaj urah je plin izginil, posoda pa je bila polna živega srebra. Opaziti je bilo, da je rumena barva klora postopoma izginjala v sorazmerju s količino omenjenega plina. Ta sprememba barve je pritegnila pozornost g. Grafa, zato se je odločil raziskati lastnosti razbarvanega klora. Preskus je opisal na naslednji način: Suho posodo z volumnom 40 kubičnih palcev napolnimo s čimbolj suhim klorovim plinom¹ (ki ga sušimo z žganim kalcijevim kloridom (salzsaurem Kalk)) in jo položimo na segreto živo srebro. Po približno treh urah se živo srebro dvigne na višino 39 palcev, v tem času se preostali kubični palec plina razbarva, nato ga prenesemo v novo popolnoma suho posodo. Ta plin se razlikuje od klora v naslednjih točkah:

- a) je povsem brezbarven ter prozoren,
- b) nima vonja po kloru,
- c) vlažen lakmusov papir sicer pordeči, vendar se ne razbarva; če dodamo baze, se lahko obarva nazaj modro,
- d) v stiku z amoniakom, se tvorijo bele pare, ki se v zaprti posodi zbirajo na steni, kjer nato ostane le nekaj atmosferskega zraka; prav tako se bo omenjen plin absorbiral iz vodne raztopine amoniaka,

¹ Avtor te metode piše tudi o nastanku čistega klorovega plina in sicer, mu po do sedaj znanih metodah, še ni uspelo pridobiti povsem čist klor, ampak ima ta v vsakem primeru primešanega nekaj zraka.

- e) raztopina, v prejšnji točki omenjene zmesi z destilirano vodo, daje z raztopino srebrovega nitrata (salpetersaurer Silbersolution) belo oborino srebrovega klorida (Hornsilber),
- f) če ostali plin, ki ga amoniak ne absorbira, zmešamo z dušikovim oksidom, se tvorijo rumene pare nitrata.

Na podlagi teh odkritij je g. Graf sklepal, da plin, ki ostane v posodi po opravljenem poskusu, ni klor, temveč vodikov klorid, saj nima več sposobnosti beljenja, z bazami pa daje kloride.

V zvezi z delovanjem plinastega klora na živo srebro, je g. Graf zapisal še naslednje. Oksidirani vodikov klorid (v starih časih so razumeli pod tem imenom klor) oddaja kisik živemu srebru, ga s tem oksidira, sam se reducira v običajni vodikov klorid. Ta se lahko načeloma veže tudi z živosrebrovim oksidom, vendar ne v enakem razmerju. Ko oksidirana kislina razpade in preide v klorovodikovo kislino, ostane del oksidirane kisline nevezan; ta se kasneje veže na nastali oksid in tako na koncu izgine ves plin; reakcije med klorom in živim srebrom ne potekajo enakomerno, posledično tudi plin nima homogenih lastnosti in vsebuje klora čedalje manj, kolikor dlje poteka reakcija, tako da je proti koncu prisotnega le toliko vodikovega klorida, da se lahko v celoti veže na predhodno nastali živosrebrov oksid. Nova vedenja o kloru, tega postopka še vedno niso uspela pojasniti, zato velja še vedno stara, Grafova teorija. Zgoraj omenjeni poskusi so bili opravljeni kar šestkrat v kemijskem laboratoriju Cesarskokraljevega politehničnega inštituta – vsi so dali enake rezultate.

Za določitev količine klora, še posebno tiste, ki se razvije iz klorovega apna, so v novejših časih odkrili več različnih načinov testiranja, pri katerih pa je imel največji vpliv g. prof. Zenneck iz Stuttgarta (Buchners Repertorium 45. str. 169, nato tudi pharm. Centralblatt 1833, str. 947). Temeljijo na tem, da je klor sposoben razgraditi amoniak, pri čemer se sprosti dušik². Količina sproščenega amoniaka mora biti sorazmerna s količino prisotnega klora. G. prof. Zenneck je za izvajanje teh poskusov naredil napravo, ki jo je poimenoval »Myzogasometer« in jo lahko uporabimo tudi pri drugih preiskavah, kjer merimo količine sproščenih ali porabljenih plinov, kot na primer za določanje vsebnosti kisline v neki

² Tudi Henryev in Plisonov klorometer temeljita na tej lastnosti, vendar se glede na zgoraj opisan klorometer bistveno razlikujeta (Journ. de Pharm. 1831 str. 569 in Buchner Repert. der Pharm. 39 str. 404)

tekočini, vsebnost ogljikove kisline v soleh, količine vodika, ki nastaja pri reakciji med vodnimi raztopinami kislin in kovinami oziroma njihovimi zlitinami.

Marezeau (Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie 22. str. 1273) je izumil svoj klorometer glede na dejstvo, da klor pretvori oborjeni kalomel, ki nastaja pri reakciji točno določene koncentracije živosrebrovega(I) nitrata (salpetersauren Quecksilberoxydul) s presežkom razredčene klorovodikove kisline, v živosrebrov(II) klorid (Aetzsublimat). Več kot porabimo klorovice oziroma raztopine klorovega apna za raztapljanje nastale oborine, tem manjša je vsebnost klora.

Duflosov klorometer (Schweigger-Siedels Jahrbuch der Chemie und Physik 63. str. 348) je temeljil na dejstvu, da se žveplova(IV) kislina ob prisotnosti klora ali kloriranih baz ter vode pretvori v žveplovo(VI) kislino. Če raztopimo en del kristaliničnega barijevega klorida (salzsaurer Baryt) v devetih delih destilirane vode in taki raztopini dovajamo SO_2 (schwefeligtsaures Gas) vse do nasičenja, dobimo testno raztopino, iz katere se po dodatku klora ali klorovega apna (1 del v 19 delih destilirane vode) obori barijev sulfat, ker nastala žveplova kislina reagira z barijevim karbonatom. Pri uporabi klorovega apna se tvori tudi nekaj sadre, ki pa ne nastaja hkrati, temveč se obori veliko kasneje.

3. Oksidacijske stopnje klora

Sestava do sedaj navedenih oksidacijskih stopenj klora se precej razlikuje od spojin drugih snovi, kar povzroča dvome o pravih zaključkih. To je spodbudilo Soubeirana k raziskovanju lastnosti teh spojin ter njihovi sestavi. Veliko vprašanj glede tega ostaja odprtih, tukaj pa bi omenil samo nekaj rezultatov njegovih poskusov:

1. Plin, ki nastane iz kalijevega klorata(III) (KClO_2 ; chlorigsaurem Kali) ob stiku s klorovodikovo kislino, ni opredeljen kot samostojna oksidacijska stopnja, temveč kot zmes klorovega oksida in klora, pri tem kloroksidula (klorov(I) oksid) še niso uspeli pripraviti.
2. V t.i. kloriranih bazah obstaja do zdaj še neizolirana kislina, zmešana z binarno klorovo spojino, ki se lahko prenese na amoniak, če močno razredčeno raztopino klorovega apna previdno razgradimo z amonijevim karbonatom (ki mu primešamo toliko amoniaka, da razpad poteka brez sproščanja plina), tako da ostane nekaj klorovega apna nespremenjenega. Kalcijev karbonat se obori, novo nastala amonijeva sol pa ostane raztopljena v vodi. V primeru, da jo segrevamo, med vrenjem izhaja dušik, v tekočini pa ostaneta amonijev klorid (salzsaurer Ammoniak)

in prosta klorovodikova kislina. Med kislino in amoniakom poteče reakcija, kjer se iz kisika kisline ter iz dela vodikovih atomov v amoniaku tvori voda, klor se veže z drugim delom vodika in nastaja klorovodikova kislina, dušik pa se sprošča iz raztopine.

3. Kisik te kisline ob stiku z različnimi snovmi, ki se lahko oksidirajo, povzroči njihovo oksidacijo. Enako poteka proces beljenja z kloriranimi bazami.

Kislino, ki se nahaja v kloriranih bazah, je Soubeiran poimenoval klorasta kislina (klorova(III) kislina) in je sestavljena iz 2 vol. klora in 3 vol. kisika. Glede na napisano pod točko 1. so se oblikovale naslednje spojine:

- a) klorov dioksid
- b) Klorova(III) kislina – klorasta kislina
- c) Klorova(V) kislina (po Berzeliusu)
- d) Oksidirana klorova(V) kislina

Rezultate Serullasovih poskusov glede sinteze in lastnosti najdemo v Geigners Magazin 34., str. 124 in Buchners Repert. 38., str. 457. Novo odkrita kislina nima pomembne vloge v farmaciji, zato se ne bomo spuščali v podrobnosti, ampak bomo omenili le njen nastanek. KClO_2 damo v retorto ali izparilnico in segrevamo nad ognjem špiritnega gorilnika tako dolgo, da se masa neha peniti in postane gosta; v tem trenutku se tudi preneha razvijanje plinov. Ostanek raztopimo v vroči vodi, nato pustimo, da se tekočina ohladi. Izločati se začnejo majhni, svetlikajoči se kristali, ki predstavljajo KClO_3 , po Berzeliusu oxychlorsaures Kali. Pod danimi pogoji ne uide ves kisik iz soli³, ampak se sol pretvori do kalijevega klorida, kalijevega klorata(V) in kisika. Šele pri žarjenju uide popolnoma ves plin, v zmesi ostane KClO_3 , saj je v hladni vodi težko topen in se obori po ohlajanju bazične raztopine soli. Iz tega lahko po destilaciji z žveplovo kislino izoliramo klorovo(V) kislino.

4. Jod

Za ugotavljanje oksidacijskih stopenj joda, so Serullas, Boutin, Henry, Ammermüller in Magnus napravili več poskusov. Slednji (Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie) poroča o jodovi(V) kislini (HIO_3 ; Oxyjodsäure (Überjodsäure)), ki nastane, če uvajamo

³ Dr. Döbereiner svetuje glede popolne ločitve kisika od KClO_3 dodatek enake količine čistega, črnega manganovega oksida, pri čemer sledi segrevanju razvoj plina.

klor v s presežkom natrijevega karbonata nasičeno raztopino natrijevega jodida. Tvori se natrijev(V) jodat (oxyjodsaures Natron).

5. Fosfor

Pelouze je s poskusi dokazal, da:

a) je bela snov, ki nastaja na površini fosforja, če je le-ta dlje časa pod vodo, fosforjev hidrat,

b) fosforjev oksid je rdeča snov, ki se tvori, če fosfor v vroči vodi zgori med dovajanjem kisika. Fosforjev oksid je opisan kot rdeč, kosmičast, v vodi, olju, etanolu in dietiletru netopen, težko taljiv prašek. V zaprti posodi se med močnim segrevanjem pretvori do fosforja in fosforjeve kisline, med segrevanjem v odprti posodi se pretvori v fosforjevo kislino. Enako se zgodi tudi pod vplivom HNO_2 in HNO_3 , kjer pri reakciji s fosforjevim oksidom nastajata fosforjeva kislina in fosforjev perklorid. Po več poskusih so ugotovili, da sestoji iz 85,5 fosforja in 14,5 kisika.

Fosforjev hidrat je, kot je znano, bele barve, netopen v vodi, s specifično težo 1,515. Zmešan z razredčeno žveplovo kislino, odda lastno vodo in sprosti se fosfor. Vodo odda, tudi kadar ga segrevamo, in nastaja fosfor. Fosforjev hidrat vsebuje 84,47 fosforja in 12,53 vode.

6. Žveplo

Phillips je v Bristolu preučeval nastanek hidrata žveplove kisline; če žveplov (IV) kislini (schwefelige Saure) dodamo kisik ali jo zmešamo z atmosferskim zrakom, in vodimo skozi segreto cev, ki vsebuje fino uprašeno platino, nastaja žveplova (VI) kislina, ki ob stiku z vodo reagira in nastaja hidrat žveplove kisline. Profesor Döbereiner je ta postopek potrdil, prav tako pa je odkril, da se zmes žveplovega dioksida in kisika v volumskem razmerju 2:1, ki jo vodimo skozi navlaženo platino, pretvori do kadeče se žveplove kisline.

7. Ogljik

7.1. Vodikov cianid

Za ugotavljanje najbolj smiselnega pridobivanja vodikovega cianida iz kalijevega heksacianoferata(II) (eisenblausaures Kali), sta Geiger in Hesse naredila več poskusov ter dobila naslednje rezultate: če zgoraj omenjeno sol razgradimo z žveplovo kislino v stehiometričnem razmerju, se sol ne razgradi popolnoma, ampak vedno vsebuje še del

kalijevega cianida. Če jo raztopimo v vodi in dodamo železov(II) klorid (salzsaure Eisenoxydul) nastane oborina. Do hitrega in popolnega razpada pride, kadar dodamo soli žveplovo kislino v razmerju 1:3 (oz. 1:2), vendar moramo pri destilaciji paziti na temperaturo, ki naj bi bila zmerna, v nasprotnem primeru del vodikovega cianida razpade na amonijev cianid (blausaures Ammoniak; verjetno je mišljen amonijev karbonat) in mravljično kislino⁴, hkrati pa nastane tudi nekaj ciana (ta nastaja tudi v manjšem razmerju kot je omenjeno zgoraj) in žveplove(IV) kisline.

Za pridobivanje dlje časa nespremenjenega, homogenega vodikovega cianida je treba upoštevati predpise in opozorila, saj v nasprotnem primeru dobimo ne samo nehomogeno kislino, ampak tudi nečisto zdravilo.

V novejšem času so na tržišče dali zdravilo v obliki belega praška pod imenom *Phyllis amara*, ki je vsebovalo tudi vodikov cianid. V resnici to ni bilo nič drugega kot grenki mandlji, ki so jim odstranili maščobna olja, znano tudi kot *Farina amygdalarum amarum praeparata*, ki so jih pripravili na naslednji način: grenke mandlje namočimo za kratek čas v toplo vodo, povrhnjico odstranimo z grobo platneno krpo in nato zdrobimo v grob prašek. Olje izoliramo tako, da prašek stisnemo na rahlo segreti stiskalnici. Ostalo pogačo damo na nov filtrirni papir, ki ga tokrat stisnemo v stiskalnici, ki ni segreta. To ponavljamo tako dolgo, dokler pogača, ki jo z nožem zdrobimo na filtrirnem papirju pušča oljne madeže. Ostanek zdrobimo v droben prah, presejemo in shranimo v hladnem suhem prostoru v temni stekleni posodi. Tak prašek je bele barve, brez vonja in ima značilen okus

⁴ Nastanek mravljične kisline in amoniaka pri razpadu cianidnih spojin, še posebno pri vodikovem cianidu ob dodatku žveplove in klorovodikove kisline je najprej opazil Kuhlman nato Winkler (Buchners Repert. 41. str. 331), Pelouze je s poskusi to tudi dokazal (destilat, ki vsebuje štiri dele kalijevega heksacianoferata(II), ravno toliko delov hidrata žveplove kisline ter pet delov vode, po izparevanju vodikovega cianida daje tekočino, ki ima kislo grenak okus in daje s kalijevim hidroksidom kristalizirajočo sol). Oba produkta nastajata tudi pri segrevanju raztopljenega kalijevega cianida, pri čemer je treba omeniti, da imata vodikov cianid v obliki s tremi atomi vode ter amonijev formiat enako stehiometrično sestavo in tako lahko pod določenimi pogoji prehajata drug v drugega. V primeru, da živosrebrov cianid destiliramo s stehiometrično ustrezno količino koncentrirane klorovodikove kisline, dobimo čist vodikov cianid (pharm. Chemie S. 526), če pa dodamo kislino v presežku, nastaja mravljična kislina (ki preide v drugo obliko) in amoniak, ki vezan s presežno klorovodikovo kislino in živosrebrom perkloridom tvori Alembrothovo sol, zato se posledično izloča manj vodikovega cianida. Če amonijev formiat segrejemo do 180°C se večji del pretvori v vodikov cianid in vodo, kar sta opazila tudi Döbereiner in Geiger (Annal. der Pharm. str.44).

po grenkih mandljih. Ima enake učinke kot vodikov cianid, kot zdravilo se ga lahko predpiše v obliki praška, tablet ali želatinozne mase 3 do 4-krat dnevno, 1 – 6 granov.

7.2. Tiocianska kislina (Schwefelblausaure)

V Buchners Repert. 43. na strani 31 je napisan esej o preiskavi francoskega gorčičnega testa, ki ga odlikuje njegova ostrina. Testo vsebuje žveplovo kislino ter tiociansko kislino. Slednja nastane iz sestavin⁵ gorčičnega semena (glej Pharm. Waarenkunde 2. Theil S. 523) s segrevanjem v prisotnosti vode, saj se lahko prisotno žveplo pri podobnih pogojih skisa, še posebno, če je testo staro.

8. Antimon

Duflos, Wöhler, Buchner in Pfaff so o pridobivanju čistega antimona, brez arzena in ostalih kovin, zapisali nerodne in precej drage predpise, ki zahtevajo posebno previdnost. Najbolj smotrni način za pridobivanje je pretvorba antimonovega(III) sulfida z železovimi opilki (pharm. Chemie S. 570, 2.), ki mu dodamo soliter in nato z dodatnim taljenjem dosežemo izolacijo antimona. Zmes zlijemo v namaščeno, vrčku podobno kovinsko posodo (Giesspukel), v kateri ostaja žlindra, na dnu pa se zbira antimon, ki ga testirajo na prisotnost arzena, in sicer tako, da vzorec prežarijo. Če ob tem nastaja vonj po česnu, se kovino zmelje, doda dvanajst delov solitra ter vse skupaj segreva v Ypserjevi talilni posodi, dokler se vsa kovina ne raztali. Ostala žlindra vsebuje kalijev arzenat(III) (arsenikasaures Kali). To lahko dokažemo, če ostanek raztopimo v destilirani vodi, kalijeve bazične soli nevtraliziramo s čisto razredčeno dušikovo kislino, ki ji nato po kapljicah dodajamo raztopino srebrovega nitrata, pri čemer nastane rjava oborina. V primeru, da je arzen še vedno prisoten, je treba postopek ponavljati, vse dokler se ga več ne zazna v žlindri ter pri taljenju kovine. Da bi ga očistili tudi drugih primesi, stalimo približno šestkratno količino antimonovega oksida glede na maso antimona, pri čemer se primesi oksidirajo pod vplivom kisika iz antimonovega oksida in izločijo.

⁵ Veliko je bilo že napisanega o tem ali sezamova semena vsebujejo tiociansko kislino. Iz Robiquetovega in Boutronovega dela lahko sklepamo, da kislina nastaja v semenih šele med izolacijo pod vplivom drugih snovi. (Vergl. Magazin für Pharm. 34. str. 56)

9. Antimonov(V) sulfid (Kermes)

Justus Liebling je napravil več poskusov o tem, kako na antimonov(III) sulfid delujejo alkalije, kako nastaja Sb_2S_5 in kakšne so njegove lastnosti. Besedilo govori o spojinah, ki vplivajo na njegov nastanek in lastnosti.

Kadar razredčeni raztopini antimonovega klorida, ki vsebuje klorovodikovo kislino, v presežku dodamo vodikov sulfid, nastane hidrat antimonovega(III) sulfida v obliki temno rdečega praška, ki se v raztopini kalijevega hidroksida popolnoma raztopi. Po dodatku razredčene klorovodikove kisline se brez nastajanja plinov znova izobori prvotna spojina, ki je enake barve, kot je bila na začetku. (Drugače se obnaša antimonov(V) sulfid (Schwefelantimon – glej phar. Chemie S. 616); v kalijevem ali natrijevem karbonatu je tak hidrat antimonovega(V) sulfida netopen, dobro se topi ob segrevanju, pri ohlajanju tekočine pa se izobori kot Kermes.

Barva in sestava antimonovega(V) sulfida, ki nastaja pri ohlajanju vroče raztopine z natrijevim karbonatom, je lahko zelo različna. V primeru, da tekočino segrevamo samo toliko časa, kot je treba, in jo nato ohlajamo, izpade sivo-rjav, kosmičast antimonov(V) sulfid. Ob daljšem vrenju in nato počasnem ohlajanju tekočine nastaja zelo fino uprašen antimonov(V) sulfid.

10. Srebro

Gospa Mohr (Annalen der Pharm. 3. B. S. 334) priporoča za pridobivanje čistega srebra iz srebrovega klorida, uporabo natrijevega namesto kalijevega karbonata, saj se prvi lažje tali in s tem olajša potek redukcije. Obstaja pa tudi novejša metoda redukcije AgCl . Suhemu AgCl dodamo tretjino njegove teže uprašenega kolofonija, zmes prenesemo v talilni lonec, ki ga postavimo v oglje in postopoma sežigamo, tako da začne kolofonij goreti, AgCl pa se ob tem reducira. Klor se spoji z vodikom iz smole in tvori vodikov klorid, istočasno poteče redukcija srebra. Lonec pokrijemo, ko plamen pri gorenju ni več modro-zelene barve, in ga izpostavimo še močnejšemu ognju, da se srebro raztali. Proces lahko pospešimo z dodatkom boraksa.

Po Gay-Lussacu se v pariški kovnici, AgCl reducira s pomočjo apna. V talilnem loncu ju v razmerju 5:1 segrevamo tako dolgo, dokler se masa več ne peni, temveč gladko teče. Pri tem se srebro posede na dno lonca, nad njim pa se zadrži kalcijev klorid.

11. Živo srebro

Cinabarit. V fizikalno-kemijski sekciji desete skupščine nemških naravoslovcev in zdravnikov, sta Bergrath in profesor doktor Wehrle imela razpravo o kitajskem cinabaritu. Poskušala sta pridobiti produkt, ki bi bil enak omenjenemu. Po številnih neuspešnih poskusih pridobivanja lepega, ognjeno rdečega cinabarita po znanih metodah, se je profesor Wehrle vprašal, ali morda ta izjemna lastnost ni posledica znanih in še neznanih primesi, ki imajo podobno sestavo kot cinabarit, torej je posledica prisotnosti drugih kovinskih sulfidov. Zaradi tega so živosrebrov sulfid z različnimi hlapnimi sulfuridi v majhnih količinah sublimirali, sublimat zdrobili, oprali itd. Ko so poskus izvedli z antimonovim(III) sulfidom in nastali prašek zmešali z raztopino dikalijevega sulfida ter nato dodali klorovodikovo kislino, se je izkazalo, da je takšen cinabarit popolnoma enak kitajskemu. Še več, če ob dodatku 1 % antimonovega sulfida, po zgoraj opisani metodi in 0,25 % galerte, raztopljene v vodi, maso posušimo, presežemo vsa pričakovanja glede podobnosti. Različne barvne odtenke cinabarita dosežemo z uravnavanjem količine antimonovega(III) sulfida. Glede na ta odkritja, bo v prihodnosti pridobivanje pravega kitajskega cinabarita zelo pomembno in predvsem enostavno. Na tak način dobljene spojine bodo še intenzivnejše ognjene barve in bodo v lepoti presegale kitajski cinabarit. Omembe vredno je tudi, da večji del uporabljenega antimonovega(III) sulfida v stiku z uprašenim cinabaritom veže zgoraj omenjene tekočine. V tem primeru antimona v cinabaritu ne zaznamo, saj izhlapi sočasno z živim srebrom ali pa se veže na tekočine ipd. Do sedaj v kitajskem cinabaritu še niso zaznali prisotnosti antimona, zato se poraja vprašanje, ali je mogoče za njegovo lepoto odgovorna za zdaj še neznan primes ali so slučajno uporabili živo srebro ali žveplo, ki vsebuje antimon.

12. Živosrebrov cianid

Desfosses je opisal (glej pharm. Chemie S. 723 b) poceni metodo pridobivanja živosrebrovega(II) cianida (Blaustoffquecksilber). Živosrebrovemu(II) sulfatu (schwefelsaures Quecksilberoxyd) dodamo kalijev heksacianoferat(II) in previdno segrevamo, pri čemer pride do substitucije. Nastanejo živosrebrov(II) cianid, kalijev sulfat in železov(II) sulfat, hkrati pa se izločita kovinsko živo srebro in zeleni prašek. Reakcijo lahko razložimo tako, da železov(II) oksid odtegne kisik živosrebrovemu oksidu in se tako pretvori v železov(III) oksid, živo srebro pa se ob tem reducira. Dejstvo, da ob stiku živosrebrovega oksida z vročo vodo nastanejo bazične in kisle soli in da je pretvorba

vodikovega cianida ob prisotnosti žveplove kisline enostavna, je Duflosa pripeljalo do domneve, da tako kot pride do zgoraj omenjenih sprememb, pride tudi do reakcije med mravljično kislino in živosrebrovim oksidom. Navedeno je potrdil s poskusi. Med drugim ima omenjena metoda tudi pomanjkljivosti: če prideta v stik enaka masna dela obeh spojin, del železovega ferocianida ne zreagira. Duflos navede kot najboljše razmerje 26,5 delov kalijevega heksacianoferata(II) in 65,5 delov živosrebrovega sulfata; ali še bolje, najprej sintetiziramo barijev heksacianoferat(II) (pripravimo ga tako, da v vroči vodi raztopimo 18 delov kristaliničnega barijevega klorida in zmešamo z 26,5 delov vrele raztopine kalijevega heksacianoferata(II)). 34 delov tako nastale oborine segrevamo pol ure z 37,5 delov živosrebrovega sulfata v 10-kratni količini destilirane vode. Pri tej reakciji kalijev sulfat ne nastaja, za razliko od mravljične kisline, ki ob močnejšem segrevanju nastaja v še večjih količinah. Iz teh razlogov uporaba te metode ni priporočljiva. (Primerjaj Duflos v Schweigger-Seidels Journal für Chemie und Physik 65. Band S. 112 in 238)

12. Železo

Pariško modro. Za sintezo te spojine, ki je cenjena tudi kot zdravilo, dodamo raztopini kalijevega heksacianoferata(II) vodno raztopino železovega sulfata. Da pa dobimo oborino primerne kakovosti, morajo biti sestavine ustrezno čiste, predvsem pomembno je, da uporabimo železovo sol, ki ni popolnoma oksidirana, vsaj deloma mora biti v fero obliki. V nasprotnem primeru je oborina temnejše barve in mat videza. Upoštevamo tudi, da raztopine železa ne dodamo več kot je potrebno za popolno pretvorbo kalijevega heksacianoferata(II), saj ob presežku nastaja v vodi netopna spojina železovega in kalijevega cianida. Omenjena dvojna sol, ki je netopna v raztopini, ki vsebuje soli, se lahko odstrani s čisto vodo za spiranje. Kadar prevladujejo železove soli, lahko oborino speremo z vodo, ki vsebuje zrak; tedaj pride do razpada železo in kalij vsebujočega pariškega modrega, del železa se pretvori v oksid. Spremembo omogoča kisik, ki je prisoten v vodi. Hkrati nastaja spojina z drugačno sestavo železovega in kalijevega cianida, ki se po spiranju z vodo obarva rumeno. Železov oksid ostane v oborini in tvori t.i. bazično berlinsko modrilo. Iz tega sledi, da oborine ni priporočeno spirati z vodo, ki vsebuje zrak, temveč le s čisto vodo. Iz Berzeliusovih poskusov (Poggendorffs Annalen 25. str. 385) lahko sklepamo tudi, da obstaja razlika med topnim in bazičnim berlinskim modrim. Topno berlinsko modro nastane po izluževanju berlinskega modrega, ki smo ga pripravili na poseben način; vsebuje torej bazično berlinsko modro in kalijev cianid.

13. Bizmut

Bizmutova oborina. Duflos opiše način za pripravo homogene, kvalitetne, lepe in fino uprašene bizmutove oborine: dva dela kovinskega bizmuta, zdrobljenega na manjše dele postopoma dodajamo v osem delov dušikove kisline s specifično težo 1,220. Zmes pustimo, dokler se ne prenehajo razvijati plini, nato tekočino odlijemo od neraztopljenega dela v izparilnico in počakamo, da izpari do 1/3 volumna. Prelijemo v manjšo posodo in pustimo kristalizirati. Na tak način pridobljene kristale in kristale, ki nastanejo po nadaljnjem izparevanju, posušimo na pivniku. Delu kristalizirane soli dodamo 24 – 30 delov vroče destilirane vode, prenesemo v ustrezno posodo in mešamo tako dolgo, da nastane mlečno bela oborina, ki jo nato pustimo, da se posede. Nadaljujemo po običajnem postopku.

Prednosti te metode so v tem, da pri uporabi kristalizirane soli nimamo prostih kislin. Pri stiku kristalizirane soli z veliko količino vode pride do enakomerne ločitve na soli, ki so netopne v bazah, in na kisle soli. Slednje nimajo učinka na prve, ki zaradi tega ne tvorijo zrnatih ali kristaliničnih oblik in se v tekočini ne morejo ponovno raztopiti, kar daje v danih pogojih največjo možno količino oborine.

14. Svinec

Svinčev(II) oksid (PbO). Kot je znano vsebuje svinčev(II) oksid, pridobljen iz nečistega svınca ali kot stranski produkt, tudi baker, ki pa ga do sedaj ni znal nihče odstraniti. Profesor Bischoff za ločevanje predlaga dodatek razredčene raztopine amonijevega karbonata, iz katere se lahko baker odstrani s pomočjo vodikovega sulfida.

Minij, svinčev(II, IV) oksid (Pb_3O_4). Vsebnost svinčevega oksida v miniju je odvisna od časa žarenja, odstranimo ga lahko s pomočjo raztopine svinčevega(II) acetata. Tako očiščen ima konstantno sestavo. Po Dumasu sestoji iz dveh atomov oksida in enega atoma peroksida, kar pa je pred njim omenil že profesor Pleischel (glej njegov chemisches Laboratorium S. 60).

Svinčev jodid (PbI_2). Pod imenom *Jodidum Plumbi* se v novejših časih uporablja zdravilo, ki se izdeluje na naslednji način: 1 del popolnoma nevtralnega in čistega kalijevega ali natrijevega jodida raztopimo v desetih delih destilirane vode, zmes filtriramo in ji nato ob stalnem mešanju počasi dodajamo s petimi deli destilirane vode razredčeno raztopino svinčevega(II) acetata tako dolgo, dokler ne nastane lepo rumena oborina, ki jo pustimo, da se posede in jo nato filtriramo. Tekočino zavržemo, oborino, ki se zbere na filtrirnem

papirju, pa speremo nekajkrat z destilirano vodo, zavijemo v pivnik in pustimo, da se posuši. Spojino hranimo v temnem prostoru.

Svinčev jodid tvori zlato-rumen prašek, ki se v manjši meri topi v vodi in etanolu, lažje pa v kislinah, predvsem v očetni kislini. Na vročini postane pomarančno rdeče barve, po ohlaiditvi pa se spremeni nazaj v rumeno barvo. Tali se le ob visokih temperaturah in tvori rdečo maso.

Svinčev jodid se uporablja notranje kot prašek v odmerku 1/10 Gr, ali pa ga zmešamo v enakem razmerju s svinjsko mastjo in uporabimo kot mazilo.

15. Cink

Cinkov oksid. Način pridobivanja popolnoma čistega cinkovega oksida (brez vseh kovinskih primesi), ki je povsem bele barve, ni zanimal le kemikov, ampak je bil del, leta 1832, nagrajene raziskave severnonemškega združenja farmacevtov. Izmed osmih razprav, je bilo kar sedem zmagovalnih. Ker so njihovi rezultati pripomogli k novim spoznanjem, je prav, da jih omenim tudi tukaj.

Popolnoma čist cinkov oksid se najlažje in tudi najceneje pridobiva s sežigom kovinskega cinka pod ustreznimi pogoji. Nujno moramo uporabiti čist cink, kar je včasih težko doseči, saj je pridobivanje ustrezno čistega cinka zamudno. Cink očiščen z metodo taljenja z žveplom in maščobo ali z destilacijo, ni bil očiščen vseh primesi. Edini način za doseganje tega rezultata je redukcija oksida, ki nastaja iz čiste raztopine cinkove soli. Glede na ta spoznanja ugotovimo, da je jasna povezava o nastanku čistega cinka in njegovega oksida. Kot se je izkazalo, je pridobivanje čistega cinkovega oksida iz raztopine soli in odstranjevanje drugih kovin zelo zapleten postopek, ki zahteva posebno previdnost. Dr. Martius (Buchners Repert. 41. str. 205) je 13 mesecev pustil v stiku raztopino cinkovega sulfata in kovinski cink, ki ga je pogosto zamenjal, vendar zaradi nepazljivosti odstranjevanje primesi ni bilo povsem učinkovito. Odstranjevanje primesi lažje dosežemo, kadar na enak način uporabimo cinkov klorid ali nitrat, ali pa zgoraj omenjeni raztopini v steklenici dodamo raztopino kalijevega sulfita v ustrezni količini. Zmes dobro premešamo in pustimo stati nekaj tednov, da se izločijo še druge kovine v obliki sulfidov.

O izločanju železa iz raztopine žveplove kisline ob dodatku klorovice (po tem, ko smo ostale kovine odstranili z vodikovim sulfidom) in previdnem segrevanju tekočine ali daljšem izpostavljanju zraku ter izločanju železa s sveže oborjenim cinkovim oksidom oz. o obarjanju s kalijevim karbonatom, kjer se poleg cinka izobori tudi železov oksid, še

posebej, če pustimo stati dlje časa, prav tako o obarjanju železa s tinkturo iz šišk, ne bi izgubljal besed, saj so ti postopki opisani v Lehrbuche der pharm. Chemie na strani 838. Tudi navedki Landererja (Buchners Repert. 43. str.169), Duflosa (Schweigger-Siedels Journal 66. str. 299), Welckerja (Annalen der Pharm. 4. str. 84) ter Clamor Marquarta (Annalen der Pharm. 7. str. 20 in Weizel d.d. 5. str. 294), se le malo razlikujejo od zapisov v zgornji literaturi⁶, zato bi tukaj omenil le naslednje:

- a) obarjanje bakra, kadmija in mangana poteka lažje in v večji meri, če dodamo nekaj žveplovega olja (Beguinsgeist), dobro premešamo, pustimo stati nekaj časa in na koncu izpostavimo blagi digestiji.
- b) Za olajšanje oksidacije v raztopini prisotnega železa, je smotrno dodati zmes klorovodikove in dušikove kisline v razmerju 2:1. Nekaj dni pustimo stati, nato prenesemo v izparilnico, da tekočina popolnoma izhlapi. Po raztapljanju nastale soli in mešanju pri povišani temperaturi prefiltrirane zmesi z delom oborjenega cinkovega karbonata lažje odstranimo železo. Obvezno moramo preveriti ali je ločitev potekla, in sicer tako, da testni raztopini dodamo tinkturo iz šišk in opazujemo ali se pojavi motnost. Tudi dodatek kalijevega heksacianoferata(II) in amoniaka lahko povzroči nastanek bele, v nobenem primeru pa modre ali rumeno-sive oborine.
- c) Za obarjanje je najbolje uporabiti natrijev karbonat raztopljen v destilirani vodi, raztopine ne uporabimo, dokler se ne obori ves oksid. Če izpadla oborina ni povsem bele barve, moramo postopek ponoviti.
- d) Žarenje, ki ga izvajamo v talilni posodi, mora biti dovolj močno in dolgo, da se znebimo vse ogljikove kisline ter vode.

O testiranju cinkovega oksida na vsebnost svinca in kadmija, piše dr. Wackenroder (Pharm. Centralblatt 1833 Nro. 43 S. 83) sledeče: cinkov oksid, ki mu določamo prisotnost svinca in kadmija, nekaj časa kuhamo z razredčeno raztopino natrijevega karbonata (ne smemo zamenjati s kalijevim karbonatom) pri čemer se, za razliko od cinkovega oksida, svinec raztopi. Nato bazični raztopini dodamo v presežku dušikovo kislino ter vodikov sulfid in počakamo, da se obori svinec v obliki sulfida. V primeru, da se ostanek cinkovega

⁶ Na primer uporaba natrijevega hipoklorita namesto tekočega oz. plinastega klora; oboritev prisotnega železa z amoniakom ali natrijevim karbonatom namesto s kalijem; digeriranje raztopine s cinkovim karbonatom namesto cinkovim oksidom...itd

oksida raztopi v dušikovi kislini ob stiku z vodikovim sulfidom, to kaže na prisotnost kadmija.

16. Cinkov klorid

Kot je omenjeno v knjigi Pharm. Chemie str. 841, ima t.i. cinkovo maslo (Zinkbutter-cinkov klorid) lastnost uničevanja organskih snovi. Iz tega razloga so ga uporabljali kot jedko zdravilo pri tvorih, razjedah, mozoljih in podobnih zunanjih boleznih. Uporaba hudičevega kamna (AgNO_3) je zato postala nepotrebna, izognili pa so se lahko tudi živosrebrovemu(II) kloridu ter živosrebrovemu(II) oksidu. Kot učinkovito lokalno mazilo z dražečim delovanjem se je izkazal tudi v obliki vodne ali etanolne raztopine pomešane z maščobami in si zaradi tega zasluži pozornost zdravnikov.

17. Mangan

Pharm. Chemie navaja na strani 850, da je o preverjanju kvalitete črnega manganovega(IV) oksida (manganovega hiperoksida ali manganovega peroksida) in njegovi domnevni uporabi pri razvijanju klora opisanih več postopkov, ki jih je dopolnil še Berthier. Vendar pa je prof. Zenneck iz Stuttgarta dokazal, da so za postopek obdelave manganove rude s klorovodikovo kislino in določanje količine razvijajočega se klora bolj priporočljive vse ostale metode, zlasti kadar s pomočjo izločenega klora razgradimo amoniak in iz sproščenega dušika določimo količino klora oziroma sklepamo na količino kisik vsebujočih plinov, ki se prav tako razvijejo iz rude. Ker lahko v tem primeru zaradi istočasno izločene ogljikove kisline pride do napak, se moramo ozreti na Erdmannov Journal für technische Chemie.

Prof. Mitscherlich (Annalen der Pharm. 2. str. 5) je prišel do pomembnega odkritja, da se zelena raztopina, imenovana mineralni kameleon (kalijev manganat(VI); K_2MnO_4), bistveno razlikuje od rdeče raztopine, ki nastane pod vplivom zraka. Obe vsebujeta posebno sol, kjer je kalij vezan z dvema različnima kislinama. Kislina, ki jo daje zelena raztopina, se imenuje manganova kislina, druga, ki daje s kalijem rdečo sol, pa »Uebermangansäure«⁷. Čisti kalijev manganat(VI) (mangansaure Kali) nastane, kadar hranimo zeleno raztopino kameleona v dobro zatesnjeni steklenici, nedostopno zraku, in pustimo, da sedimentira; temu sledi odstranjevanje vode z zračno črpalko in s pomočjo

⁷ Bolj smiselno bi bilo, če bi zadnja ohranila ime manganova kislina, prvo pa bi poimenovali manganska kislina

žveplove kisline dokler ne izpadejo zeleni kristali, ki jih posušimo na glinencih (v odsotnosti organskih snovi). Iz njih ne moremo izolirati omenjene kisline; ta namreč razpade na kisik in manganov hiperoksid.

Sprememba barve mineralnega kameleona torej ni posledica prehoda bazične v nevtralno spojino, kot so verjeli včasih in je zapisano tudi v pharm. Chemie, ampak je rezultat pretvorbe mangana v permanganat in manganat(VI). Ta nastaja na račun prvega in zato se vsak del spojine, ki izgubi kisik, izloči kot manganov hiperoksid.

18. Kalcij

V četrti izdaji homeopatskega glasila Dispensatorium, avtorja dr. Casparija, izdanega pod vodstvom dr. F. Hartmanna je na strani 62, pod rubriko 48. *Causticum* zapisano naslednje: Kalcijev karbonat je v obliki marmorja v vodi netopen in izkazuje blage lastnosti, za kar je odgovorna s spojino povezana kislina najnižjega reda. Slednja zapusti marmor v ognju v obliki plina. Marmor nato veže v svojo sestavo kot žgano apno, drugo prisotno, kemikom neznano snov, ki izkazuje jedke lastnosti in mu omogoča topnost v vodi, pri čemer nastane apnena voda. Kljub temu, da opisana snov ni kislina, je vzrok jedkemu delovanju kalcijevega karbonata in se lahko ob dodatku tekoče kisline, ki se veže z zemljo zaradi sorodnosti, loči z destilacijo v obliki vodnega kaustika (wasseriges Causticum) .

Vsakdo, ki je le malce blizu kemiji, pozna tako imenovano korozivno moč jedkih alkalij, kot eno izmed njihovih osnovnih lastnosti. Zato ne uvaja hipotetičnih, čudnih snovi (Causticum) in njim pripisuje tega delovanja, ker bi moral potem za vsako kislino domnevati tak oster princip. Izraz »neznano kemikom« vse kemike spodbuja k iskanju obstoja takšnih problematičnih snovi, s čimer si bogatijo znanje.

Gospod profesor Meissner iz c.k. politehničnega inštituta je pod vodstvom gospoda dr. Jossa pripravil v Dispensatoriumu S. 63 omenjeni *Causticum* po opisani metodi, pri čemer je uporabil vso kemijsko znanje ter razpoložljiva sredstva, da bi to snov potrdil. Rezultati so pokazali naslednje: predestilirana predpisana količina tekočine tvori svetlo vodno tekočino, ki je brez vonja in okusa. V primeru, da ji primešamo ustrezno občutljive reagentne, ne kaže sledov prisotnosti snovi, ki bi imela jedke lastnosti, zato je destilat razglasil kot skoraj čisto destilirano vodo. Prav tako ni bilo zaznati razlike v okusu in ostalih lastnostih, če smo snov raztopili ali vezali. V primerjavi z destilirano vodo je tekočina imela enako temperaturo zmrzovanja.

19. Kalij

Kalijev cianid (Blaustoffkalium). Profesor Geiger (Pharm. Annalen 1. str. 44) je napravil mnogo poskusov priprave omenjene spojine iz kalijevega heksacianoferata(II) (Blaustoffeisenkalium) (glej pharm. Chemie S. 979), zato je nujno, z ozirom na vsebino besedila o vodikovem cianidu, na tem mestu navesti pomembne rezultate: Kalijev heksacianoferat(II) segrevamo na ognju v železni posodi, ki jo s pomočjo cevi povežemo s steklenico, v kateri se nahaja voda. Vse to povežemo z napravo, ki zbira pline, da se v njej na koncu ujame dušik, v vratu retorte ostanejo sledi amonijevega karbonata in cianida, v vodi je prisotnega nekaj vodikovega cianida in amoniaka, v posodi pa ostane črna snov z belimi, svetlikajočimi delci (pri nekaterih poskusih so delci prosojne, svetlikajoče, kristalinične kocke kalijevega cianida). Kot je navedeno že zgoraj, so opisani delci sestavljeni iz kalijevega cianida, železovega karbonata (gekohltem Eisen) in glede na temperaturo segrevanja, tudi iz železo-vsebujočega kalijevega karbonata⁸ in kalijevega heksacianoferata(II), ki se ni razgradil med reakcijo. V primeru, da delce prelijemo z vrelo vodo, dobimo rumeno raztopino, ki reagira bazično in razvija vodikov cianid, medtem ko iz zraka veže ogljikovo kislino. Pri destilaciji raztopine, sprva nastane vodni vodikov cianid, nato pa amoniakalen destilat. Po ohlajanju ostane v retorti koncentrirana tekočina, ki daje po nadaljnjem zgoščevanju baze mešanico soli, sestavljeno iz kalijevega cianida, kalijevega formiata in karbonata. Kadar nevtraliziramo tako raztopino z dušikovo kislino, z izhlapevanjem odstranimo vodikov cianid in nastali nitrat ločimo s kristalizacijo, dobimo sol, ki ima značilno grenko - slan okus, na zraku veže vlago in je v vodi topna. Po raztapljanju z razredčeno raztopino železovega(II) klorida se obarva rumeno-oranžno in po destilaciji skupaj z žveplovo kislino daje destilat, ki vsebuje mravljično kislino.

Iz narejenih poskusov sklepa profesor Geiger sledeče:

- a) Za nastanek kalijevega cianida iz kalijevega heksacianoferata(II) je potrebna le zmerna temperatura ognja in ne predolg čas segrevanja, sicer lahko produkt delno razpade. Za postopek so najprimernejše železne zaprte posode, manj pa steklene ali glinene. Če vlijemo raztaljeno maso skozi železno sito, na njem ostane večino zoglenelega železovega karbonata.

⁸ Ta povzroča v stiku z vodo delno razgradnjo zadnjega in posledičen nastanek kalija ter nastanek vodikovega plina. Pri raztapljanju črne mase je zato opaziti tvorbo plinov.

- b) Za raztapljanje črne zmesi ne smemo uporabiti vrele, temveč hladno destilirano vodo, s katero zmes nekaj minut stresamo in nato ločimo tekočino s filtracijo. Pri daljšem izpostavljanju črnega ostanka vroči tekočini, se ponovno tvori kalijev heksacianoferat(II), kar je posledica vezave železa na kalijev cianid. Takšna raztopina je rumene barve; rumena barva torej ne nakazuje vedno nerazgrajenega kalijevega heksacianoferata(II).
- c) Uporaba etanola za ekstrakcijo črne mase ni smiselna, saj je kalijev cianid v njem praktično netopen. Z ohlajenim etanolom lahko kvečjemu ekstrahiramo kalijev hidroksid, tako da, tudi v primeru, ko je kalijevemu cianidu primešan kalijev karbonat in nato v suhem stanju dodan 78 % etanol, dobimo pri ločitvi tri sloje – spodnji sloj je oborjen kalijev cianid, srednji kalijev karbonat v vodi in zgornji sloj kalijev hidroksid, ki vsebuje v etanolu raztopljenega nekaj kalijevega cianida.
- d) Izhlapevanje alkalne raztopine mora potekati brez prisotnosti zraka⁹, za kar je najprimernejša uporaba retorte. V nasprotnem primeru izgubimo veliko vodikovega cianida, tvori pa se več kalijevega karbonata in nekaj manj kalijevega formiata. Ostanek ni čisti kalijev cianid, ampak vsebuje tudi kalijev karbonat in kalijev formiat.
- e) Nastalo zmes soli previdno posušimo, prenesemo v steklenico in prelijemo z 78 % etanolom, nekaj časa stresamo, prefiltriramo, še enkrat speremo z etanolom in stisnemo s pivnikom, da se znebimo vlage. S tem postopkom najlažje odstranimo primesi in brez večjih izgub dobimo čisti kalijev cianid.

RASTLINSKE KISLINE

1. Benzojska kislina

V knjigi Pharm. Annale na strani 249 najdemo članek dr. Wöhlerja in Liebiga o benzojski kislini in njenem radikalu. Znanje in nova spoznanja o teh snoveh se širijo vsak dan in so pomembna za organsko kemijo. Kot je znano (Pharm. Chemie S. 1014), se pod vplivom atmosferskega zraka tvori benzojska kislina iz eteričnega olja grenkega mandlja. To olje

⁹ Baza, izpostavljena zraku pri normalni temperaturi, omogoča izhajanje vodikovega cianida, brez razvoja amoniaka, pri čemer nastaja slednjega manj, če poteka izparevanje v odprti posodi oz. več, če poteka segrevanje v retorti, saj prisotni prosti kalijev karbonat sproži nastanek amoniaka ter mravljične kisline.

vsebuje vodikov cianid, ki ga lahko odstranimo z destilacijo v prisotnosti baz. Čisto eterično olje služi kot osnova za pridobivanje benzojske kisline¹⁰, kar je bilo opisano v zgoraj omenjenem članku, rezultate pa je vredno omeniti tudi tukaj, saj bodo koristni za vse farmacevte.

Eteričnemu olju grenkega mandlja popolnoma odstranimo vodikov cianid na zgoraj omenjen način s čistim praškastim kalcijevim karbonatom, tako da dobimo povsem brezbarvno tekočino, ki ima specifičen vonj in okus, je težja od vode, lahko vnetljiva in ima visoko temperaturo vrelišča. Po podrobnih analitskih preiskavah ugotovimo sestavo – in sicer je zgrajeno iz štirinajstih atomov ogljika, dvanajstih atomov vodika in dveh atomov kisika, medtem ko je benzojska kislina pridobljena na brezvodni način v obliki srebrovega benzoata sestavljena iz štirinajstih atomov ogljika, desetih atomov vodika in treh atomov kisika. Tako se zgoraj omenjeno olje razlikuje za dva atoma vodika in en atom kisika....

Če deluje na benzoilklorid (ki je drugače tekočina brez barve, močnega vonja, ostrega okusa, v vodi netopna in lahko vnetljiva s specifično težo 1,196) dlje časa vlažen atmosferski zrak ali voda, ta razpade postopoma na benzojsko kislino v obliki soli in kristalov. V tem primeru se veže kisik iz vode na benzoil, ki se pretvori v kislino, vodik pa s klorom tvori solno kislino. V primeru, da uporabimo klorovico, nastanejo takoj ti produkti in ne benzoilklorid.

Podobno obnašanje kažejo tudi spojine benzoila z bromom, jodom, žveplom in cianidno skupino. Benzoilklorid ob stiku z etanolom burno reagira in nastaja vodikov klorid in oljnata snov, ki ima aromatičen sadni vonj – benzoileter. (Benzoeäther)

Veliko pomembnih dejstev o benzoilni skupini bo v prihodnosti še sledilo, kajti glede na zgoraj napisano, lahko sklepamo o vplivu klorovodikove kisline in klora na organske spojine, kot so na primer eterična olja in etanol, posledično tudi na sestavo umetne kafe in

¹⁰ Iz poskusov Stangeta (Repert. der Pharm. 14. str. 329; 15. str. 108; 16. str. 80), Robiqueta in Boutrona-Charlanda (Buchners Repert. der Pharm. 37 str. 234) lahko sklepamo, da eterično olje grenkih mandljev ni prisotno v le-teh že od začetka, ampak nastaja ob stiku z vodo in s pomočjo segrevanja. V primeru, da grenke mandlje, ki smo jim odstranili maščobna olja, obdelujemo z vrelim etanolom, slednji veže posebno kristalinično snov, imenovano amigdalín, iz ostanka pa ne moremo na noben do sedaj znan način razviti vonja po grenkih mandljih in se tako obnaša podobno kot tropine sladkih mandljev, prav tako pa destilirani skupaj z vodo ne daje destilata, ki bi vseboval vodikov cianid. Za razliko od ostanka, je amigdalín grenkega okusa in ima lastnosti eteričnega olja, pri čemer je vodikov cianid produkt te spremembe. Možno je tudi obratno, in sicer, da je amigdalín produkt razgradnega delovanja vrelega etanola na spojino cianida, ki jo vsebujejo grenki mandlji, kar pa je treba s poskusi še dokazati.

razne vrste etrov in na druge podobne produkte. Pri vseh pa je treba upoštevati stehiometrijo – ta je nepogrešljivi del kemije, saj lahko na podlagi te vnaprej ugotovimo posebne lastnosti določenih snovi kot na primer: sprememba amonijevega formiata v vodikov cianid, prisotnost bazične snovi (Lithion) v petalitu.

2. Galna kislina in tanini (čreslovine)

Ti dve snovi, ki sta med seboj povezani, sta bili že velikokrat predmet kemijskih raziskav, še posebej tanini, za katere je bila podeljena nagrada Harlemske kraljeve akademije znanosti, preučeval pa jih je tudi August Büchner, farmacevt iz Mainza, ki je svoje sklepe izdal v knjigi *Neuste Entdeckungen und Erfahrungen über die Gerbsäure oder den sogenannten Gerbestoff* in si z njo prislužil nagrado, saj vsebuje ne samo za kemijo, temveč tudi za področje medicine in farmacije pomembna dejstva, zato je prav, da tukaj omenimo farmacevtsko rabo galne kisline in taninov. V knjigi so omenjene hrastove šiške, ki vsebujejo, poleg škroba, sladkorja, ekstraktivnih snovi in galne kisline, največ taninov v najčistejši obliki. Za zadnji dve snovi obstaja več metod sinteze, omenjen je Funke – Scheelschejev¹¹ postopek, ki daje čisto galno kislino brez taninov, prav tako pa so opisane in kritično ovrednotene različne metode nastanka taninov, izmed katerih pa nobena ne daje čistega tanina brez galne kisline. Za pridobivanje le-tega moramo zelo razredčen vodni ekstrakt (60 granov uprašene galne kisline razredčiti s 60 Pf.M.G. tekočine) oboriti z raztopino želatine, pri čemer nastane netopna spojina tanina z želatino, ki v primeru, da

¹¹ Postopek poteka tako, da grobo uprašene šiške zmešamo z vodo in jih vlažne pustimo nekaj tednov nekje na toplem, da splesnijo. Nato jih prenesemo v štirikratno količino vrele vode in po vrenju odfiltriramo lug, ki ga nato koncentriramo in pustimo kristalizirati. Nastale kristale prenesemo na pivnik, speremo z vodo in raztopimo v topli destilirani vodi. Za odstranitev prisotnih taninov, raztopini dodamo beljak, filtriramo skozi čisto, uprašeno oglje in nato pustimo ponovno kristalizirati. Da dobimo čisto, srebrno–belo galno kislino brez taninov, ponovimo postopek še 2–3 krat. Po Buchnerjevo lahko sprva dobljene kristale (po tem, ko smo jih stisnili s pivnikom, in se tako znebili vlage) zmešamo z osmimi deli sveže razžarjenega, uprašenega oglja in pustimo na toplem mestu, da se zmes dobro posuši. Ob dodatku vrelega etanola se izloči kislina, ki jo kristaliziramo in s ponovnim raztapljanjem v 90 % etanolu popolnoma očistimo.

Kot lastnost čiste galne kisline je navedeno, da kristalizira v obliki brezbarvnih iglic, ima kisel okus, ki nato preide v sladkega, v nobenem primeru ne sme imeti trpkega ali grenkega okusa, želatina iz raztopine se ne obori, skupaj s solmi železovega oksida in galno kislino daje zeleno reakcijo, za razliko od čiste galne kisline, ki daje z železovimi solmi modro obarvanje. Izpostavljena sublimaciji, izgubi nazadnje omenjeno lastnost in se spremeni v novo kislino, t.j. pirogalno kislino .

tekočina ni dovolj razredčena, ujame v svoje vmesne prostore galno kislino, ki je zato pri spiranju z vodo ne moremo odstraniti, zato je treba raztopino med obarjanjem razredčiti v tolikšni meri, da se vsak delec oborjene želatine obda z večjo količino vode. V zgoraj omenjeni knjigi je opisan tudi postopek nadaljnjega čiščenja: od oborine želatine s tanini previdno odlijemo tekočino, tako da ostane 6 unč (glede na volumen), ki jih prenesemo v steklenico, dodamo 12 unč etanola in 4-5 kapljic dušikove kisline. Poteče reakcija, pri kateri nastane bistra tekočina, ki jo nato razredčimo s 60 Pf. vode in nevtraliziramo s kalijevim karbonatom. Zmes želatine in taninov se izloči in postane popolnoma bela. Ponovno jo raztopimo v etanolu in dodajamo dušikovo kislino po kapljicah. Raztopino nato stresamo z enakim delom dietiletra, da pride do ločbe. Tanini prehajajo v kislno etanolno-etno tekočino, pri čemer se v spodnjem vodnem sloju nahaja želatina. Sloja ločimo in zgornjega stresamo s sveže oborjenim svinčevim karbonatom, ki veže tanine. Tekočino odlijemo, oborini dodamo vodo in razredčeno žveplovo kislino. Tanini se tako nahajajo v vodi.

Büchner je testiral še veliko drugih metod, kako ločiti tanine od galne kisline iz šišek, katehuj, kinoja, kine, ratanije ... Tanine je opisal kot belo oz. rahlo rumenkasto prosojno maso z zelo kislim okusom (v nobenem primeru ne sme imeti grenkega okusa), ob testu z lakmusovim papirjem, le-ta pordi. Na zraku porjavijo in postanejo delno netopni. Tanini so v trikratni količini hladne vode dobro topni, še bolje se topijo v vroči vodi, težje pa v etanolu ali dietiletru. V vodni raztopini se tanini ob dodatku žveplove ali klorovodikove kisline kosmičasto oborijo, z bazičnimi solmi tvorijo spojine, ki imajo kisle lastnosti, s soljo železovega oksida ne reagirajo¹², z raztopino železovega oksida pa dajejo rahlo zeleno barvo.

Dejstvo je tudi, da čisti tanini z železovimi solmi ne tvorijo modre oborine. Takšno obarvanje pomeni prisotnost galne kisline, ki jo težko razlikujemo od taninov.

Glede zaključkov, ki jih je sklenil Büchner iz svojih poskusov, je tukaj vredno omeniti le te, ki imajo pomen v kemiji in medicini, in sicer:

- a) tanine uporabljamo kot adstringense¹³, pri čemer je potrebno upoštevati enostaven, neobičajen postopek glede sinteze¹⁴: najbolj primerna kombinacija so kinini s

¹² Glede na novejša poročila (Kastners Archiv für Physik etc. 7. str. 190) daje pod določenimi pogoji zaradi lastnih sprememb rahlo modro obarvanje.

¹³ Pri čemer vsebujeta ratanija in katehu predvsem taninsko kislino, medtem ko korenina srčne moči, skorja hrasta in vrbe vsebujejo v prvi vrsti galno kislino, zato je njihovo delovanje različno.

tanini, železov in cinkov oksid. Uporaba kinina s tanini ima prednost pred kininijevim sulfatom, kloridom ali acetatom.

- b) Tinktura iz šišk predstavlja zelo občutljiv reagent za baze. Tinkturo zmešamo z raztopino železovega(III) oksida, ji dodamo nekaj kapljic razredčene vroče klorovodikove kisline, ki pa je ne sme biti toliko, da bi se raztopila celotna železova sol taninov. Zmes nato filtriramo in ji po kapljicah dodajamo raztopino, ki vsebuje prosto bazo. Pri nevtralizaciji kisline pride, glede na stopnjo redčenja, do pojava modre barve, ki kaže na prisotnost železovih soli taninov.
- c) Tanin je tudi občutljiv reagent na morfij. Skupaj tvorita netopno spojino, ki se tudi pri maksimalnem redčenju ne raztopi.

V nadaljnji preiskavi taninov je Büchner odkril novo kislino, ki se razlikuje od galne in se nahaja v katehju, kinu, ter v sledovih tudi v rataniji. Poimenoval jo je *Acidum taningonicum* in opisal sledeče lastnosti: droben, gladek prašek, sladkega okusa, v hladni vodi zelo težko topen (v 16000. delih), v vroči dobro topen (v 4. delih), prav tako tudi v etanolu in dietiletru. Raztopina reagira kot kislina, skupaj z raztopino železovega oksida daje zeleno obarvanje, ki ga opazimo še pri 96000-kratnem redčenju; tudi raztopina sublimata (HgSO_4) se zamotni in je pri 90000-kratnem še vidno motna, prav tako tudi bazični svinčev(II) acetat pri 22000-kratnem redčenju. V primeru, da kislino izpostavimo zraku, pride postopoma do pretvorbe v rjav material, koncentrirana dušikova kislina jo, po odstranitvi rjave snovi, pretvori v taninsko kislino. Raztopini želatine in škroba pod vplivom omenjene kisline ne pomotnita, ob prisotnosti galne kisline v sledovih pa pride do reakcije z železovimi solmi in modrega obarvanja. V primeru, da jo na hitro segrejemo do rjave barve, kislina razpade, ostanek pa vsebuje taninsko kislino.

Profesor Nees von Esenbeck je odkril novo, pod mikroskopom belo, kristalinično snov, ki jo je sintetiziral iz katehja in jo poimenoval katehin. Profesor Döbereiner in kasneje Runge sta opisala postopek sinteze. Fino zdrobljenemu katehju dodamo dietileter¹⁵, hladno ekstrahiramo, ločimo od dietiletra in posušen ostanek najprej speremo s hladno vodo, nato pa raztopimo v vroči vodi. Po ohlajanju pride do obarvanja in tako nastane katehin, ki je po lastnostih podoben taningenski kislini (Taningensaure). Skupen jima je sladek okus, težka topnost v hladni in dobra v vroči vodi ter etanolu, porumenitev obeh raztopin na zraku, zelena reakcija na železo in druge kovine. Od drugih spojin ju lahko

¹⁴ Avtor se že dlje časa ukvarja s tem in upamo lahko, da bo v naslednji izdaji postopek opisan bolj podrobno.

¹⁵ Tudi Pelouze (Annalen der Pharmacie 7. str. 267) je s pomočjo etra pridobil bel, kristalinični tanin.

ločimo tudi z dodatkom dušikove kisline, kjer pride ob segrevanju do pretvorbe v oksalno kislino.

3. Amonijev oksalat (Kleesaures Ammoniak)

Če sol, ki jo v kemiji uporabljamo kot reagent, izpostavimo segrevanju v retorti z ustrezno predložko, pride do izgube vode, kristali postajajo motni, nato se začnejo postopoma taliti, na koncu sol razpade. V vratu retorte se nahaja poleg sublimiranega amonijevega karbonata umazana bela, kosmičasta snov, ki jo najdemo že na začetku v tekočini iz predložke; če to snov filtriramo, speremo z vodo, dobimo spojino s posebnimi lastnostmi, ki jo po besedah Dumasa (Magazin für Pharmacie 35. str. 32 in Buchners Repert. 36. str. 431) sestavljajo 4 volumni ogljika, 2 volumna dušika, prav toliko tudi kisika ter 4 volumni vodika oziroma je zgrajena iz enakih delov dušikovega oksida ter ogljikovega monoksida. Dumas je to spojino poimenoval oksamid. Poleg te spojine nastanejo ostali produkti destilacije, in sicer amoniak, ogljikova kislina, ogljikov oksid ter cian.

4. Vinska kislina (Weinsteinsäure)

V pharm. Chemie na strani 1083 je omenjeno, da vsebujejo različne vrste vinskih kamnov poleg vinske kisline tudi značilno kislino, ki se razlikuje v večih pogledih od slednje in so jo poimenovali grozdna kislina (Traubensäure)¹⁶ (Acidum paratartaricum). Z vinsko kislino jima je skupna atomska sestava, zgolj ena kristalna voda več, bistvena razlika pa je v lastnostih¹⁷ in kemijskem obnašanju. Grozdna kislina ne daje z natrijem in kalijem kalijevega natrijevega tartratu analogne soli in jo najlažje sintetiziramo tako, da kislino, ki se nahaja v vinskem kamnu, nevtraliziramo z natrijevim karbonatom, nastalo dvojno sol lahko ločimo od natrijevega in kalijevega tartrata s kristalizacijo, ostalo matičnico pa razgradimo z dodatkom raztopljenega kalcijevega karbonata ali svinčeve soli. Nastalo oborino zmešamo z ustrezno razredčeno žveplovo kislino in tako dobimo zgoraj omenjeno kislino.

V Buchners Repert. 43. na strani 410 se nahaja razprava C.T. Koene-a iz Harlema, s stehiometričnimi računi, v kateri je dokazana prisotnost jabolčne kisline v vinskem kamnu, kar pa ni presenetljivo, saj je ta sestavni del večine (rastlinskih) sokov. Tako se enostavno

¹⁶ Zaradi dobre g. dr. Martiusa sem tudi sam lastnik lepo kristalizirane grozdne kisline.

¹⁷ Takšne spojine, ki se razlikujejo v lastnostih, kljub enaki stehiometrični sestavi se po Berzeliusovo imenujejo izomerna telesa in so v novejši kemiji bolj znana (primer: sečnina ter amonijev cianid)

veže v obliki kalcijeve soli s kislim kalijevim tartratom iz vina in se tako izloči. Jabolčne kisline ne vsebujejo vse vrste vinskega kamna oziroma je prisotna v različnih količinah glede na lastnosti vina. Ključnega pomena je spoznanje, da usedlina, ki ostane po izparevanju vinske kisline, ne vsebuje kalcijevega tartrata, ampak kalcijev malat.

A. RASTLINSKI ALKALOIDI IN PODOBNE SNOVI

Atropin

Prof. Geiger in Hesse sta za ugotavljanje najbolj smiselne izolacije atropina (Annalen der Pharmacie 5. str. 43 in 6. str. 44) napravila številne poskuse, preden sta prišla do najbolj enostavne in primerne metode za pridobivanje te snovi (na enak način tudi hiosciamin). Na tem mestu je vredno omeniti le to, da pride pod vplivom toplote ob prisotnosti baz ter celo magnezijevega oksida, še posebno, če so snovi dodane v presežku, do popolnega razpada alkaloidov, zato metode iz starih časov, ki jih je opisal dr. Brande (Annalen der Pharm. 1. str. 69), ne pridejo več v poštev. Prof. Geiger in Hesse sta bila mnenja, da z obdelovanjem svežih ali posušenih zeli z mrzlo vodo, zgoščevanjem poparka, ki smo ga ločili od usedlin, ekstrakcijo z etanolom, ki ga nato odstranimo z izhlapevanjem, s čimer dosežemo ustrezno konsistenco, dobimo ekstrakt učinkovine, ki se nahaja v volčji češnji ter črnem zobniku.

Da bi iz zgoraj omenjenega postopka, dobili atropin, previdno raztopimo ekstrakt v ustrezni količini destilirane vode, jo filtriramo in ji dodajamo raztopino natrijevega hidroksida tako dolgo, dokler slednji ne prevladuje. Zmes nato stresamo z 1,5-kratno količino dietiletra. Etrno fazo odlijemo in postopek ponovimo. Z destilacijo z dietiletrom dobimo nečisti atropin; da bi se znebili nečistoč, kot so maščobe, klorofil in podobno, ga moramo zmešati z vodo, v majhnem presežku nevtraliziramo z žveplovo kislino, ki jo razredčimo z devetimi deli destilirane vode. Tekočino nekaj ur maceriramo s segrevanjem pri zmerni toploti skupaj s sveže pripravljenim ogljem, pridobljenim iz živalske krvi, ki ne vsebuje dušika (pharm. Chemie S. 509), jo nato filtriramo, če je potrebno tudi koncentriramo in na koncu ob stalnem mešanju dodamo natrijev hidroksid. Atropin se obori, oborino pustimo dlje časa stati, filtriramo, speremo z vodo in nato stisnemo v pivniku ter posušimo.

Druga, še bolj uporabna metoda poteka tako, da ekstrakt raztopimo v vodi, dodamo gašeno apno (kalcijev hidroksid)¹⁸ in dva- do trikrat obdelamo z zmesjo etanola in dietiletra. Tak etrno-etanolni izvleček zmešamo z žveplovo kislino, oddestiliramo topili, ostanek pa nevtraliziramo z barijevim karbonatom, ki ga nato filtriramo in pustimo, da voda pri zmerni toploti izhlapi. Dobljeni, nečisti atropin ponovno raztopimo v vodi, digeriramo z živalskim ogljem in nato ponovimo zgoraj opisan postopek od obarjanja z natrijevim karbonatom dalje.

Pri vseh podobnih reakcijah, se moramo izogniti dodatku jedkih baz v presežku, prav tako tudi daljšemu stiku z iz živalske krvi pridobljenim ogljem in temperaturam, ki so blizu vrelišču vode. Pri neupoštevanju tega, pride do spremembe atropina ter do velikih izgub, zato je najbolje, da za zadnji korak pri čiščenju atropina uporabimo raztapljanje v etanolu in prekrizalizacijo.

Preden opišem lastnosti atropina sintetiziranega po zgoraj opisanih metodah, je treba omeniti še eno metodo pridobivanja, ki jo je opisal farmacevt Mein zu Neustadt-Göders in se nahaja prav tako v *Annalen der Pharmacie* ter poteka na naslednji način: fino uprašen prašek korenine volčje češnje maceriramo ob segrevanju z 2,5 delov 86 % etanola in po odstranitvi tinkture postopek ponovimo še 1-2 krat. Nastale tinkture združimo in dodamo kalcijev hidroksid, ki ustreza 1/24 mase izhodne korenine ob stalnem mešanju. Zmes stresamo 24 ur, jo nato filtriramo, matičnici dodajamo po kapljicah razredčeno žveplovo kislino, tako dolgo, da je kislina v majhnem presežku in ponovno filtriramo, da odstranimo nastali kalcijev sulfat in končno destiliramo. Destilacija je končana, ko polovica topila izpari. Ostaneku dodamo 6-8 delov vode in pustimo dalje izparevati, da odstranimo ves etanol. Zmes znova filtriramo in dalje koncentriramo, dokler ne ostaneta približno dva dela, ki mu po ohlajanju med mešanjem po kapljicah dodajamo raztopino kalijevega karbonata, dokler se raztopina ne zamotni. Po nekaj urah, se na dno posode rumena smola (ki, ima raztopljena v etanolu, lesketajoč izgled in hkrati preprečuje kristalizacijo atropina), ki jo odstranimo s filtracijo. Ob ponovnem dodajanju kalijevega karbonata, tako dolgo, dokler raztopina ni bistra, začne nastajati oborina alkaloida. V primeru, da je bila tekočina koncentrirana in je vsebovala veliko atropina, se strdi in pogosto v tem primeru opazimo zvezdaste kristale atropina, ki jih zberemo na filtrirnem papirju, jih posušimo, speremo z

¹⁸ Na žalost v zapiskih ni zapisanih natančnih količin, prav tako pa so na več mestih pogrešana natančnejša navodila.

vodo in se s pomočjo stiskanja med pivnikom znebimo baze. V končni fazi jih raztopimo v etanolu in ob počasnem uparjevanju dosežemo kristalizacijo tega alkaloida.

Atropin kristalizira v čistem stanju, iz vrele vodne ali etanolne raztopine, v obliki brezbarvnih, svetlikajočih kristalov, združenih v prizme, je brez vonja, rahlo grenkega okusa (po Meinu je brez okusa), obstojen na zraku, topen v 500 delih hladne vode in 58 delih vroče vode, še lažje se topi v etanolu in dietiletru. Vodne raztopine reagirajo bazično, ob segrevanju razpade, majhen del tudi sublimira, s kislinami tvori soli. Najbolj znana uporaba atropina, ki se tudi v medicini največ uporablja, je širitev zenic, za kar uporabljamo razredčeno raztopino, ki jo kanemo v oko.

Kinin

Na žalost je prišlo do ponarejanja kininijevega sulfata s salicinom, za katero snov gre pa lahko določimo na dva načina. Ob mešanju čistega kininijevega sulfata s koncentrirano žveplovo kislino, ne pride do spremembe barve, v primeru prisotnosti salicina pa se tekočina obarva rdeče. Poleg tega raztopina amoniaka obori kinin iz raztopine kininijevega sulfata, medtem ko salicin, zaradi svoje dobre topnosti, ostane raztopljen in se zato izloči šele po izparevanju baze in ekstrakciji z etanolom.

Morfin in ostale snovi opija

Literatura o opiju je zelo obširna ter polna predpisov, kako pripraviti morfin, opian in mekonsko kislino. Presenetljivo je dejstvo, da so v substanci, ki je bila v preteklosti predmet številnih raziskav, dokazali prisotnost snovi, ki do sedaj niso bile znane. V zadnjem času so odkrili nove snovi v opiju, in sicer mekonin (prvič sta to snov omenila Dublance in Couerbe), narcein (Peletier) in kodein (Robiquet). Za ugotavljanje ustreznosti posameznih metod izolacije morfina in opiana, moramo najprej poznati načine ločevanja teh treh snovi, saj je Robiquet misleč, da pripravlja morfinjev klorid (salzsaure Morphin) po Gregoryevi metodi v resnici odkril kodein. Omenjena metoda je zasnovana tako, da na drobno narezan opij skupaj z vodo maceriramo pri 30°R, dobljene izvlečke koncentriramo, prisotno prosto kislino pa vežemo z grobo uprašenim marmorjem. Nato bistri tekočini, ki smo jo odlili in zgostili, tako da ima konsistenco sirupa, v presežku dodamo čisti kalcijev klorid, ki ne vsebuje železa. Vse skupaj nekaj minut kuhamo, nato pustimo, da se ohladi in razredčimo s precejšnjo količino mrzle vode, pri čemer se izloči večji del obarvanega kalcijevega mekonata ter smole v obliki kosmičev, od katerih odlijemo vodno raztopino, ki

vsebuje med drugim tudi morfinijev klorid in jo pustimo, da pri zmerni temperaturi izpari. V izparilnico dodamo tudi košček marmorja, ki služi nevtralizaciji proste kisline. V tem delu izolacije preverimo ali je bilo dodanega dovolj kalcijevega klorida. Če se raztopina po dodatku kalcijevega klorida zamotni, ga je potrebno dodajati vse, dokler se iz koncentrirane raztopine izloča kalcijev mekonat. Izparevanje poteka tako dolgo, da se vsa zmes po ohlajanju strdi, nato jo stisnemo čez krpo, saj lahko na tak način najbolje odstranimo črno obarvano matičnico. Stisnjeno snov ponovno raztopimo v mlačni vodi in jo precedimo s pomočjo zelo goste krpe. Svetli tekočini spet dodamo kalcijev klorid, kuhamo ter postopamo po enaki poti kot zgoraj opisano, tako da odstranimo čim več kalcijevega mekonata ter temne matičnice. Postopek lahko po potrebi tudi v celoti ponovimo, vendar moremo najprej dodati razredčeno klorovodikovo kislino. Ves tako dobljen, še vedno obarvan morfinijev klorid raztopimo v vreli vodi, prosto kislino nevtraliziramo s kalcijevim karbonatom in vse skupaj maceriramo 24 ur pri zmerni temperaturi s čistim živalskim ogljem. Raztopino nato filtriramo, ji dodamo majhno količino razredčene klorovodikove kisline, s čimer razbarvamo raztopino, slednjo izparimo, da dobimo kristale, ki jih stisnemo in posušimo na papirju, po potrebi prekristaliziramo; tako dobimo morfinijev klorid brez uporabe etanola.

Ko je Robiquet preverjal vsebnost čistega morfina v sintetizirani soli, se je izkazalo, da je tega bistveno manj, kot pa v morfinijevi soli, pripravljeni po drugačni metodi, zato je sklepal, da je v soli prisotna še tretja snov, in sicer kalcijev karbonat, kar pa z dodatnimi poskusi ni potrdil.

V primeru, da Gregorijevo sol raztopimo in ji dodamo amoniak, se izloči morfin, v raztopini pa ostane klorovodikova kislina, amoniak in do sedaj neznana spojina, ki po izparevanju kristalizira. Sol zmešana z razredčeno raztopino kalijevega karbonata sprošča amoniak ter izloča prosojno lepljivo snov, ki kasneje postane mat in trda. Če to neznano snov raztopimo v dietiletru, dodamo nekaj vode in pustimo izhlapevati, nastane kodein v obliki brezbarvnih, prosojnih, svetlikajočih iglic, ki imajo grenak okus, topne so v 85 delih hladne in 18 delih vroče vode¹⁹, prav tako tudi v etanolu, najlažje pa se topijo v dietiletru; raztopine reagirajo izrazito bazično, z lahkoto kristalizira iz vroče vodne raztopine, pri segrevanju se raztali in nastane oljna tekočina, ki se po ohlajanju strdi v kristalinično maso. Ob ponovnem segrevanju se razleze po steni talilne posode, kjer pride do razpada med

¹⁹ V primeru, da dodamo več kodeina kot se ga lahko raztopi v vroči vodi, se ta začne zbirat kot oljni sloj na dnu posode.

drugim tudi na dušik, ki je osnovna sestavina kodeina. S kislinami tvori soli, ki se razlikujejo od morfinijevih soli – ob prisotnosti tinkture iz šišek nastaja velika količina oborine, železove soli se ne obarvajo modro ...

Omembe vredno je tudi, da izkazuje kodein najboljše lastnosti opija, ki niso prisotni pri morfinu, zato slednji ni v vseh primerih odgovoren za učinke pripravkov iz opija, ki so se nekoč uporabljali. Tako postaja kodein za medicino²⁰ vse bolj pomemben, prav tako tudi v kombinaciji z morfinom kot sol s klorovodikovo kislino, pri čemer dajejo vsi zdravniki v Edinburgu prednost soli, narejeni po Gregorijevi metodi, kot pa drugim pripravkom.

Manjšo pozornost imata drugi dve snovi, ki sta bili odkriti v opiju, narcein in mekonin. Slednji je prisoten v zelo majhnih količinah in le v izbrani vrsti opija (Smirnski opij). Izolacijo te snovi je prvi opisal Pelletier (Annalen der Pharm. 5. str. 180) na naslednji način: zdrobljen opij prelijemo s hladno vodo in po nekaj dnevni maceraciji ekstrahiramo. To ponavljamo tako dolgo, dokler voda nima več vpliva, topilo nato pri zmerni temperaturi izparimo, da dobimo ustrezno konsistenco. Ekstrakt ponovno raztopimo v vodi, tekočino ločimo od zrnaste, opian vsebujoče usedline in primešamo toliko razredčene vodne raztopine amoniaka, da nastane oborina, ki sestoji iz morfina in opiana. Oborino zberemo in spiramo²¹ z mrzlo vodo tako dolgo, da je voda, ki odteka, brez barve. Zbrano tekočino zmešamo z raztopino amoniaka, koncentriramo na polovico vsebine in šele nato dodajamo raztopino barijevega klorida ali barijevega hidroksida, da nastane oborina, ki vsebuje barijev mekonat. Tekočino nad oborino uporabimo dalje, tako da jo odlijemo in ji po kapljicah dodajamo natrijev sulfat; s tem oborimo ostali barijev sulfat, nato zmes filtriramo in koncentriramo, da dobimo konsistenco sirupa ter pustimo stati v hladnem prostoru do tri tedne. V tem času nastanejo zrnasti kristali oziroma njim podobna kristalinična snov, ki jo prenesemo na platno, s pomočjo stiskanja se znebimo morebitne vlage. Snov raztopimo v vrelem etanolu – pri čemer se izloči lepljiva črna snov – filtriramo čez čisto oglje in s pomočjo izparevanja kristaliziramo. Nastale kristale zdrobimo in maceriramo z dietiletrom. Po izhlapiu dietiletra izpade mekonin. Prej v dietiletru neraztopljeno snov, zdaj raztopimo v ustrezni količini vroče vode, tako da na dnu posode ni vidne več oljne substance in sočasno se izloči narcein. Matično lužnico slednjega izparimo do gostote ekstrakta, dodamo dietileter, v katerem se raztopi prisotni mekonin. Ostanek z raztapljanjem v vreli

²⁰ Samoumevno je, da deluje ta snov v večjih količinah toksično, prav tako kot opij.

²¹ V primeru, da izluževanje ne poteče do konca, vsebuje oborina tudi mekonin. Kadar dodamo amoniak v presežku in ne segrevamo dovolj dolgo, ostane del morfina v raztopljen v raztopini amoniaka.

vodi in izparevanjem očistimo narkotina ter po potrebi s pomočjo oglja izločimo barvne primesi. Tako malo mekonina ter narceina²² izoliramo, ker tvorita spojine z drugimi snovmi, ki jih z uporabljenimi reagenti ne uspemo razgraditi in tako ostanejo v omenjenih ekstraktivnih ostankih.

Mekonin kristalizira primerno čist, v obliki šeststranskih brezbarvnih prizem. Sprva je brez, kasneje pekočega okusa, za raztapljanje potrebuje 265 delov hladne oziroma nekaj več kot 18 delov vroče vode. Opazimo lahko, kako kristali v stiku z vodo izgubljajo svojo brezbarvnost in obliko ter plavajo na površini v obliki kosmičev, posledično postanejo mehki, privzamejo obliko oljnih kapljic ter se končno raztopijo. V etanolu, dietiletru in eteričnem olju se topijo še lažje kot v vodi, raztalijo se pri temperaturi pod 80°R, pri previdnem segrevanju izhlapijo, poleg tega pa razpadejo ob nastanku oglju podobne snovi. Baze se, z izjemo amoniaka, vežejo z mekoninom, vendar ne tvorijo spojine. Tudi nekatere kisline ga adsorbirajo brez kakšnih sprememb. Žveplova kislina spremeni mekonin na poseben način – raztopina je v hladnem namreč bistra in neobarvana, pri segrevanju pa se pri določeni koncentraciji obarva zeleno. V primeru, da tej zeleni raztopini dodamo etanol, spremeni barvo v rdeče, po izhlapevanju etanola se obarva nazaj v zeleno. Ob mešanju z vodo namesto etanola, se začnejo izločati rjavi kosmiči, tekočina pa postane blede rdeče barve. Mekonin se topi tudi v koncentrirani dušikovi kislini, ki tekočino obarva svetlo rumeno. Raztopina tako vsebuje novo snov, pri čemer izhaja ob izparevanju nespremenjena kislina, hkrati pa pride do izločanja rumenkastih kristalov, ki jih lahko očistimo dušikove kisline z raztapljanjem v vreli vodi. Tudi klor lahko spremeni mekonin ob segrevanju v kristalinično snov, pri čemer igra klor pomembno vlogo, vendar se v podrobnosti ne bomo spuščali, saj v farmacevtskem smislu spojina ni zanimiva.

Lastnosti narceina so sledeče: kristalizira v obliki belih, svilnato svetlikajočih iglic, ki imajo rahlo grenek hkrati pa tudi adstringenten okus. Za raztapljanje potrebuje 375 delov hladne ali 230 delov vroče vode, topi se tudi v etanolu, ne pa v dietiletru. Tali se pod temperaturo vrelišča vode, vendar ob tem ne izhlapi. Z razredčenimi kislinami nastajajo soli, s koncentriranimi pride do takojšnje razgradnje, v številnih primerih daje s kislinami, še posebno klorovodikovo kislino, ki jo razredčimo z 1/3 vode, azurno modro obarvanje. Če dodamo večjo količino vode, se raztopina sprva obarva rdeče, nato postane brezbarvna.

²² Ti dve snovi je težko pridobiti, če v poskusih ne uporabimo vsaj 12 Pf. opija, saj se med postopkom izgubita (ostaneta v zmesi z drugimi sestavinami).

Glede na zgoraj opisana dejstva lahko sklepamo, da, če želimo morfin oboriti iz opijevega izvlečka s pomočjo amoniaka, ta ne vsebuje kodeina, saj se le-ta ne obarja z omenjeno bazo, vendar pa vsebuje mekonin, še posebno, če nastale oborine ne spiramo dovolj dolgo. V primeru, da dodamo morfinu, ki vsebuje tudi mekonin, etanol, segret na natančno 36°, po ohlajanju izkristalizira večji del morfina z nečistočo – narkotinom. Če etanol izparimo do polovice, lahko pridobimo še nekaj nečistega morfina. Nastali kristali vsebujejo tako opian, kot tudi mekonin, ki ju lahko izločimo s pomočjo vrelega dietiletra in ju med seboj ločimo z raztapljanjem v vreli vodi, kjer se mekonin topi, opian pa ne. Po obdelavi z ogljem iz živalske krvi dobimo čisti mekonin, hkrati pa tako izoliramo opian. Pri obdelavi opija s kislino, se veže na kislino poleg morfina tudi kodein, ki se lahko veže tudi z drugimi spojinami, če ju na začetku ne ločimo z amoniakom, kot je opisano zgoraj. Posledice, na različne načine pripravljenega morfina, se kažejo tudi v različnem delovanju. Opisati je treba še lastnosti mekonske kisline. Pri segrevanju kristalinične kisline na 80°R, postane neprosojna, podobna žgani sadri in izgubi 21,5 % vode (t.j. $\frac{3}{4}$ celotne vsebnosti), ki jo znova pridobi pri ponovnem raztapljanju in kristalizaciji. V primeru, da kislino segrejemo na temperaturo, višjo od vrelišča vode, sublimira v obliki igličastih kristalov, ki so jih včasih imeli za nespremenjeno mekonsko kislino, saj ima enako lastnost kot kislina. Soli železovega oksida obarva rdeče, vendar se v več pogledih razlikuje predvsem v kemijski sestavi, zato je dobila ime piromekonska kislina. Ostali produkti suhe destilacije so sestavljeni iz vodne raztopine očetne kisline, smrdljivega olja, ogljikove kisline in zelo majhne količine mat, slabo taljivih igličastih kristalov, kislega okusa, ki prav tako obarvajo železove soli rdeče, vendar se ne ujema povsem s prej omenjeno kislino, zato domnevamo, da gre za drugo kislino neprijetnega vonja. Ob daljšem vrenju raztopine mekonske kisline ali njene spojine s kalijevim oziroma kalcijevim karbonatom, med razvojem ogljikove kisline nastane barvna spojina, spremenijo se lastnosti in ohrani kemijska sestavi. Te so predvsem fizikalne, kot na primer vsebnost vode, topnost v vodi ... To spojino so poimenovali paramekonska kislina.

Dušikova kislina burno reagira z mekonsko kislino. Produkt te reakcije je oksalna kislina. Za razliko od dušikove, žveplova ter klorovodikova kislina nimata vpliva na mekonsko kislino, razen ob daljšem vrenju.

Za zaključek vsega zgoraj napisanega omenimo še Pelletierjevo izolacijo morfina, ki ne vsebuje narkotina. Vodni izvleček opija zmešamo s presežkom razredčene raztopine amoniaka, vse skupaj nekaj časa segrevamo, še vroče filtriramo, nato pustimo, da se

ohladi, pri čemer pride do razpada v začetku nastale trojne soli in do obarjanja celotnega morfina, ki je po ohlajanju tekočine še bolj čist, kot tisti po filtriranju. Spojina vsebuje tudi opian in mekonin, zato jo maceriramo skupaj s čistim dietiletrom, ki veže večji del obeh spojin. Končno ločitev opiana dosežemo tako, da ostanku morfina, ki smo ga predhodno dobro sprali z vodo, dodamo razredčeno žveplovo kislino, pri tem pride do spremembe v sulfatno sol, ki jo s pomočjo izparevanja kristaliziramo. V matični lužnici ostane opian, kristale pa s pomočjo pivnika osušimo, da odstranimo vso vlago. Nato jim ob stalnem mešanju dodamo ustrezno količino žveplove kisline in nekoliko več magnezijevega oksida, ki mu primešamo vodo. Maceriramo ob segrevanju, da pride do ponovnega razpada soli. S tem izoliramo morfin, ki ga očistimo tako, da ga po izluževanju nastalega magnezijevega sulfata (tega prenesemo na filter papir in spiramo z vodo), ekstrahiramo še z vročim etanolom.

B. Druge snovi iz rastlinskega sveta

1. Akonitin

Po besedah prof. Geigerja in Hesseja (*Annalen der Pharm.* 7. str. 276) se lahko to, kot narkotik delujočo snov, pridobiva iz posušenih listov repičaste preobjede (*Aconitum napellus*) in sicer na približno podoben način kot atropin iz korenine volčje češnje. Nastala snov je bele barve, zrnaste in čvrste konsistence, brez vonja, grenkega okusa. Manj kot je čista, bolj pekoč okus ima; je zelo strupena, težko topna v vodi, vendar lažje v etanolu in dietiletru, raztopine reagirajo bazično, ob segrevanju se tali, pri tem ne izhlapeva, ampak se ob sproščanju amoniakalnih par razgradi. S kislinami tvori spojine.

2. Aloin

Kljub trudu kemikov, da bi iz aloje izolirali še poseben alkaloid razen grenčin, niso prišli do zelenih rezultatov, še več, dokazali so, da je t.i. grenčina aloje sestavina alojine smole, ne pa sveže rastline. Tako je za pridobivanje aloina opisana naslednja metoda (*Buchners Repert.* 39. str. 45): en del uprašene aloje ekstrahiramo s toplo vodo, raztopino koncentriramo in ji dodamo štiri dele magnezijevega sulfata. Šele, ko uspemo vse raztopiti, dodamo en del uprašenega kalcijevega karbonata ter maceriramo nekaj ur, pri čemer pride do ločitve smole. Tekočino odlijemo od nastale usedline, ob rahlem segrevanju izparimo do suhega ostanka in jo digeriramo s 95 % etanolom, ki raztopi aloin, skupaj s smolo, ki se prej ni oborila in s kalcijevimi solmi v sledovih. Za odstranitev smole je treba tinkturo

zmešati z veliko količino vode in pustiti, da sedimentira, nato bistro etanolno-vodno tekočino odlijemo in jo destiliramo, da regeneriramo etanol, ostanek pa z vodo speremo z vodo in končno posušimo z izparevanjem nad vodno kopeljo. S ponovnim raztapljanjem v etanolu dobimo čisti aloin.

Aloin tvori rjavorumeno, v tankih plasteh prozorno, voskasto svetlečo maso, ki ima sladek vonj, čeprav je zelo grenkega okusa. V vodi in etanolu se zelo dobro topi, v dietiletru precej slabše. Raztopine so bolj ali manj rumene, odvisno od koncentracije. Ob segrevanju se raztali, ob dodatku dušikove kisline nastajata dušikovodikova kislina ter neke vrsta smole, ki se ob močnem segrevanju prasketajoče razgradi in tako ostane le lahko, porozno oglje.

3. Amigdalín

V zvezi z napisanim o benzoilu ter v tej knjigi omenjenem olju grenkega mandlja, je treba zapisati tudi nekaj o amigdalínu. Kot je omenjeno že zgoraj v zapiskih, nastane spojina ob stiskanju grenkih mandljev, ki jih pred tem nismo namočili ali kakorkoli obdelovali z vodo. Pri tem izločimo maščobna olja, ostale tropine pa segrevamo z absolutnim etanolom do vrenja, ko se začnejo iz etanolne raztopine izločati beli, neprozorni skupki igličastih kristalov, ki jih ob ponovnem raztapljanju v etanolu očistimo in imajo na začetku sladek okus, ki nato preide v grenkega. V vreli vodi in etanolu so topni, v dietiletru ne, ob segrevanju se raztalijo, porjavijo in razvijejo sprva vonj po zažganem sladkorju, ki se kasneje razvije v vonj po smodu. Ob previdnem mešanju z dušikovo kislino nastaja benzojska kislina, ki se topi v razredčenih kislinah.

Kemijsko – medicinska uporaba amigdalina je bila tema nagradnega vprašanja medicinske fakultete iz Münchna, na katero sta bili pripravljeni dve obravnavi (Buchners Repert. 45. str. 425), pri čemer so bile tema razprave zgodovina grenkega mandlja ter amigdalina, njegova sinteza, lastnosti, delovanje ter dokaz večkratnih poskusov, da niti sveža niti posušena skorja čremze (*Prunus padus*) ter listi lovorikovca ne vsebujejo amigdalina. V zvezi z delovanjem te spojine je treba omeniti, da celo v količini ene drahme ne deluje toksično na živali, skupaj z ne povsem brezvodnim etanolom pa že kaže delovanje grenkih mandljev. Za zaključek še to, da z etanolom ekstrahirani mandlji, nimajo več grenkega okusa, živali pa jih tako lahko uživajo v znatnih količinah brez kakšnih posledic.

4. Kinidin

V Journ. De Pharm. Nov. str. 623 je napisano poročilo o novem alkaloidu, ki je v kraljevski skorji kininovca in se razlikuje od kinina ter kinhonina. Odkritelja Henry ter Delandre sta ga poimenovala kinidin, opisala sta tudi njegove lastnosti. Kot hidrat kristalizira v obliki iglic, je zelo grenkega okusa, v vodno-etanolnih raztopinah je dobro topen, navadno se iz teh izloči kot smola, ki kristalizira šele po navlaženju. Ob segrevanju se raztali do smolaste mase, kasneje kot kinin, je nekoliko hlapen, z bazami tvori značilne soli. Zdi se, kot da je ta alkaloid prisoten v nekrystalizirani matični lužnici kininijevega hidrogensulfata in je povezan s Sertürnerjevim kinoidinom.

5. Kolhicin

Prof. Geiger in Hesse sta izolirala snov iz semen jesenskega podleska (*Colchicum autumnale*) na podoben način, kot je omenjeno pri hiosciaminu, vendar je ta alkaloid težko pridobiti v popolnoma čisti obliki. Kristalizira v obliki nežnih iglic, je brez vonja in zelo grenkega okusa, ki preide v občutek praskanja in deluje toksično. V vodi je težje, v etanolu dobro topen, koncentrirana dušikova kislina obarva kolhicin temno vijolično oziroma indigo modro, ki kasneje preide v zeleno oz. rumeno barvo, koncentrirana žveplova kislina pa ga obarva rumenorjavo. Glede na to, lahko sklepamo, da se kolhicin razlikuje od veratrina, saj slednji ni sestavni del podleska.

6. Daturin

Tudi ta alkaloid sta odkrila in izolirala profesor Geiger in Hesse iz semen kristavca, in sicer z ekstrahiranjem zdrobljenih semen z etanolom ter obdelovanjem tinkture na podoben način kot pri hiosciaminu. Izmed vseh lastnosti, je pomembno vedeti, da kristalizira v obliki brezbarvnih, svetlikajočih, čopastih skupkih prizem, je brez vonja, sprva grenkega okusa, ki se nato razvije v zelo pekoč okus. Deluje zelo toksično, širi zenice očesa. Za raztapljanje potrebuje 280 delov hladne ali 72 delov vroče vode, še lažje se topi v etanolu, nekoliko težje v dietiletru, vodne raztopine reagirajo bazično. Pri previdnem segrevanju delno izhlapi, delno razpade, s kislinami tvori toksične soli.

7. Fraksinin

Farmacevt Keller iz Dillingena je pri preučevanju skorje velikega jesena (*Fraxinus excelsior*) s postopkom za ločevanje analogov salicina odkril alkaloid, ki ga je profesor

Buchner poimenoval fraksinin. Ob kristalizaciji nastajajo kristali v obliki prizem, ki imajo izrazito grenak okus, v vodi in etanolu so lahko topni, težje v dietiletru. Pri pravilni uporabi bi lahko bil pomemben kot sredstvo proti malariji, glistam, skorbutu, bolečinam v ledvicah ..., saj se je skorja velikega jesena veliko uporabljala v preteklosti v medicini in je zato zelo verjetno, da njen »ugled« ni izmišljen, čeprav se je dandanes več ne uporablja.

8. Hiosciamin

Za pripravo tega alkaloida iz črnega zobnika sta profesor Geiger in Hesse zapisala naslednji postopek: Črni zobnik ekstrahiramo z etanolom (pred tem ga je priporočljivo stisniti, da odstranimo maščobna olja), dobljene izvlečke izparimo pri majhni toploti, ostali ekstrakt raztopimo v vodi in stresamo dlje časa skupaj s kalcijevim hidroksidom, kot je opisano pri pridobivanju atropina. Tekočino nato odlijemo od nastale usedline, ji dodamo v presežku razredčeno žveplovo kislino in filtriramo. V primeru, da se tekočina ni razbarvala, postopek ponovimo, v nasprotnem primeru jo koncentriramo in primešamo prav tako v presežku uprašen kristaliničen natrijev karbonat. Nastalo oborino čim hitreje ločimo od baze s stiskanjem in spiranjem z etanolom, hkrati pa matično lužnico stresamo z dietiletrom, tako da združimo etrno ter etanolno fazo, ji ponovno dodamo kalcijev hidroksid, filtriramo, filtratu dodamo čisto živalsko oglje in oddestiliramo večji del dietiletra. Ostanek izparimo pri majhni temperaturi. Če tako dobljen hiosciamin ni brezbarven, ga moremo znova vezati s kislino in ponoviti postopek. Izolacija tega alkaloida ni zahtevna ali zamudna, vendar je zaradi lahkih sprememb ob prisotnosti vode ali baz manj uspešna.

Lastnosti hiosciamina se kažejo v kristalizaciji, saj ta poteka počasi, pri čemer nastanejo skupki brezbarvnih, svetlikajočih iglic, ki so brez vonja in imajo neprijeten, pekoč okus podoben okusu tobaka. Hiosciamin deluje toksično, v vodi je težko, v etanolu in dietiletru dobro topen, vodne raztopine reagirajo alkalno, če mu dodamo jodovo tinkturo, se obarva kot kermes (škrlatno barvilo iz žuželk rodu *Kermes*, op. p.). Ta alkaloid najpogosteje najdemo v obliki posušenega ekstrakta, ki ima neprijeten vonj, in se z vodo meša v vseh razmerjih. Poleg tega velja omeniti, da že minimalna količina ekstrakta širi zenice, ob segrevanju ga del izhlapi, večji del pa razpade ob nastajanju amoniakalnih par, enako se zgodi tudi pri reakciji z močnimi baz. S kislinami tvori soli.

9. Jalapin

V zvezi z napisanim o jalapinu v pharm. Chemie S.1155 Nro. 31, bi pripomnil, da ima takšno ime tudi razbarvana smola Jalape, v takšni obliki se tudi shranjuje in uporablja v medicini, v primeru obdelovanja te smole z živalskim ogljem, precipitacije z vodo, ponovnim raztapljanjem v etanolu, digeriranjem z ogljem ter obarjanjem, dobimo snežno bel, fin prašek, ki se v etanolu popolnoma raztopi.

10. Imperatorin

Dvorni lekarnar Osan iz Jene (Buchners Repert. 41. str. 216) je preučeval korenino rabeljskega silja (*Peucedanum ostruthium* syn. *Imperatoria ostruthium*, op. p.). Njegovo delo je nadaljeval profesor Wackenroder, ki je dokazal vsebnost nove snovi, imenovane imperatorin ter opisal tudi postopek pridobivanja. Grobo zdrobljeno korenino ekstrahiramo z dietiletrom, iz tinkture oddestiliramo 4/5 dietiletra, ostanek pustimo, da izhlapi. Imperatorin, ki vsebuje še nečistoto, zelenorumeni olje, raztopimo v hladnem 90 % etanolu, filtriramo in ponovno izparimo, kar lahko po potrebi ponovimo, vendar tokrat nekoliko raztalimo, raztopimo v vročem etanolu in končno raztopino izparimo.

Imperatorin (ki je v nekaterih pogledih podoben piperinu) kristalizira v obliki brezbarvnih, prozornih, svetlikajočih rombičnih prizem ali skupkov iglic, ki so brez vonja, a imajo dlje časa trajajoč pekoč okus. V mrzli vodi se ne topijo, v vroči zelo slabo, dobro v etanolu ter zelo dobro v dietiletru. V vreli vodi se imperatorin raztali in nastanejo brezbarvne oljne kapljice, ki se po ohlajanju strdijo v kristale. V primeru, da ga močno segrevamo v žlici iz platine, se začnejo razvijati neprijetne, dražljive, lahko vnetljive pare, ki povzročajo kašljanje ter kihanje. Pri suhi destilaciji nastajata temno rumeno olje in voda, vendar ne amoniak. S kislinami ne reagira in ne nastajajo soli.

11. Santonicin (santonin, op. p.)

V Kastners Archiv der Physik 7., na strani 186, je omenjena nova metoda pridobivanja te, v novejšem času kot zdravilo vse bolj uporabne spojine. Semena azijskega pelina (*Artemisia cina*, op. p.) ekstrahiramo z etanolom, alkoholni izvleček nato stresamo s kalcijevim hidroksidom ter filtriramo. Tekočino pri nizki temperaturi odparimo, nastale barvne kristale pa raztopimo v etanolu, dodamo oglje ter ponovno izparimo, da nastanejo brezbarvni kristali.

12. Senegin – glej S. 52 Nro. 8.

13. Solanin

Kemiki so v zvezi s sintezo solanina naredili veliko neuspešnih poskusov, še posebej so ugotavljali prisotnost omenjene snovi v krompirju in njegovih delih. Dr. Jul. Otto (Annalen der Pharm. 7. str. 150) je na podlagi ugotovitev, da je kaleči krompir škodljiv za govedo, naredil poskus na kali zrelega krompirja in dokazal vsebnost solanina na naslednji način: kal je ekstrahiriral z vodno raztopino žveplove kisline, tekočini je nato dodal toliko raztopine svinčevih ionov (Bleyauflosung), da je nastala oborina, pri čemer so se izoborile vse prisotne kisline ter ekstraktabilne snovi in nato brezbarvno tekočino nasitil s kalcijevim hidroksidom. Nastalo oborino je nato segreval skupaj z 80 % etanolom do vrenja, pri čemer se je začel izločati solanin, ki ga je očistil s ponovnim raztapljanjem v etanolu.

Henry (Journ. de Pharm. 18. str. 661) je v zvezi s pridobivanjem solanina iz stebel grenkoslada (*Solanum dulcamara*, op. p.) ter posledičnim izločanjem delfinina in veratrina zapisal naslednji postopek: zdrobljena stebela omenjene rastline ekstrahiramo s prečiščenim etanolom, ki smo ga nakisali z žveplovo kislino in jih nato dobro stisnemo. Dobljeno bistro etanolno raztopino zmešamo s kalcijevim hidroksidom, ki ga dodamo v občutnem presežku. Nastajati začne rumenozelena kosmičasta oborina, ki jo pustimo, da se posede, nad oborino nahajajočo tekočino filtriramo in destiliramo, da odstranimo etanol. Tako dobljen ostanek speremo z majhno količino tople vode in nato zmešamo z vročo vodno raztopino žveplove kisline. S tem raztopimo solanin in še vročo raztopino filtriramo ter oborimo z dodatkom amoniaka v presežku. Nastalo belo, kosmičasto oborino speremo z vodo in jo raztopimo v visoko prečiščenem etanolu. Po izparevanju ostane solanin, v obliki trdne snovi, ki ga lahko po sušenju zdrobimo v prah.

V kolikšni meri se ujema solanin, pridobljen iz obeh rastlin, do sedaj še niso ugotovili, saj dr. Otto ni natančno opisal lastnosti, obstaja pa velika razlika v kemijski sestavi; po besedah Blancheta se solanin, ki ga je izoliral dr. Otto, razlikuje glede na sestavo od Henryevega.

	Dr. Otto	Henry
ogljik	62,66	75,00
vodik	8,27	9,14
dušik	1,72	3,08
kisik	27,34	12,77

Henry opisuje solanin kot belo, bolj ali manj obarvano snov, ki se lahko zdrobi in taka daje bel prašek. Otto ga opisuje kot bel, biserno lesketajoč prašek, ki ima izrazito narkotično toksično delovanje in deluje paralizirajoče predvsem na zadnje okončine živali, kar je bilo opaziti tudi pri hranjenju živali s pomijami, ki so vsebovale kaleče gomolje krompirja. Henry omenja le pekoč okus ter močno dražeče delovanje v žrelu. Solanin je v vodi netopen, v dietiletru zelo slabo, topi se le v zelo koncentriranem etanolu. Raztopina obarva rdeč lakmusov papir modro, pri rahlem segrevanju se raztali, pri zelo visokih temperaturah spojina razpade in nastanejo pare, ki so zelo neprijetnega vonja. S kislinami nastajajo kristalizirajoče spojine.

C. Indiferentne spojine/neopredeljene spojine

Gumi

Guerin de Mamers (Annales de Chimie et Phys. Mars 1832) je preučeval različne vrste gumija. Kot je znano, naravni produkti, ki so na tržišču, ne vsebujejo zgolj teh snovi, ampak vsebujejo več ali manj tudi druge primesi. Tako obstajajo tri posebne vrste gumijev, ki jih ne moremo dalje razgraditi na druge snovi, in sicer so to arabin, bazorin ter cerazin; ki jih lahko uporabimo kot označevalce botaničnih rodov, saj se po delovanju dušikove kisline razgradijo do mucinske kisline (galaktarne kisline, op. p), podobno kot mlečni sladkor, in se tako po svojih lastnostih razlikujejo od drugih gumijev.

Arabski gumi je sestavljen večji del iz arabina, ki ga lahko izoliramo tako, da zdrobljene dele gumija obdelujemo z etanolom tako dolgo, da odstranimo vse v etanolu topne snovi, netopni ostanek pa posušimo, da nastane brezbarvna, prozorna masa, ki jo lahko zdrobimo in je brez vonja ter okusa. Arabin je v vodi zelo dobro topen, v etanolu se ne topi, vodne raztopine postanejo pri daljši izpostavljenosti zraku kisle, vendar ne poteče alkoholno vrenje. Ob dodatku majhne količine dušikove kisline ne pride do sprememb, če dodamo 3,5 delov te kisline začne nastajati mucinska kislina, ob še večjih količinah pa oksalna kislina. V primeru nenehnega dovajanja klora v razredčeno raztopino arabina, nastaja kosmičasta oborina, ki je sestavljena iz klora, dušika ter arabina, tekočina nad oborino pa vsebuje klorovodikovo kislino. Žveplove kislino jo spremeni v sladkorno snov, ki ima kiselkast okus in ne fermentira.

Arabski gumi vsebuje poleg arabina klorofil, voskaste snovi, sledi dušikove spojine ter nekaj soli. Raztopina gumija se ob dodatku klora brez večjih sprememb razbarva, vendar moramo nastalo klorovodikovo kislino odstraniti s segrevanjem.

Arabin je tudi sestavni del sluzi lanenega semena, ki razen tega vsebuje še dušikovo spojino ter snov, zaradi katere je seme v vodi netopno. V primeru, da sluz zgostimo v vodni kopeli, nastane rdečkasta lomljiva snov, ki ima značilen vonj, med zobmi škrti, v stiku z vodo sprošča arabin (poleg dušikove spojine ter raznih soli), netopni del pa ostane v semenu.

Bazorin pridobivamo iz bazora gumija z dodatkom hladne vode. Voda veže gumijast del, bazorin pa ostane. Ko ga posušimo, dobimo brezbarven, trden, delno prozoren bazorin, ki je brez vonja in okusa, v vodi se ne topi, ampak nabreka in se ne topi v etanolu. Prav tako ni sposoben fermentirati in se ob dodatku žveplove kisline pretvori v sladkorno snov, ki se ne pretvarja z alkoholnim vrenjem.

Tragakant je sestavljen iz bazorina, arabina, škroba ter 2,5 % negorljivih snovi. Ob dodatku vode se izloča arabin. V primeru, da ostanek, ki vsebuje bazorin ter škrob, damo v sito, za nekaj časa izpostavimo vodni pari in nato dobro pregnetemo, dobimo snov, ki je po sušenju luskasta, umazano bele barve, lomljiva, brez vonja in okusa, na zraku obstojna, netopna v hladni in vroči vodi, vendar v njej nabreka.

Cerazin je v mrzli vodi netopen, in je sestavni del češnjevega, slivovega, breskovega, mandljevega ter mareličnega gumija, ki razen tega vsebujejo še arabin, vodo ter negorljive snovi. Pri obdelavi zgoraj omenjenih vrst gumijev z vodo, ostane cerazin, ki je podoben bazorinu, vendar se razlikuje po tem, da se ob daljšem vrenju skupaj z vodo pretvori v arabin ter, da skupaj z dušikovo kislino daje več sluzne kisline. Drugače je prav tako brezbarven, trden, prozoren, brez vonja ter okusa, v hladni vodi nekoliko nabreklijiv, v vreli vodi topen.

Vosek

Carl Ettling (Annalen der Pharm. 2. str. 253) je preučeval vosek ter ostale produkte, ki nastanejo po suhi destilaciji. Rezultat slednje je bil nastanek kisle vode, t. i. voskovega masla in tekočega, rumeno obarvanega olja, ki se na hladnem loči na tekoče olje ter snov iz majhnih lističev in ju med seboj lahko ločimo s filtracijo ter stiskanjem z pivnikom.

Ob večurnem kuhanju voskovega masla z enakim delom kalijevega hidroksida ter vode (ki jo moramo sproti dodajati), pride do ločitve na dve različni snovi in sicer se ena snov veže

z vodno raztopino kalijevega hidroksida in tvori prozorno, rjavkasto, v hladnem sluzasto milo, druga snov pa plava na površini v obliki belega prozornega olja, ki se na hladnem strdi v belo kristalinično trdno maso. Ob spiranju slednje z mrzlo vodo tako dolgo, da odstranimo sledi kalija in nato raztapljanju v 90 % etanolu s pomočjo segrevanja, se začnejo ob počasnem ohlajanju izločati bleščeče beli kristalinični lističi in iglice. V primeru, da te delce zberemo, speremo ter raztalimo, se po ohlajanju strdijo v trdno snov s kristalinično strukturo. Pri natančnem opazovanju se je snov izkazala kot identična s parafinom, ki ga je odkril dr. Reichenbach (Pharm. Chemie S. 1270) in predstavlja končni produkt destilacije voska.

Del voskovega masla, ki je vezan s kalijem, izločimo z dodatkom razredčene žveplove kisline, ponovno umilimo, ločimo s klorovodikovo kislino in očistimo z raztapljanjem v etanolu. Tako dobimo margarinsko kislino (danes pod tem imenom poznamo heptadekanojsko kislino, op. p), ki v nečistem stanju vsebuje nekaj voskovega olja ter hlapno maščobno kislino; obe sta kasneje v tekočini, ki jo odlijemo od margarinske kisline. Olje, ki nastaja pri destilaciji voska, vsebuje parafin, margarinsko kislino ter empirevmatsko olje. V primeru, da ga digeriramo s suhim kalijevim hidroksidom pri zmerni temperaturi, nato nastalo rjavo snov odlijemo, za odstranitev prisotne vode dodamo raztaljen kalcijev klorid ter s končno destilacijo prečistimo, da nastane blede rumeno, bistro, prozorno olje, z močnim, pekočim, začimbnim, a ne več empirevmatskim vonjem, ki izhlapi brez vsakršnega ostanka in se pod vplivom dodatka žveplove kisline ali plinastega vodikovega klorida spremeni.

V tem zvezku ni več prostora, da bi opisal različne vrste etrov, delovanje žveplove kisline na etanol ter kisline, ki nastane kot produkt te reakcije, zato bodo navedeni v naslednjih izdajah, tukaj pa je v nadaljevanju omenjeno le najpomembnejše iz kemije živalskih snovi ter produkti suhe destilacije organski snovi.

Mravljica kislina

Ta kislina je produkt različnih kemijskih reakcij²³, zato je v novejših časih postala pomembna ne samo v kemiji, temveč tudi v medicini ter farmaciji, pri čemer je profesor Döbereiner (Annalen der Pharm. 3. str. 141) dal pobudo za nov način pridobivanja te

²³ Kislina najlažje nastane ob stiku vodikovega cianida s klorovodikovo kislino, pri čemer pustimo tako dolgo stati, dokler vonj ne izgine. Nato raztopino kalijevega cianida kuhamo z vodo.

snovi, in sicer na naslednji način. En del belega sladkorja raztopimo v dveh delih vode ter dodamo 2,5-3 dele fino uprašenega, črnega manganovega oksida. Zmes prenesemo v dovolj veliko bučo, segrejemo na temperaturo 48°R ter med stalnim mešanjem zelo previdno dodamo tri dele žveplove kisline, ki jo prej razredčimo z enakim delom vode. 2/3 kisle raztopine dodamo šele po delovanju prvega dela, da ne pride do burne reakcije, penjenja ali razvoja plina, nato namestimo nastavek za destilacijo ter pritrdimo predložko, ki jo dobro ohladimo za kondenzacijo tudi tistih hlapov, ki prehajajo sami od sebe. Destilacijo izvedemo skoraj do osušitve vsebine v erlenmajerici. Dobljeni destilat vsebuje vodno raztopino mravljične kisline, raztopljeno eterično snov, ki jo odstranimo z nevtralizacijo s kalcijevim karbonatom, tekočino izparimo v retorti do kristalizacijske točke. V predložko preide eterična snov, ki jo ločimo od vode tako, da primešamo uprašen kalcijev klorid do nasičenja, pri tem se izloči olje, ki ga na koncu očistimo z destilacijo. To olje je dr. Döbereiner opisal kot zdravilo pri ohromelosti.

V primeru, da tega olja ne želimo izolirati, lahko kislo tekočino nevtraliziramo z natrijevim karbonatom, bazo pa previdno izparimo do suhosti v porcelanasti posodici. Nastali natrijev formiat uporabimo za pridobivanje koncentrirane mravljične kisline tako, da 7 delov uprašene soli zmešamo z 10 deli žveplove kisline, ki smo jo prej razredčili s 4 deli vode. Vse skupaj destiliramo, po potrebi destilat²⁴ prečistimo z nekaj barita (barijev sulfat, op. p.), in tako dobimo koncentrirano mravljično kislino.

Profesor Döbereiner predlaga kot zdravilo tudi mravljično-eterični špirit (Spiritus formicico-aethereus), ki ga najlažje pridobimo tako, da 7 delov natrijevega formiata destiliramo z 10 deli žveplove kisline ter 15 deli visoko prečiščenega etanola preko magnezija (bazičnega magnezijevega karbonata, op. p.).

Mravljična kislina ima nenavadno lastnost, in sicer pri segrevanju s koncentrirano žveplovo kislino razpade na ogljikov oksid ter vodo. Posledično, tako kot natrijev formiat, razgrajuje kovinske soli, okside kovin pa reducira. Tako platina, zlato in srebro v prisotnosti omenjene soli izpadejo iz svojih raztopin, medtem ko nežlahtne kovine ostanejo raztopljene. Platina se izobori kot zelo vnetljiva črna platina.

²⁴ Glede na novejša poskuse vsebuje destilat tudi očetno kislino. Znebimo se je lahko tako, da kislo tekočino nevtraliziramo s svinčevim karbonatom. Oborina, ki nastaja, vsebuje svinčev formiat, ki ga lahko razgradimo z ustrežno količino žveplove kisline razredčene z vodo.

Raztopina živosrebrovega nitrata prav tako razpade ob stiku s soljo, iz raztopine sublimata (živosrebrovega(II) klorida, op. p.) se izloči kalomel (živosrebrov(I) klorid, op. p.) v obliki finega praška.

Soli, ki nastajajo iz mravljične kisline z oksidi nežlahtnih kovin, se razgradijo z žarjenjem brez dotoka zraka, ostanek predstavlja čista kovina. Profesor Buchner je to lastnost uporabil za sintezo homogenega, popolnoma čistega železa, ki lahko v celoti nadomesti železov prašek.

RAZGRADNI PRODUKTI DESTILACIJE ORGANSKIH SNOVI

Kemiki so v prejšnjem stoletju naredili nešteto poskusov iz produktov suhe destilacije organskih snovi, še posebno rastlin, z razlogom, da ugotovijo posebne lastnosti, delovanje ter sestavo, vendar so prišli do zaključka, da se na ta način ne da sklepati o lastnostih, saj so si produkti tega procesa podobni po svojem videzu, razlikujejo se večinoma (glede na to ali snovi, ki jih uporabimo pri reakciji vsebujejo dušik oz. ne) glede na prisotnost amoniaka ali očetne kisline, ter glede na agregatno stanje (v empirevmatski-oljni obliki, tekoči, trdni ali v obliki plina). Zato so vse do danes ostale sestavine teh produktov neznane, z izjemo Dippelschenovega olja in empirevmatskega očetnega cveta. Otto Unverdorben se je potrudil in dokazal nekaj posameznih sestavin v empirevmatskem olju, v zvezi s katerim so prišli tudi do novih pomembnih odkritij. Dr. Reichenbach iz Blanskega iz Moravske je napravil študijo o produktih suhe destilacije organskih snovi, popravil je nekatera stara spoznanja, tudi Unverdorbenova in nas tako obogatil z novim znanjem. Kemija se lahko zahvali dr. Reichenbachu tudi za odkritje, v tehničnem ter medicinskem pogledu, pomembnih snovi, ki jih bomo omenili ter opisali sproti, predvsem bi pa izpostavil odkritje t.i. kreozota, saj se ta snov že dlje časa uporablja kot zdravilo v različnih primerih, vendar se njegovi uporabi poskušajo izogniti, saj ima celo v zelo razredčeni obliki prodoren, dolgotrajen vonj, ki zna biti v bolnišnicah precej neprijeten.

Omenjeni kreozot, način pridobivanja, njegove lastnosti ter kemijsko obnašanje so bili med drugim del predavanja fizikalno-kemijske sekcije združenja naravoslovcev in zdravnikov na Dunaju, ki je bilo izdano v novo natisnjeni izdaji poročila, omenjen je tudi v tem ter drugih kemijsko-farmacevtskih časopisih.

Kreozot lahko pridobivamo iz lesnega kisa in katrana, še posebno iz bukovega lesa ter iz drugih produktov suhe destilacije maščobnih in oljnih snovi. Lesni kis vsebuje najmanj

kreozota, vendar se ga iz tega najlažje izolira v čisti obliki, medtem ko ga je največ v katranu, vendar ga težko ločimo od parafina ter od snovi, imenovane eupion. Pridobivanje zgoraj omenjene snovi je ne samo težko, dolgotrajno in zahteva veliko pozornosti, temveč tudi zaradi neprijetnega vonja, ki ga imajo različne sestavine katrana, delo v običajnem laboratoriju ni priporočljivo. Severno nemško združenje farmacevtov je za ugotovitev lažjega ter manj zamudnega načina pridobivanja razpisalo nagrado Hagen – Bucholzschenevega sklada za leto 1834 in za pričakovati je, da zadana naloga ne bo ostala brez vidnih rezultatov, še posebej, ker se lahko uporabi nekaj namigov, ki jih je že podal odkritelj.

Kar se tiče pridobivanja kreozota iz lesnega kisa, bi ga na kratko opisal takole: Sveži lesni kis segrejemo na približno 65°R in med stalnim stresanjem dodajamo preperelo Glauberjevo sol tako dolgo, da se še raztopi. Nato pustimo stati, pri čemer pride do ločitve olja in v primeru, da je reakcija uspela, je pod njim brezbarvna tekočina, pod pogojem, da lesnega kisa nismo pripravili v kovinskih posodah. Iz površine odvzamemo olje s pomočjo žlice, saj drugače slednje potone in se veže z Glauberjevo soljo, kar pa se zgodi le, če pride do pomanjkanja toplote ter do posledične kristalizacije soli. Nato pustimo nekaj časa stati, da se tekočina povsem loči ter da se sol posede. Olje ponovno odvzamemo, ga segrejemo in mu med stresanjem dodajamo kalijev karbonat tako dolgo, dokler se zmes peni. Vse skupaj pustimo spet stati, da zgoščeno olje upade in ga nato skupaj z vodo destiliramo, pri tem pa moremo biti zelo previdni, da zmes ne vre v sunkih ter da na stenah retorte nič ne poogleni. Po destilaciji nastalo bistro, blede rumeno olje, ki na zraku hitro spremeni barvo v rjavo, stresamo nekaj minut z razredčeno fosforjevo kislino, pustimo, da se zbistri in jo ločimo od kisle tekočine, ponovno stresamo s fosforjevo kislino in na koncu s čisto vodo, da odstranimo kislino. Sledi previdna destilacija z enakim delom vodne raztopine fosforjeve kisline, pri čemer na vsake toliko časa vodo, ki prehaja, spustimo nazaj v retorto. Tako ločeno, brezbarvno olje raztopimo v kalijevem hidroksidu s spec. težo 1,120, odstranimo na površini plavajoč evpion ter postopoma segrejemo bazo v nizki posodi vse do vrenja, pri čemer se kisik veže z neznano, prisotno snovjo, ki tako porjavi. Za odstranitev te snovi bazo nevtraliziramo z žveplovo kislino, olje, ki se izloči, posnamemo. Med destilacijo to preide v brezbarvno obliko, ostane pa rjava, smolasta snov, katere pooglenitev lahko preprečimo. Ta postopek (od raztapljanja v kalijevem hidroksidu dalje) moramo ponavljati tako dolgo, da olje na zraku ne porjavi več, ampak ima le rdeč odtenek. Nato mu v presežku dodamo bolj koncentriran kalijev hidroksid in vse skupaj destiliramo,

da dobimo na zraku obstojno olje, ki ga znova destiliramo, pri čemer pride najprej do izločanja prisotne vode, in se pojavlja vrenje v sunkih ki po nekem času preneha. Nato moramo za destilacijo še močnejše segrevati, pri tem moramo paziti, da ne pride do osmoditve. Destilacija je končana, ko kreozot ni več brezbarven.

Za pridobivanje kreozota iz katrana, moramo le-tega destilirati, da odstranimo empirevmatsko olje. Iz katrana je za sintezo uporaben le del, ki v vodi potone, saj je plavajoči del sestavljen večji del iz evpiona. Olju, nastalemu po destilaciji, dodamo kalijev karbonat, vodno raztopino fosforjeve kisline ... Postopamo enako, kot je opisano zgoraj, vendar nikoli ne izvedemo destilacije do konca – do suhega, saj v tem primeru ne dobimo čiste snovi.

Kreozot tvori brezbarvno, prozorno, oljno tekočino, ki močno lomi svetlobo in ima zelo neprijeten vonj, ki je v majhnih količinah podoben bobrovini, drugače prekajenemu mesu in ima zelo pekoč, jedek okus. V koncentrirani obliki deluje kot strup, nanesen neposredno na kožo povzroči odmiranje celic ter posledično luščenje, pri nepazljivi uporabi lahko pride tudi do poškodb jezika ter neba. Med drugim je na otip masten in ima spec. težo 1,037, na papirju pusti oljnat madež, ki po nekaj urah izgine, saj na zraku izhlapi. Z vodo tvori dve vrsti spojin, in sicer se ena obnaša kot raztopina kreozota v vodi, pri čemer 100 delov slednje veže 1,25 delov prvega, druga kot raztopina vode v kreozotu, kjer je 100 delov slednjega vezanih z 10 deli vode. 100 delov vrele vode veže 4,5 delov omenjene snovi, pri ohlajanju se izloči del, ki je netopen v hladni vodi. Z etanolom, dietiletrom, maščobnimi in eteričnimi olji se lahko meša v poljubnem razmerju, vendar ga je od teh snovi težko ločiti. Iz etanolne raztopine izloči voda večji del kreozota, je dober izolator električnega toka, na svetlobi ne pride do sprememb, pri temperaturi -21°R je v tekočem stanju, pri $+261^{\circ}\text{R}$ zavre in se lahko predestilira. Pri nekoliko višjih temperaturah delno razpade, pri čemer porjavi ter zogljeni. Sam po sebi ni vnetljiv (razen če ga zelo segrejemo), preko stenja gori z močnim, sajastim plamenom. Če ga segrejemo na platinasti žlici vse do izparevanja, se močno vname in zgori brez vidnega ostanka. Kisle in bazične raztopine ga vežejo v večji meri kot voda, pri čemer ga ne nevtralizirajo. Kreozot ima na splošno posebno obnašanje v kemijskih reakcijah, v nekaterih primerih se lahko raztaplja ali veže, v spet drugih primerih tvori posebne spojine, ki so na posameznih mestih zgoraj natančno opisane, vse še enkrat navesti pa bi bilo zaradi velikega obsega, nesmiselno. Omeniti velja le še to, da je odgovoren za protignilobno delovanje določenih frakcij lesnega kisa. Dr. Reichenbach verjame tudi to, da se dim za svojo lastnost, da ščiti meso

pred gnitjem, lahko zahvali kreozotu*, posledično ima meso, položeno za kratek čas v kreozotovo vodo, videz podoben prekajenemu mesu. Glede na dokaze se meso razlikuje le po vonju, ki spominja na prodorni vonj bobrovine. V tem smislu se je izkazal kot učinkovit pri karioznih ter drugih boleznih raztopljen v vodi (zelo redko kot sama snov ali raztopljen v etanolu). Kreozotovo vodo (Aqua Kreosoti) dobimo tako, da 12 granov kreozota prenesemo v (stekleno!) steklenico, dodamo 2 unči destilirane vode ter med stalnim mešanjem poskušamo raztopiti vso snov. Tekočino odlijemo od morebitnega neraztopljenega kreozota in vodo hranimo v tesno zaprtih posodah.

Kreozotova voda je brezbarvna tekočina, ki ima samo do neke mere vonj raztopljene snovi in pekoč okus, ki se kasneje spremeni v sladkega. Ima tudi veliko posebnih lastnosti, izpostaviti velja strjevanje krvi, katero ji je skupno s t.i. Aqua Binelli, po besedah dr. Reichenbacha je celo boljše rane spirati s kreozotovo vodo ali narediti njene obloge.

Omenjeno binelijevo vodo (Aqua balsamica arteriale) je pripravil dr. Fedele Binelli iz Turina, ki jo je prodajal kot skrivnostno sredstvo, po njegovi smrti so jo tisti, ki jim je zaupal skrivnost nastanka vode, izdelali ter poslali na različne strani.

Večje število sanitetnih komisij ter bolnišnic je preizkusilo učinkovitost omenjenega skrivnostnega sredstva. Ugotovili so, da deluje predvsem pri hemoptizi, hematuriji, pri nekaterih pljučnih obolenjih, vendar pa, kot je bilo za pričakovati, ni izpolnil pričakovanj glede svojega najbolj znanega delovanja, ki ga je pridobil z govoricami, saj pri večjih krvavitvah arterij, tako kot tudi druga sredstva, ni učinkovit.

Ta značilnost binelijeve vode je sprožila tudi raziskovanje kemikov, ki so poskušali odkriti podrobnejšo sestavo. Zaman so iskali kovinske sestavine, soli ali katerokoli aktivno spojino. Edino, kar zaznamuje tekočino je vonj podoben Dippelschenovemu olju ter zelo nizka vsebnost amoniaka. Šele po odkritju kreozota²⁵ in njegovih zdravilnih lastnosti so spoznali, da binelijeve vode vsebuje omenjeno spojino, prav tako pa so ugotovili, da je vodo v resnici naredil berlinski farmacevt Reusch tako, da je zmešal lesni kis s presežnim kalcijevim karbonatom, nato je s previdno ter neprestano destilacijo dobil tekočino, ki je bila po delovanju enaka bineljevi vodi, zato v primerih, ko je smiselno uporabiti bineljevo vodo, lahko le-to zamenjamo z razredčeno kreozotovo vodo.

* Ime je izpeljano iz κρεαζ (meso) in σωτω (ohranim).

²⁵ Prof. Schweigger – Seidel je (Jahrbuch für Chemie und Physik 48. str. 117) skozi podobne poskuse, ki so temeljili na reakcijah, dokazal, da omenjena voda res vsebuje kreozot.

Za konec²⁶ naj še omenim dr. Reichenbachove metode za testiranje čistosti kreozota – ta se mora v koncentriranem kalijevem hidroksidu popolnoma raztopiti ter ob dodatku vode ne sme postati moten – to bi pomenilo prisotnost evpiona. Raztopina ne sme porjaveti med stalnim mešanjem v stiku z zrakom, le pri uporabi močne baze lahko pordi, v nasprotnem primeru vsebuje lahko oksidabilno snov, prav tako primeru, da nasičeni kreozotovi vodi dodamo kapljico železovega(II) sulfata nastane oborina črne namesto rdečkaste barve. Če ob dodatku svinčevega(II) acetata začne nastajati umazana, bela, oborina to pomeni prisotnost amoniaka, prav tako voda ne sme reagirati kot kislina, saj je v tem primeru prisotna očetna kislina. Ob segrevanju kreozota v stekleni cevi na 80°R in več, ne smejo izhajati vodne pare, če ga nakapljamo v etanol, ki vsebuje barij ne sme nastajati oborina, ker bi to bil dokaz vsebnosti pikamarja, če se zmes obarva modro pa to nakazuje prisotnost pitakala (pikamar in pitakal sta dva stranska produkta kreosota pri pooglenevanju) ter končno kreozotova voda ne sme povzročati bruhanja – v tem primeru je prisotna za zdaj še neznana snov.

²⁶ Posode in aparati, ki so namenjeni pridobivanju kreozota, ne smemo uporabiti v druge namene, zaradi zelo trdovratnega vonja, ki se ga navzamejo.