ResearchGate

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: https://www.researchgate.net/publication/326428570

Causticum: Neue Wege zu einer alten Wahrheit

Article *in* Allgemeine Homöopathische Zeitung · July 2018

DOI: 10.1055/a-0628-5781

CITATIONS
0

READS
669

2 authors:

Karl-Heinz Jansen
SYKAM Chromatography
15 PUBLICATIONS **203** CITATIONS
SEE PROFILE

Thomas Quak
jaqu - Institut für homöopathische und naturmedizinische Forschung
32 PUBLICATIONS **12** CITATIONS
SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:

Allgemeine homöopathische Zeitschrift 2016 View project

Carbohydrate detection View project

All content following this page was uploaded by Thomas Quak on 24 July 2018.

The user has requested enhancement of the downloaded file.

Causticum: Neue Wege zu einer alten Wahrheit

Karl Heinz Jansen, Dirk Thomas Quak

ZUSAMMENFASSUNG

Das von Hahnemann beschriebene Arzneibild von Causticum ist, aufgrund der Vermischung der Symptome der „Tinctura acris sine kali“ mit denen des später in den chronischen Krankheiten beschriebenen Causticum-Destillats, bis heute mit Unsicherheiten belegt. Aber auch die Substanzen, die bei Hahnemanns Causticum-Synthesen entstanden, sind chemisch nicht eindeutig definiert. Wir wiederholten deshalb mehrfach in einem modernen Forschungslabor Hahnemanns Herstellungsprozedur von Causticum unter verschiedenen Bedingungen und analysierten die Destillationen mit aufwendigen chemischen Untersuchungen, deren Ergebnisse wesentliche und neue Aspekte in die Diskussion bringen.

Schlüsselwörter

Causticum, Hydras caustici, Silikate, Ammoniumsilikate, Spurenanalytik.

SUMMARY

The homeopathic materia medica of causticum described by Hahnemann is, due to the mixing of the symptoms of “Tinctura acris sine kali” with those of the causticum distillate later described in chronic diseases, still uncertain today. However, the substances produced by Hahnemann’s causticum syntheses are also not clearly defined chemically. We therefore repeated Hahnemann’s production procedure of causticum several times in a modern research laboratory under various conditions and analyzed the distillations with elaborate chemical investigations, the results of which bring essential and new aspects into discussion.

Keywords

Causticum, hydras caustici, silicates, ammonium silicates, trace analysis.

Herstellungsvorschrift „Causticum“ von Samuel Hahnemann (Fettdruck durch Autoren):

> *„Man nimmt ein Stück **frisch gebrannten Kalk** von etwa zwei Pfund, taucht dieses Stück in ein Gefäss voll **destillirten Wassers, eine Minute lang**, legt es dann in einen trocknen Napf, wo es bald, unter Entwicklung vieler Hitze und dem eignen Geruche, Kalk-Dunst genannt, in Pulver zerfällt. Von diesem feinen Pulver nimmt man zwei Unzen, mischt damit in der (erwärmten) porcellänenen Reibeschale eine Auflösung von zwei Unzen bis zum Glühen erhitztem und **geschmolzenem**, dann, wieder erkühlt, gepülvertem, **doppelsaurem schwefelsaurem Kali** (bisulphas kalicus) in zwei Unzen siedend **heissem Wasser**, trägt diess dickliche Magma in einen kleinen **gläsernen Kolben**, klebt **mit nasser Blase** den Helm auf, und an die Röhre des letztern die halb in Wasser liegende Vorlage, und destillirt unter allmähliger Annäherung eines Kohlenfeuers von unten, das ist, bei gehörig starker Hitze, alle Flüssigkeit bis zur Trockenheit ab. Dieses etwas über anderthalb Unzen betragende Destillat, von Wasser-Helle, enthält in konzentrirter Gestalt jene erwähnte Substanz, das Causticum, riecht wie Aetz-Kali-Lauge und schmeckt hinten auf der Zunge schrumpfend und ungemein brennend im Halse, gefriert nur bei tiefern Kälte-Graden als das Wasser und befördert sehr die Fäulniss hinein gelegter thierischer Substanzen; auf Zusatz von salzsaurem Baryt lässt er keine Spur Schwefelsäure, und auf Zusatz von Oxal-Ammonium, keine Spur von Kalkerde wahrnehmen.“ [7]*

Hintergrund

Pierre Schmidt und Jost Künzli von Fimmelsberg empfahlen mündlich eine lokale Anwendung von Causticum in flüssiger Form bei einfachen Formen von Verbrennungen. Unsere Idee, eine Salbe, ein Gel oder ein Spray mit potenziertem Causticum zur äußeren Applikation zu entwickeln, machte es unter anderem erforderlich, ein eigenes Causticum herzustellen, um die Anforderungen an einen sterilen Gesamtproduktionsprozess zu gewährleisten. Nach eingehender Literaturrecherche stellte sich uns, wie auch anderen Experimentatoren zuvor, die Frage: Was ist eigentlich *Causticum*?

Exkurs in die Chemie der Hahnemann-Zeit

Das „kaustische Prinzip“ im Verständnis Hahnemanns

Bei der Herstellung von *Causticum* war Hahnemann, wie viele andere Chemiker und Alchemisten seiner Zeit, auf der Suche nach dem „kaustischen Prinzip“ alkalischer (basischer) Substanzen [12].

> *„… die kaustischen Laugensalze …, was nun ihre Zusammensetzung bildet, giebt ihnen auch die ätzende Eigenschaft und verdient den Namen Aetzstoff oder Causticum.“ [6]*

Es bestand die Vorstellung, dass die Wirkungen von Laugen auf Materialien und lebende Organismen (ätzend, brennend, reizend, beißend, gerbend, auflösend, etc.) ihre Ursache in einer speziellen *kaustischen Substanz* hätten, die es zu finden galt.

> *„Was das caustische Prinzip ist, das im lebenden Kalk und in den ätzenden Alkalien zu finden ist, ist noch nicht klar; daß es aber existiert, und daß es nicht von einer alkalischen Basis abhängt, das wird aufgrund der starken Arzneiwirkungen der (in Essigsäure gesättigten) Ätzstofftinktur klar" (aus: Hahnemann: „Fragmenta", Anmerkung zu Acris Tinctura [4])*

Die komponierte Materie

Hahnemann war der Meinung, dass man in der Chemie nie mit absoluten Reinstoffen arbeitet. Für ihn war alle Materie „komponiert" und daher komplex zusammengesetzt. Es ist daher nachvollziehbar, dass für ihn eine noch unbekannte Substanz für das „Kaustische" verantwortlich zu sein schien:

> *„Alle von unseren Sinnen wahrnehmbare Materie ist, so einfach sie scheint, doch stets komponirt, so wie auch jede Zersetzung durch eine neue, andere Zusammensetzung bedingt ist. So sind auch die kaustischen Laugensalze keine unkomponirten Substanzen, so wenig als der frisch gebrannte (und gelöschte) Kalk einfache Kalkerde ist." [6]*

Diese komponierte Materie stellte man sich zu Hahnemanns Zeiten überwiegend noch als zusammengesetzte Teilchen vor, deren „Bindungs-, Wirk- und Klebstoffe" man sich ebenfalls materiell vorstellte. Es existierte weder eine Vorstellung von geladenen Atomkernen und Elektronen, die das Prinzip der chemischen Bindung über deren Anziehungskräfte erklärt, noch von der Molekülstruktur des Wassers oder anderer Verbindungen.

Prinzipien der modernen Säure-Basen-Chemie

Heute verstehen wir unter einer basischen Substanz nach Brønsted und Lowry einen Stoff, der in der Lage ist, H^+-Ionen aufzunehmen, also einen Protonenakzeptor. In wässriger Umgebung ist dies das Hydroxidion OH^-. Das zugehörige Kation nennen wir Basenrest.

Zur Zeit Hahnemanns waren die Grundlagen der Säure-Basen-Chemie noch nicht aufgeklärt. Das Hydroxidion OH^- als Protonenakzeptor (Base) und das Hydroniumion H_3O^+ als Protonendonator (Säure) wurden 1887 (also 44 Jahre nach dem Tod von Hahnemann 1843) erstmalig von Svante Arrhenius postuliert und 1923 von Johannes Nikolaus Brønsted als Modell ausformuliert.

Die moderne Chemie erklärt das Bindungsverhalten von Atomen und ihren Elektronen über die unterschiedliche Elektronegativität, also die Fähigkeit von Atomen, innerhalb einer chemischen Bindung Elektronen unterschiedlich stark anzuziehen. Das Dipolmoment im Wasser mit seiner sauerstoffseitigen negativen und wasserstoffseitigen positiven Partialladung ist bei Zugabe einer Base der Vermittler der „kaustischen Eigenschaft". Durch Protolyse entsteht dabei das Hydroxidion OH^- (das „kaustische Wirkprinzip" des Basischen).

Säuren und Basen in der „alten" Chemie

Unter der „alkalischen Basis", den sogenannten „Basen", verstand man zur Zeit Hahnemanns basisch reagierende Substanzen, aus denen sich unter Zugabe von Wasser Laugen herstellen ließen. Aus der Alchemie, der historischen Vorläuferin der Chemie, waren als Basen z. B. verschiedene Formen von Kalk bekannt:

- Kalkstein: Kalziumkarbonat ($CaCO_3$),
- gebrannter Kalk: Kalziumoxid (CaO) und
- gelöschter Kalk: Kalziumhydroxid ($Ca(OH)_2$),

aber auch Natron ($NaHCO_3$), Soda (Na_2CO_3), Pottasche (K_2CO_3 = kohlensaures Kalium) und Ammoniak (NH_3).

Die chemische Zusammensetzung dieser Substanzen war damals noch nicht aufgeklärt und auch chemische Summenformeln, wie hier angegeben, waren noch nicht bekannt. Das Periodensystem der Elemente wurde erst 1869 aufgestellt.

> *„... gebrannter Kalk (hat) ... eine andere Substanz in seine Zusammensetzung aufgenommen, welche, ungekannt von der Chemie, ihm seine ätzende Beschaffenheit ertheilt, sowie seine Auflösbarkeit in Wasser zu Kalkwasser. Diese Substanz, obgleich selbst nicht Säure, verleiht ihm die kaustische Kraft, ..." (aus Hahnemann: „Die chronischen Krankheiten: Causticum", 1828 [5]).*

Der Begriff „basisch" wurde im beginnenden 19. Jahrhundert nahezu nicht verwendet. Man sprach stattdessen von Stoffen mit kaustischen Eigenschaften. Im englischen Sprachgebrauch heißt Kaliumhydroxid auch heute noch „caustic potash". Diese Eigenschaften wurden dem „Element Feuer" (von altgriechisch καυστός kaustos „verbrannt") zugewiesen, weil dies der haptischen und sensorischen Erfahrung mit diesen Stoffen entsprach. Chemie wurde damals mehr erlebt, gefühlt, gerochen und geschmeckt als über abstrakte Formeln verstanden, wie wir das heute meist tun.

Die beträchtliche Hitzeentwicklung (exotherme Reaktion) beim Löschen von Kalziumoxid mit Wasser unter Entstehung von Kalziumhydroxid wurde in diesem Sinne als Teil des kaustischen Prinzips verstanden, ebenso wie die ätzenden und brennenden Eigenschaften bei der Interaktion mit Haut und Schleimhäuten, die man sich als eine Art „feuriges Wirkprinzip" vorstellte, weil Feuer auch die Eigenschaft hat zu „brennen".

Herstellung von Laugen im 18. Jahrhundert

Durch die Reaktion von ungelöschtem Kalk (Kalziumoxid) mit Sodalösung (Natriumbikarbonat) oder mit Pottasche (Kaliumkarbonat) konnte man schon früh die sogenannten „Ätzalkalien“, das Ätznatron (NaOH) und das Ätzkali (Kalilauge, KOH), herstellen. Diese Kaustifizierung („Ätzendmachung“) von Soda und Pottasche war für die Produktion von Seife wesentliche Voraussetzung. Diese Verfahren waren allgemein bekannt und wurden bereits semi-industriell genutzt. Aus seinen Schriften (z. B. Apothekerlexikon von 1793 [3]) kann man entnehmen, dass Hahnemann ein erfahrener Chemiker, Experimentator und Arzt war, der sich auf dem aktuellen Wissensstand seiner Zeit befand.

Die Übertragung des „Kaustischen“ auf Wasser

„Causticum sine Kali“ bedeutet für Hahnemann „von Kalium abgetrennter Ätzstoff“, den er sich als abtrennbare, stoffliche Substanz vorstellt, die er Causticum nennt:

> *„Ich möchte wissen, wie man so noch jenem merkwürdigen, auch für die Arzeneykunst viel versprechenden Stoffe, welcher als constituirender Bestandtheil der Aetzbasen ihnen die ätzende Eigenschaft verleiht, und in dieser Zusammensetzung eine so groſse Verwandschaft zum Oxygen besitzt, daſs er schnell mit diesem sich in Kreidegas verwandelt, was die Basen (gewissermaſsen neutralisirt und) mild macht, unter Abhaltung der atmosphärischen Luft von den Aetzbasen hingegen durch Zusatz einer vollkommen feuchten Säure von den Basen getrennt wird und dann durch Destillation, in Verbindung mit Wasser als Hydras caustici dargestellt werden kann, mit besonderem Geschmacke und groſsen Arzneykräften begabt - ich möchte wissen, sage ich -wie man diesem wesentlichen Stoffe das Bürgerrecht im Reiche der Chemie noch fernerhin versagen kann.“ [6]*

Wir interpretieren deshalb Hahnemanns Herstellungsprozedur von *Causticum* als den Versuch, das von ihm postulierte und (wie er schreibt) „von der Chemie nicht gekannte“ kaustische (basische) Prinzip (also aus heutiger Sicht die Eigenschaft des Hydroxidions OH^-) vom gebrannten und gelöschten Kalk (= Kalziumhydroxid, $Ca(OH)_2$) chemisch „abzulösen“ und über Destillation auf Wasser zu übertragen.

Die Saturierung der Basen zur Freisetzung von Causticum

Dass Hahnemann tatsächlich die Idee hatte, die alkalische Eigenschaft als Wirkprinzip durch Destillation übertragen zu können, sieht man an dem oben bereits zitierten Artikel im Journal für Chemie und Physik 1829, in dem er seine *Causticum*-Vorstellung ausführlich verteidigt:

> *„Werden die kaustischen Basen mit einer flüssigen Säure gesättiget, so geht der Aetzstoff an das Wasser der Mischung zu einem Hydras caustici, und wird dann jene Verbindung der kaustischen Base mit der nicht überschüssigen Säure, aus dem Sandbade bis zur Trockenheit destillirt, so gehet dies neue Compositum (Hydras caustici) dem Ansehn nach als reines Wasser über, und war des Wassers wenig und so die Verbindung des Aetzstoffes mit Wasser koncentrirt, so ist der Geschmack erst kühlend auf der Zunge, dann schrumpfend, endlich brennend im Gaumen auf Art des Mezereums ...“ [6]*

Hahnemanns Gedanke war es, das kaustische Prinzip durch Destillation von der mit einer „flüssigen Säure“ (Kaliumsulfat in Lösung) saturierten „Base“ (gelöschter Kalk) als stoffliches Element abzuscheiden. Dieser Gedanke ist es, der ihn zu dem scheinbar umständlichen Herstellungsprozess von Kalilauge bei seiner *Causticum*-Destillation veranlasst, obwohl ihm die übliche Herstellung von „Ätzkali“ (Kalilauge) aus gebranntem Kalk (Kalziumoxid) und Pottasche (Kaliumkarbonat) geläufig war.

Die Idee des „Hydras causticum“

Hahnemanns Idee eines „Hydras causticum“ (kaustisch reagierendes Wasser), in dem das Wasser der Träger der „ätzenden“ Eigenschaften ist, ist nicht so weit von der Erkenntnis der Wasserprotolyse entfernt, insbesondere wenn man sieht, wie klar Hahnemann sich bereits zur Entstehung und der Wechselwirkung von Kohlensäuregas mit Wasser im Journal für Chemie und Physik 1829 geäußert hat. Die Reaktion von Kohlensäure mit Kalziumhydroxid (gelöschtem Kalk) konnte er sich nur über das „Hydras causticum“ erklären, da „Kohlensäuregas“ (= CO_2, in Wasser jedoch H_3O^+ + HCO_3^-) ohne Wasserzusatz nicht mit Kalziumhydroxid reagiert, wie er in akribischen „Trockenversuchen“ nachgewiesen hatte [6]:

> *„Vielleicht einzig oder doch am häufigsten kömmt der Aetzstoff in folgenden drey Verbindungen vor,*
> *1. mit Basen (Laugensalzen, Kalkerde usw.);*
> *2. mit Kohlenstoff (in der unter Quecksilber ausgelöschten, glühenden Kohle) (Anmerkung der Autoren: Hahnemann bezieht sich hier vermutlich auf die Schriften von Joseph Priestley (1733-1804), dem Erstdarsteller von dephlogistierter Luft (= Sauerstoff)) und*
> *3. mit Wasser.*
> *Blos in den ersten beiden Verbindungen läſst sich das Causticum durch Zutritt der atmosphärischen Luft (des Sauerstoffs darin) in die Säure verwandeln,*
> *(A. d. A: Es ist nicht der Sauerstoff, sondern das CO_2, das in Verbindung mit Wasser reagiert. Eventuell war Hahnemann der Meinung, dass Kohlenstoff in Verbindung mit Causticum und Sauerstoff Kohlensäure ergibt, im*

chemisch nicht korrekten Sinne von: Kohlenstoff (C) + Causticum ($2OH^-$ + Sauerstoff (O_2) nicht H_2CO_3 sondern 2 OH^- + CO_2=H_2CO_3)) die wir, mit den Alten, Kreide-Säure nennen wollen, während man sie in neuerer Zeit uneigentlich Kohlen-(Stoff) Säure genannt hat – und so werden die Basen mild und die Kohle bekommt kreidesaures Gas."

Hahnemann beschreibt an dieser Stelle die chemischen Eigenschaften von CO_2 und nicht, wie er meint, von *Causticum* und Sauerstoff. Mischt man „Luft" (die CO_2 enthält) mit Wasser, geht das CO_2 als dissoziierte Kohlensäure (HCO_3^-) in Lösung. Ist die Lösung mit Kalziumhydroxid (gelöschtem Kalk) gesättigt, fällt Kalk aus (Kalkmilch; wird zu Kalziumkarbonat umgewandelt und damit „mild").

Er nennt die Kohlensäure „kreidesaures Gas", wegen ihrer Entstehung beim Kalkbrennen und weil Kohlensäure als Reinstoff, außerhalb einer Wasserlösung, nur unter sehr speziellen Bedingungen künstlich erzeugt werden kann und unter Normalbedingungen in flüssiger Form nicht existiert.

In seinen Erklärungen folgt Hahnemann den Überlegungen des Franzosen Antonine de Lavoisier (1743–1794). Dieser hatte bemerkt, dass Wasserlösungen von bestimmten Oxiden (z. B. Schwefeldioxid) sauer reagieren. Für Lavoisier war damit klar, dass in allen Säuren Sauerstoff enthalten sein müsse. Diese Annahme wurde erst durch Justus von Liebig (1803–1874) widerlegt. Dieser zeigte mit seiner Elementaranalyse (1831), dass es Säuren gibt, die keinen Sauerstoff enthalten. Aber auch Liebig gelang es nicht, ebenso wenig wie Hahnemann, ein allgemeines Modell für Basen zu entwickeln.

Der „Ätzstoff" (*Causticum*) ist Hahnemanns Modell für die Umwandlung von gelöschtem Kalk zu Kalkwasser durch die Einleitung von Luft in die wässrige Lösung. Für ihn ist hier der Sauerstoff entscheidend, der mit dem „kreidesauren Gas" (Kohlensäure) reagiert. Er hält das *Causticum* für den Vermittler dieser Reaktion.

Abscheiden des Ätzstoffes durch Destillation

Darüber hinaus ist er überzeugt davon, dass er diesen Ätzstoff durch Destillation abtrennen kann, wenn er die „Basen" (gelöschten Kalk) mit einer „feuchten Säure" (Kaliumsulfat in Lösung) sättigt, sodass der Ätzstoff freigesetzt wird.

Genau hier entsteht aus heutiger Sicht der Interpretationsfehler von Hahnemann. Da bei Dampfdestillation die Säuren- bzw. Basenreste nicht mitdestilliert werden, sondern als Salze im Destillationskolben zurückbleiben, entsteht im Destillat bei Verwendung von chemischen Reinsubstanzen nur Wasser (H_2O) mit seiner ihm eigenen, temperaturabhängigen Autoprotolyse. Ein solches Destillat ist im Idealfall pH-neutral und enthält keine Verunreinigungen.
Hahnemann schreibt:

„Jede, selbst die Kreide-Säure, trennt das Causticum von den ätzenden Basen, wenn Wasser in der Mischung vorhanden ist, mit welchem das Causticum sich zu Hydras caustici verbinden kann." [6]

Er versteht das Prinzip der Säure-Basen-Chemie als Übertragung von basischen Eigenschaften eines Materials durch eine „Substanz" (einen „Stoff"), **den es nur in Verbindung mit Wasser gibt**. Damit hat er prinzipiell recht, nur kann man von KOH das OH^- nicht abtrennen („abscheiden"), weil Laugeneigenschaften (also der pH-Wert) über das veränderte Bindungsverhalten von Elektronen innerhalb von in Lösung befindlichen Molekülen bestimmt werden, also über das Ausmaß der Protolyse (relativer Anteil der H_3O^+-bzw. OH^--Ionen) innerhalb einer wässrigen Lösung.

Für Hahnemann ist es also die „materielle" Eigenschaft ätzend, die hin und her übertragen wird. Je mehr Ätzstoff in einer Substanz vorhanden ist, umso ätzender ist diese nach seiner Ansicht. Diese Idee hat er anlog zu der eines „Hitzstoffes", den er des Öfteren erwähnt. Der „Hitzstoff" ist in diesem Sinne eine Substanz, die Stoffen beim Erhitzen zugeführt wird und beim Verbrennen entweicht. Mit dieser zur damaligen Zeit allgemein gültigen Phlogistontheorie ließen sich viele Oxidations- und Reduktionsvorgänge erklären. Sie lieferte ein erstes Modell zur Einteilung von Stoffgruppen, die Säuren und Basen bilden, und war der Ausgangspunkt zur Untersuchung von Gaseigenschaften.

Der Glaube an die Existenz von Trägerstoffen für qualitative Eigenschaften von Materie war bis zum Anfang des 20. Jahrhundert noch eine Selbstverständlichkeit. Die Idee eines „Äthers" als Trägersubstanz für elektromagnetische Wellen wurde erst durch die Quantenphysik und die Einstein'sche Relativitätstheorie endgültig widerlegt. Bis heute gibt es in der Physik derartige Theorien, z. B. die sogenannten „Schwerkraftteilchen", die Gravitonen, zur Erklärung der Schwerkraft, oder die „Klebeteilchen" im Atomkern, die sogenannten Gluonen, als masselos angenommene Elementarteilchen, die als stoffliche Vermittler der starken Wechselwirkung betrachtet werden.

Hahnemanns *Causticum* beschreibt also die „Beziehung" zwischen der Säure und der Base. Es ist der „Stoff" des gemeinsamen Interesses (inter-esse: lat.: das „Dazwischensein") der beiden aneinander: Sie wollen beide „ätzend" sein.

*„Ganz und absolut einfache Substanzen fallen nicht in unsere Sinne: kein Mensch hat je dergleichen gesehen … **Diesen Aetzstoff bekommen wir ebenfalls nie allein und ohne Verbindung zu sehen**, so wenig als die einfachen Substrate der Gasarten (Sauerstoff, Stickstoff u. s. w.) im abgesonderten Zustande unsern Sinnen vorkommen können … Das, was nun ihre Zusammensetzung bildet, giebt ihnen auch die ätzende Eigenschaft und verdient den Namen Aetzstoff oder Causticum.“ [6]*

Der „Stoff“, der die Qualität des „Ätzenden“ überträgt, ist für Hahnemann das *Causticum*.

Versuchsaufbau und Methodik

Vor Aufstellung der Versuchspläne war nach heutigem Wissenstand bereits vorausgesetzt, dass bei der Destillation der beiden von Hahnemann spezifizierten

▶ **Abb. 1** Stufenweiser Versuchsaufbau von modern zu historisch; **a** Moderne Destille; **b** Schematischer Aufbau der historischen Destille; **c** Trocknung von luftgefüllten Schweineblasen; **d** Schweineblasendichtung auf historischem Kolben; **e** Aufbau mit Kolben und Helm aus Hahnemanns Zeit.

Salzschlemmen nur reines Wasser im Kondensat zu erwarten war. Besonderes Augenmerk wurde daher auf die historischen Randbedingungen (Verunreinigungen, Apparatur, Handhabung) gelegt, die zur Zeit Hahnemanns den Versuchsaufbau bestimmten.

Gemäß der Originalanleitung von Hahnemann wurden jeweils 50 g (2 oz) gelöschter Kalk Ca $(OH)_2$ und Kaliumsulfat K_2SO_4 mit 50 ml kochendem Wasser in einem Porzellanmörser homogenisiert. Diese Suspension („Magma“) wurde in einer Destillationsapparatur bis zur Trockene erhitzt und der entweichende Dampf über einen Kühler kondensiert und fraktioniert aufgefangen. Die Versuchsdauer lag im Bereich von 90 Minuten und die selektierten Einzelfraktionen bei ca. 10 ml.

Für die Destillationsversuche wurden 3 verschiedene Apparaturen eingesetzt:
- 500-ml-Duranschliffkolben (Schott); Claisen-Destillierbrücke mit 40-cm-Liebig-Kühler (Lenz Laborglas), 20-ml-Durankulturgläser mit Schraubverschluss für die einzelnen Fraktionen (Schott)
- 500-ml-Duranschliffkolben (Schott); alchemistischer 1000-ml-Helm (Alembik) aus Duranglasmit gebogenem Ablaufrohr (Neubert-Glas); 20-ml-Durankulturgläser mit Schraubverschluss für die einzelnen Fraktionen (Schott)
- historischer 1000-ml-Kolben aus grünem Kalknatronglas mit passender historischer Alembik; historische Glasgefäße (ca. 30 ml) für die jeweiligen Fraktionen.

Die Erhitzung der einzelnen Ansätze erfolgte zur Überprüfung unterschiedlicher Temperatureinflüsse einerseits schonend mit einem Ölbad über einem Labor-Heizrührer (Bibby Sterlin) bis 200 °C oder andererseits schnell (vergleichbar mit klassischen Sandbädern über offener Flamme) über elektronisch geregelte Heizpilze (Witeg Heating Mantle) bis 420 °C.

Die Temperatur wurde während des gesamten Destilliervorgangs über Pt100-Temperaturfühler und zusätzlich über kontaktlose Infrarot-Temperaturmessgeräte registriert.

Je nach Versuchsaufbau und Untersuchungsziel wurden unterschiedliche Temperaturverläufe und unterschiedliche Endtemperaturen zwischen 200–400 °C eingesetzt.

Die einzelnen Fraktionen wurden auf folgende Parameter untersucht:
- **Kationenchromatografisch** (Nachweisgrenze [NWG] ca. 10 µg/l) auf Li, Na, K, NH4, Mg, Ca und Amine.
- **Anionenchromatografisch** (NWG ca. 10 µg/l) auf F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} und organische Säuren.
- **Aminosäurenanalytisch** (NWG ca.10 pM) auf die 40 bekanntesten Aminosäuren.
- **pH-Wert** über Sonde.
- **Photometrisch** (NWG ca. 20 µg/l) auf Silikate.
- Der **Silikatnachweis** wurde bei manchen Versuchen (aufgrund des Volumenbedarfs des Testkits) nur jeweils einmal pro Versuchsreihe mit dem vereinigten Volumen von jeweils 1 ml der 3 letzten Fraktionen durchgeführt. Bei den späteren Versuchen, bei denen schon höhere Silikatkonzentrationen in der Mischprobe analysiert wurden, wurde ein Aliquot (1 ml) jeder Fraktion 1:5 mit Wasser verdünnt und quantitativ auf Silikat geprüft.

Für die einzelnen Versuchsreihen wurden die Grundchemikalien aus unterschiedlichen Quellen und Vorbereitungen verwendet:

Als Kalziumhydroxid kamen folgende Variationen zum Einsatz:
- Kalziumhydroxid chemisch rein (GPR RECTAPUR® VWR)
- Kalziumoxid (VWR) chemisch rein, gelöscht mit Demineralisat (Sartorius, IP Arium Comfort)
- zertifizierter Marmor, chemisch reines Kalziumkarbonat (Merck), 4 h gebrannt bei 1100 °C in Tantaloxid-Tiegeln, gelöscht mit Demineralisat
- Isarkalkstein, Kalziumkarbonat, 4 h gebrannt bei 800 °C in Korund-Tiegeln, gelöscht mit Demineralisat
- Isarkalkstein, Kalziumkarbonat, 4 h gebrannt bei 1100 °C in Korund-Tiegeln, gelöscht mit Demineralisat

Als Kaliumsulfat kamen folgende Variationen zum Einsatz:
- Kaliumsulfat, chemisch rein, (GPR RECTAPUR® VWR)
- Kaliumhydrogensulfat (Alpha Aesar), auf offener Flamme (ca. 1000 °C) im Porzellantiegel aufgeschmolzen und abgeröstet.

Als Wasser kamen folgende Variationen zum Einsatz:
- Leitungswasser Fürstenfeldbruck
- Reinstwasser (Demineralisat) aus einer Mischbettaufbereitung mit Aktivkohlefilter und UV-Bestrahlung mit einem Leitwert kleiner 0,1 µS (Sartorius, IP Arium Comfort).

Bei speziellen Versuchen wurden 0,5 g gestoßenes Kalknatronglas zur Simulation der Glasqualität zur Zeit Hahnemanns zugesetzt.

Bei den Reproduktionen des historischen Versuchsaufbaus von Hahnemann wurden aus der Zeit (ca. 1830) stammenden Original-Glasapparaturen verwendet, die (wie in der damaligen Literatur beschrieben) mit in Streifen geschnittenen, getrockneten und erneut gewässerten Schweineblasen verklebt wurden. Dieses Dichtungsmaterial wurde auch zur Simulation bei einigen Versuchen mit modernen Destillen verwendet.

Jeder Destillationsaufbau wurde vor der jeweiligen Versuchsdurchführung mit der Destillation von 50 ml Wasser zur Bestimmung der Blindwerte aus den eingesetzten Materialien überprüft.

Die aus der Zeit Hahnemanns stammenden Gerätschaften waren zwar altersmäßig bestimmbar, aber es war nicht die Historie ihrer bisherigen Verwendung bekannt. Daher wurden diese zusätzlich aufwendig mechanisch gereinigt und mehrere Tage mit demineralisiertem Wasser eluiert. Das untersuchte Eluat war in allen untersuchten Analysenparametern unauffällig.

Die Chemie des Vorgangs

In seiner Herstellungsvorschrift für *Causticum* erzeugt Hahnemann aus gelöschtem Kalk (*Kalziumhydroxid*) in Verbindung mit aufgeschmolzenem Kaliumhydrogensulfat (*Kaliumsulfat)* unter Zugabe von Wasser in einer klassisch exothermen Reaktion *Kaliumhydroxid* (Kalilauge) und *Kalziumsulfat* (Gips). Diese Wasser enthaltende Suspension (Hahnemann nennt das Gemisch „Magma“) destilliert er dann.

Durch das Aufschmelzen von „doppelsaurem, schwefelsaurem Kali“ erzeugt Hahnemann Kaliumsulfat unter Abrauchen von SO_3:

$2\ KHSO_4 \xrightarrow{T} K_2S_2O_7 + H_2O \xrightarrow{T} K_2SO_4 + SO_3$

Anschließend mischt er das zu Pulver verriebene Kaliumsulfat mit gelöschtem Kalk und heißem Wasser:

$K_2SO_4 + Ca(OH)_2 + Aqua \rightarrow 2\ KOH$ (Kalilauge) + $CaSO_4$ (Gips) + Aqua

Danach erfolgt die Destillation des Reaktionsgemisches bis zur Trockene.

Die Verhältnisse der molaren Massen

Es werden jeweils 2 Unzen (ca. 50 g) der Reaktanden miteinander vermischt:

50 g Kaliumsulfat (K_2SO_4: M = 174,3 g/mol) => 287 mmol

50 g Kalziumhydroxid ($Ca(OH)_2$: M = 74,1 g/mol) => 676 mmol

50 g Aqua (H_2O: M = 18 g/mol) => 2780 mmol

Unter der Voraussetzung der vollständigen Umsetzung des Kaliumsulfats in KOH ergibt sich stöchiometrisch folgendes Reaktionsprodukt:

287 mmol K_2SO_4 + 670 mmol **$Ca(OH)_2$** + 2780 mmol **H_2O** →

574 mmol **KOH** + 287 mmol **$CaSO_4 * 2\ H_2O$** + 383 mmol **$Ca(OH)_2$** + 2206 mmol **H_2O**

Die Kontrolle der eingesetzten Mengen zu den Reaktionsprodukten ergibt:

574 mmol KOH: (KOH: M = 56,1 g/mol) => **32,3 g**

287 mmol $CaSO_4 * 2\ H_2O$ ($CaSO_4 * 2\ H_2O$: M = 172,1 g/mol) => **49,4 g**

383 mmol $Ca(OH)_2$ ($Ca(OH)_2$: M = 74,1 g/mol) => **28,4 g**

2206 mmol H_2O (H_2O: M = 18 g/mol) => **39,8 g**

Dies ergibt wie erwartet eine Molmenge von 3450 mM (1244 mM ohne Wasser) und ein Gesamtgewicht von 149,9 g (Abweichung durch Rundungen).

Stöchiometrisches Verhältnis der Ionen im Reaktionsprodukt:

KOH (574 / 1244) = 46 %

$Ca(OH)_2$ (383 / 1244) = 31 %

$CaSO_4 * 2\ H_2O$ (287 / 1244) = 23 %

Wenn es zu einem Siedeverzug (siehe unten) kommt, so liegen in diesem „Spritzer“ die einzelnen Ionen in diesem stöchiometrischen Verhältnis vor.

Kaliumhydroxid als „Causticum“: die Siedeverzugshypothese von Grimm

Grimm nimmt 1989 im Artikel „Causticum: Ätzstoff oder Phantasieprodukt?“ [2] den Überschlag von Reaktionsmischungen im Laufe der Destillation durch Siedeverzug („Überkochen“) an. Dies ist heute eine weithin anerkannte Hypothese, obwohl bekannt ist, dass Hahnemann mit dem Problem Siedeverzug vertraut war. Er beschreibt z. B. in seinem Apothekerlexikon detailliert, wie dieser zu vermeiden ist. Er empfiehlt u. a. die Anwendung eines Thermometers und kennt die Technik der kontrollierten Erhitzung durch ein Sandbad.

Darüber hinaus überprüft Hahnemann sein Destillat mit spezifischen Fällungsreaktionen, um Verunreinigungen durch Siedeverzug oder andere Übertragungswege auszuschließen. Er will sicherstellen, dass sein *Causticum* nicht durch Schwefelsäure oder Kalziumoxide kontaminiert ist. Dies weist er auch nach bester Chemikertradition mit den Möglichkeiten seiner Zeit nach:

Ausschluss von KOH-Konzentrationen von über 1 % durch Hahnemanns orale Testprozedur

Zunächst beschreibt Hahnemann einen Geschmackstest:

> *„… schmeckt hinten auf der Zunge schrumpfend und ungemein brennend im Halse …“*

Sollte, wie Grimm beschreibt [2], bei Hahnemann ein Siedeverzug in größerem Stil stattfinden, würde KOH ab Konzentrationen von 1 % zu Kolliquationsnekrosen im Mund durch Verätzung führen. Durch die von Hahnemann beschriebene orale Testprozedur kann man davon ausgehen, dass diese Konzentration in der Vorlage auf jeden Fall *nicht* erreicht wurde.

Wenn Übertrag durch Siedeverzug, dann Übertrag von allen Mineralien

Anschließend testet Hahnemann sein Destillat mit 2 chemischen Fällungsreaktionen auf Verunreinigungen:

> *„auf Zusatz von salzsaurem Baryt lässt er keine Spur Schwefelsäure, und auf Zusatz von Oxal-Ammonium, keine Spur von Kalkerde wahrnehmen“.*

Durch den Grimm'schen Siedeverzug (Überkochen von KOH) werden zwar die wesentlichen „ätzenden“ Eigenschaften von *Causticum* erklärt, jedoch nicht die von Hahnemann getestete Sulfat- und Kalziumfreiheit.

Nimmt man wie Grimm einen Siedeverzug als ungewollten Transfermechanismus für Mineralien bzw. Salze an, so müssten neben dem chemischen Reaktionsprodukt Kalilauge (KOH) im Destillationskolben in entsprechendem Mengenverhältnis auch alle anderen Mineralien aus dem Reaktionsansatz, also auch Kalziumsulfat, transferiert werden.

Dies schließt Hahnemann durch seine Fällungsreaktion mit Ammoniumoxalat (Oxal-Ammonium) aber aus:

Ca^{2+} (aq) + (NH4)2C2O4 → CaC2O4 (fällt weiß aus) + 2 $NH4^{+}$ (aq)

Durch Hahnemanns Definierung der Schwefelfreiheit kann auch kein gasförmiges (SO_2) oder im Dampf gelöstes Schwefeltrioxid (SO_3) bei der Destillation übergegangen sein.

Hahnemann verwendet für den Nachweis der Schwefelfreiheit die Fällung von Sulfat-Ionen zu schwer löslichem Bariumsulfat mit Bariumchlorid (salzsaures Baryt).

SO_4^{2-} (aq) + Ba^{2+} → $BaSO_4$

Möglichkeit des Übertrags durch Siedeverzug nur innerhalb des Löslichkeitsproduktes von Bariumsulfat und Kalziumoxalat

Da sowohl der Test auf Sulfat als auch auf Kalzium bei Hahnemann negativ war, ist sicher davon auszugehen, dass kein Siedeverzug stattgefunden hat.

Aus unserer Sicht sind deshalb nur Übertragungen von Kleinstmengen innerhalb des Löslichkeitsproduktes von Bariumsulfat und Kalziumoxalat vorstellbar, da diese für Hahnemann nicht nachweisbar gewesen wären. Was bedeutet das für mögliche KOH-Konzentrationen im Destillat?

Löslichkeit $BaSO_4$: 2,2 mg·l^{-1} (bei 18 °C)

Löslichkeit CaC_2O_4: 6,1 mg·l^{-1} (bei 20 °C)

Von $BaSO_4$ (M = 233,4 g·mol^{-1}) sind daher höchstens 9,4 µmol / l löslich. Bei einer aufgerundeten Molarität von 10 µmol / l ergibt sich folgende maximal mögliche Ionenbilanz im Destillat:

10 µmol / l $CaSO_4$ *2 H_2O: → 400 µg/l Ca + 960 µg/l SO_4

13,5 µmol / l $Ca(OH)_2$ → 539 µg/l Ca + 459 µg/l OH

20 µmol / l KOH → 780 µg/l K + 340 µg/l OH

Wenn es zu Siedeverzügen (in diesem Fall in Form von kleinsten Spritzern) gekommen wäre, dann schließt das Nachweisverfahren von Hahnemann eluierte Konzentrationen bei allen an der Reaktion beteiligten Ionen (Anionen und Kationen) von über 1 mg/l sicher aus.

Das bedeutet, dass Hahnemanns Nachweis durch Ausfällung von Bariumsulfat (LP 2,2 mg·l^{-1}) mit Ammoniumoxalat bereits in der Lage gewesen wäre, einen Siedeverzug in der Größenordnung des 150. Teils eines Tropfens nachzuweisen.

Es können maximal Konzentrationen von freien OH^--Ionen von 799 µg/l entstehen. Dies verändert den rechnerischen pH-Wert von Wasser auf den einer sehr schwachen Lauge (pH 9,67). In vivo wird dieser theoretische Wert jedoch nicht erreicht, da die wenigen OH^--Ionen sofort über das CO_2-Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Außenluft gepuffert werden und nicht alle OH^--Ionen vollständig dissoziiert vorliegen.

Von der Haut oder Schleimhaut werden Laugen mit einem pH-Wert bis 11,5 rasch über CO_2-Diffusion neutralisiert.

Erst bei pH-Werten über 11,5 kommt es zu Keratolysen der Haut und damit zu Verätzungen [16]. Laugen schmecken typischerweise in höheren Konzentrationen bitter und seifig. Die Geschmacksschwelle für KOH soll zwischen 1 und 50 mg/l liegen [13].

Eine „Kalilauge“, die durch einen Siedeverzug im Rahmen des Löslichkeitprodukts entstehen würde, hätte maximal eine Konzentration von 0,799 mg/l. Diese wäre geschmacklich nicht identifizierbar, würde nicht zu Verätzungen führen und die von Hahnemann beschriebenen geschmacklichen Eigenschaften („… schmeckt hinten auf der Zunge schrumpfend und ungemein brennend im Halse …“) seines *Causticums* **nicht** erklären.

Sublimation von KOH bei hohen Temperaturen

Ein weiteres gängiges Erklärungsmodell für die Entstehung einer schwachen Kalilauge im Destillat ist die trockene Verdampfung von KOH im Kolben bei sehr hohen Temperaturen. Der Schmelzpunkt von reinem Kaliumhydroxid, der den Beginn der Sublimation (Verdampfung) einleitet, liegt bei 360 °C (der Siedepunkt von KOH bei 1327 °C). Temperaturen von 300 °C bis 400 °C werden im Kolben, wenn überhaupt, erst gegen Ende des Destillationsvorgangs erreicht, wenn das Wasser aus dem Kolben abdestilliert ist. Dies definiert in der Herstellungsanleitung von Hahnemann jedoch das Ende des Destillationsvorgangs. Er hätte somit zum Zeitpunkt der Trockene (wenn der „letzte“ Tropfen in die Vorlage gelaufen ist) den Kolben (für ihn ergebnislos) noch einen längeren Zeitraum der Hitze aussetzen und diese anschließend längerfristig aufrechterhalten müssen, um eine Temperatur von über 360 °C innerhalb des Kolbens zu gewährleisten.

Alambiken und Glaskolben waren zu Hahnemanns Zeiten schwer zu beschaffen und teuer. Sie bestanden aus sehr temperaturempfindlichem Kalknatronglas. Solche Gläser unnötigerweise längere Zeit einer hohen Temperaturschwankung und der Gefahr des Zerspringens auszusetzen, erscheint beim erwiesenermaßen sorgfältigen, durchdachten und höchsten Standards entsprechenden Vorgehen Hahnemanns unwahrscheinlich.

Geht man trotzdem davon aus, dass Temperaturen von über 360 °C im Kolben erreicht wurden, ist ein gasförmiger Übertrag von KOH durch Sublimierung in die Flüssigkeit der Vorlage trotzdem nicht möglich. Ohne wässrige Dampfphase oder flüssiges Wasserkondensat (die beide zu diesem Zeitpunkt nicht mehr vorhanden sind) müsste das KOH in dieser sublimierten (gasförmigen) Form bis in die Vorlage gelangen. Sobald KOH aber seine Sublimationstemperatur wieder unterschreitet, kristallisiert es aus und wird nicht weitertransportiert. Im Destillationshelm und im Destillationsschnabel erreichen die Temperaturen zu keinem Zeitpunkt die mindestens erforderlichen 360 °C, sondern liegen gegen Ende der Destillation weit unter 100 °C. Wir haben in unseren Versuchsreihen in der Trockenphase der Destillation mehrere Minuten lang eine Temperatur von ca. 400 °C am Kolben aufrechterhalten, ohne dass es zu einem Anstieg der Kaliumkonzentration im Destillat gekommen wäre.

Aufgrund der fraktionierten Untersuchung des Destillats auf enthaltene Kationen und Anionen im Ionenchromatografen, der Leitfähigkeitsmessungen, des exakt dokumentierten Temperaturverlaufs während der Destillation, der pH-Messungen, der genauen und mehrfachen Prozessbeobachtung und der obigen Überlegungen halten wir es für ausgeschlossen, dass im hahnemannschen Versuchsaufbau unbemerkt relevante Mengen von Kalilauge ohne weitere Reaktionspartner in das Destillat übergehen können.

Es ist unter den gegebenen Bedingungen nicht plausibel, dass durch Sublimation KOH in die Vorlage gelangt.

Entstehung von Ammoniak in der Destillation

Bei zahlreichen Nachahmungen und Interpretationen des historischen Versuchsaufbaus von Hahnemann wurde Ammoniak im Destillat nachgewiesen [8]. Da Ammoniak in Wasser basisch reagiert, wäre dieses ein möglicher Kandidat für das hahnemann’sche *Causticum*.

In unseren Experimenten können wir 2 Quellen für die Entstehung von Ammoniak identifizieren [18]:

- Ammoniak aus Ammoniaksalzen der im Kalkstein in unterschiedlichen Mengen vorkommenden Feldspat- und Biotitmineralien.
- Ammoniak aus der basischen Hydrolyse der für die Dichtung des Destillationshelmes verwendeten Schweineblase.

Bei unseren Analysen war auch ohne eine Schweineblasendichtung tatsächlich Ammoniak im Destillat nachweisbar. Die Erklärung liegt in den im Kalkstein als Verunreinigung enthaltenen Feldspat- und Biotitmineralien, die Ammoniumsalze enthalten. Die Schmelzpunkte dieser Mineralien liegen bei weit über 1100 °C und könnten daher das Brennen von Kalkstein überstehen. Ammoniak ist bei unseren Analysen allerdings nur in sehr geringen Mengen und nur über Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC-Chromatografie) detektierbar. Dieser Ammoniak entsteht erst in der letzten Fraktion bei hohen Temperaturen am Heizpilz in der Phase der letzten Tropfen („bis zur Trockene destilliert“). Bezogen auf die gesamte Menge des Destillats von ca. 50 ml hätte Hahnemann zu seiner Zeit diese

geringen Mengen nicht analysieren können. Während der Destillation lässt sich weder Ammoniak feststellen (olfaktorisch), noch über den Acetatnachweis sichtbar machen oder über einen Lackmustest (pH) nachweisen.

Mit der Schweineblasenabdichtung am Destillationskolben entstehen über alle abgenommenen Fraktionen (am stärksten in der letzten) größere Ammoniakmengen, die sowohl deutlich riechbar wie auch durch Lackmustest sichtbar sind, den pH-Wert stark ins Alkalische verschieben.

Hahnemann kennt die Chemie von Ammoniak

Ammoniak (NH_3) ist ein in Wasser sehr gut lösliches, farbloses Gas. Es hat einen stark stechenden Geruch und ist ausgesprochen giftig. Aufgrund seines intensiven, typischen und unangenehmen Geruchs kommt es allerdings nur sehr selten zu Vergiftungen. Die Geruchsschwelle beim Menschen für Ammoniakgas liegt zwischen 0,018 – 70,5 ppm. Die inhalativ tödliche Dosis liegt beim Menschen bei einer LC_{Lo} = 10000 ppm innerhalb von 3 h und damit um den Faktor 10^3 bis 10^5 höher als die olfaktorische Wahrnehmung.

Entdeckt wurde Ammoniak 1716 von Johannes Kunckel. Carl Wilhelm Scheele wies 1773 die Existenz von Sauerstoff und Stickstoff nach und erkannte bereits die Zusammensetzung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff. Dies war auch Hahnemann bekannt. Scheele publizierte seine Ergebnisse im Jahr 1777 in seinem einzigen Buch „*Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer*“, das Hahnemann wahrscheinlich in seinem Apothekerlexikon unter dem Stichwort Ammoniak zitiert. Zudem beschreibt Hahnemann hier seine Erfahrungen mit Ammoniak bei der Herstellung von *Causticum*:

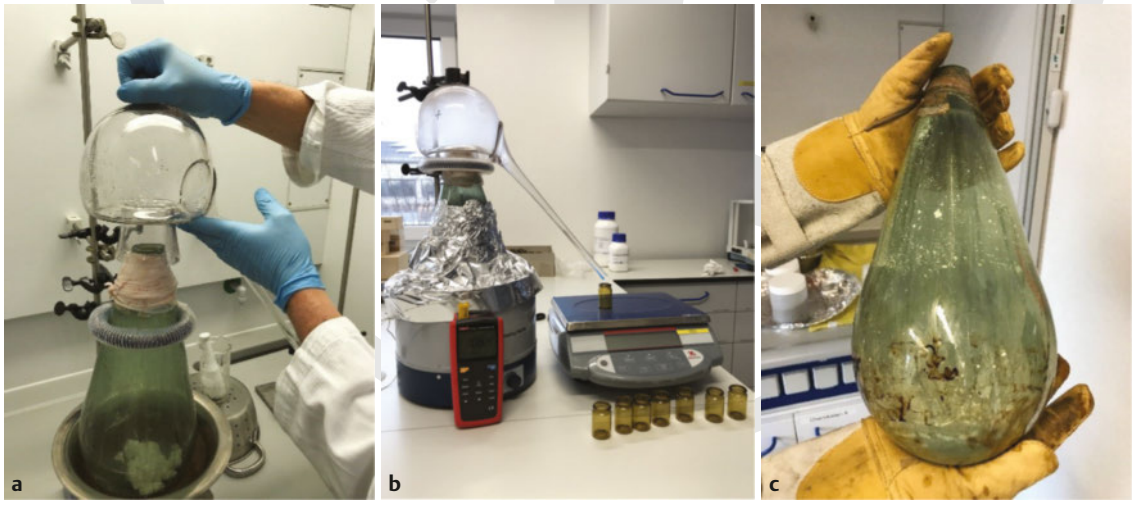
> *„**Ammoniaklaugensalz:** (sal alcali volatile). Das sogenannte flüchtige Laugensalz, dessen Zusammensetzung aus phlogistischer (A.d.A.:Stickstoff) und brennbarer (A.d.A.:Wasserstoff) Luft mittels des Hitzstoffs die Neuern ziemlich einleuchtend dargethan haben. Dieser Ursprung zeigt auch, warum man es in allen drei Naturreichen antreffen kann, wiewohl wir das meiste **aus thierischen Substanzen** ziehen. Sein besondrer **flüchtig stechender Geruch, vorzüglich wenn es kaustisch und mit Aetzstoff (Causticum) in Verbindung ist**, unterscheidet es leicht von allen übrigen Substanzen.“ [3]*

Hahnemann waren der Geruch und die Chemie von Ammoniak gut bekannt:

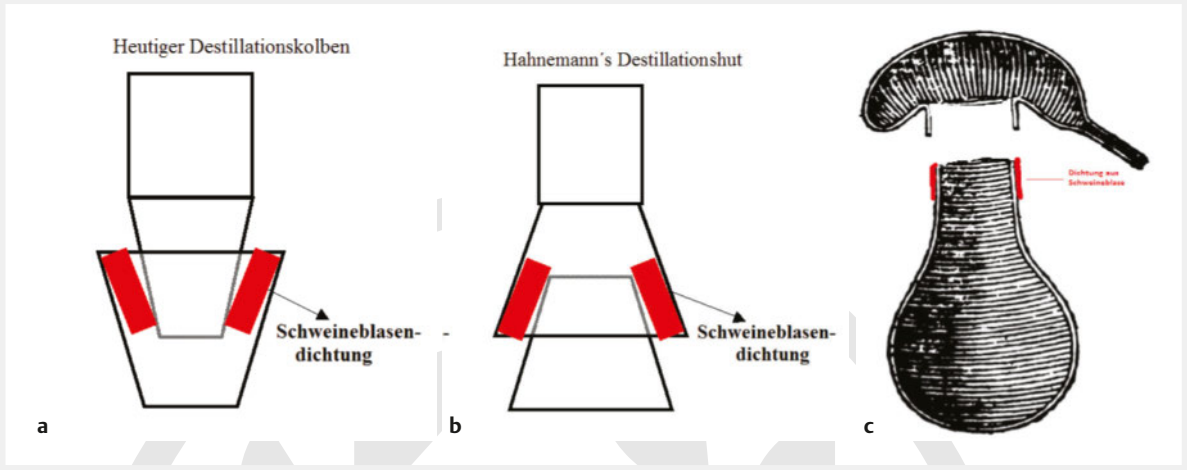
> *„Mit andern Säuren zum Neutralsalze verbunden, hat es diesen Geruch nicht, erhält ihn aber augenblicklich, wenn man das Neutralsalz (z. B. Salmiak) mit gebranntem Kalke reibt; dann entweicht, dieß Laugensalz mit dem Aetzstoffe des Kalkes verbunden unter dem bekannten in die Nase stechenden Geruche.“ [3]*

Ebenso kannte er die damals üblichen Nachweismethoden für Ammoniak:

> *„Ist dessen zu wenig vorhanden, oder ist es unter andren Gerüchen allzusehr versteckt, als daß man es unterscheidend riechen könnte, so darf man nur ein offenes Fläschchen mit verstärkter Essigsäure nahe bringen, da dann, sogleich ein weißer Nebel (A.d.A: Ammoniumacetatnebel) darüber entstehen wird, wenn freies Ammoniaklaugensalz zugegen war … Die Natur andrer Verbindungen mit dem Ammoniaklaugensalze lehrt die Scheidekunst …“ [3]*



▶ **Abb. 2** Destillationsverfahren mit Schweineblase als Dichtung; **a** Aufkleben des Helmes mit nasser Blase auf originalen Kolben und Alambik aus der Zeit ca. 1800–1840 [11]; **b** Original-Versuchsaufbau; **c** Kolben nach *Causticum*-Destillation mit Sprung. Bild a aus HK 1/2018 „Die Entschlüsselung des Causticumrätsels“, mit freundlicher Genehmigung der Mediengruppe Oberfranken.



▶**Abb. 3** Destillationshelme und Anbringung der Schweineblasendichtung. Zeichnung der Destille aus dem Apothekerlexikon von Hahnemann.

Es ist also sicher davon auszugehen, dass Hahnemann den entstehenden Ammoniak bei seiner Destillation wahrgenommen hat, der natürlicherweise bei allen Destillationen von Laugen in Geräten mit tierischen Dichtungsmaterialien entsteht. Ebenso ist davon auszugehen, dass er versucht hat, diesen Effekt so klein wie möglich zu halten, da er ein ausgesprochen praktisch veranlagter, erfahrener und belesener Chemiker war.

Ammoniak aus dem Dichtungsmaterial der Destille

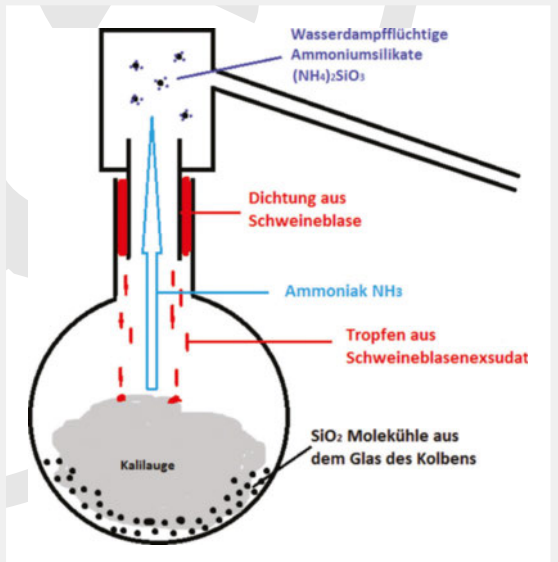
Beim Destillationsverfahren von Hahnemann wird ein „Destillationshelm“ (eine sogenannte Alambik) auf den Kolben aufgesetzt. Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten, den Helm mit dem Destillationskolben zu verkleben. Bei einer heutigen Destillationsapparatur mit eingeschliffenen Verbindungsstücken würde man die Schweineblasendichtung um den Stopfen wickeln und so das Dichtungsmaterial zwischen Stopfen und Glas platzieren.

Bei einem historischen Alambik (Destillationshelm) wird die Dichtung (Schweineblasenstreifen) um den Schaft der Retorte gewickelt und anschließend der Helm aufgeklebt. Dadurch liegt die Dichtung außen am Kolben und hat keinen direkten Kontakt mit dem Substrat im Kolben, wohl aber mit dem heißen Kondensat des Destillats am Fugenrand.

Hahnemanns Destillationsgerät

Die Dichtung von Hahnemanns Destillationsapparat bestand aus einer Schweineblase, die getrocknet und in Streifen geschnitten wurde. Diese getrockneten Streifen wurden vor der Anwendung gewässert und um den Kolben gewickelt. Anschließend setzte man den Destillationshelm auf den Kolben und „verklebte“ ihn damit. Die „feuchte Blase“ bildet einen Gelatine und Fett absondernden, klebrigen, ringförmigen Streifen um den Schaft des Destillationskolbens und macht ihn luft- und dampfundurchlässig.

Die Schweineblase wird in der Dichtungsfuge über den Wärmevortrag des Glases erhitzt. Die in der Schweineblase befindlichen Fette kochen auf und spritzen bei Kontakt mit Kondenswasser in Mikrotropfenform in den Destillationshelm. Weiterhin kriecht das extrahierte Fett-Protein-Gemisch an der Glasoberfläche über die innere Apparaturoberfläche. Dabei kommen auch die in der Schweineblase enthaltenen Proteine (Aminosäuren) mit in das Gefäß. Dieses gewissermaßen „dampfgegarte“ Exsudat tropft dann in geringen Mengen aus dem Hut in den Kolben zurück. Die Aminosäuren werden basisch hydrolysiert und es entstehen kleine, aber riechbare Mengen von Ammoniak (eventuell auch niedere Amine).



▶**Abb. 4** Entstehung von Ammoniak aus der Dichtung und von hydratisierten Silikaten aus dem Glaskolben in Verbindung mit heißer Kalilauge. In der Gasphase bilden sich schließlich Ammoniumsilikate.

Manche modernere Alambiken, die es auch schon zur Zeit Hahnemanns sowohl aus Glas als auch aus Kupfer gab, hatten am Helmboden eine zylindrische Verlängerung, die man in den Kolben stecken konnte. Bei diesem eher seltenen Aufbau befindet sich die Dichtung innen am Kolben. Diese Dichtungsart führt durch Herabtropfen des Schweineblasenexsudates direkt in die Vorlage zur Bildung erheblicher Mengen von Ammoniak durch basische Hydrolyse. Die Entstehung von Ammoniak ist je nach Menge und Kontakt mit der Kalilauge aufgrund der Lokalisation des Dichtungsmaterials also unterschiedlich stark, aber bei entsprechender Temperaturentwicklung unvermeidlich.

Hahnemann kennt die Eigenschaften von Ammoniak sehr genau und versteht auch dessen Entstehungsprozess beim Kontakt von Kalilauge mit tierischen Materialien. Dennoch besteht er darauf, dass sein *Causticum* eine eigene Substanz sei. Warum?

Das „eigentliche“ Causticum

Entstehung von hydratisierten Silikaten in der Destillation

Hahnemann erwartet bei seiner Destillation, dass es ihm gelingt, den für die basische Reaktion verantwortlichen Stoff, das *Causticum* (heute würde man sagen das Hydroxidion), abzudestillieren.

Im Destillat findet er dann tatsächlich eine Substanz, die er chemisch nicht direkt nachweisen (im Gegensatz zu Ammoniak), aber geruchlich und geschmacklich identifizieren und eindeutig von Ammoniak unterscheiden kann.

Bei dieser Substanz (seinem „kaustischen Element“) handelt es sich **nicht** um Kaliumhydroxid, wie spätere Analytiker behaupten, sondern um ein Produkt seines Versuchsaufbaus, das der Chemie seiner Zeit noch weitgehend unbekannt ist.

Beim Erhitzen von Kalilauge in einem Kolben aus Kalknatronglas entstehen Silikate, die aus der Glasoberfläche während des Destilliervorgangs herausgelöst werden!

Man kann dies deutlich an Kolben erkennen, in denen wiederholt Laugen „gekocht“ wurden, da die Kolben milchig eintrüben und raue Oberflächen bekommen. Weil flüssige Kalilauge und auch kristallines Kaliumhydroxid das Glas unter Bildung von wasserlöslichen Silikaten stark angreifen, werden heute sowohl die Lösungen als auch der Feststoff nur in Flaschen aus Kunststoff aufbewahrt.

Moderne Destillen (wie auch wir sie verwenden) bestehen aus inertem Duranglas, aus dem sich nahezu keine SiO_4 Moleküle (Kieselsäuren) herauslösen lassen. Um das Kalknatronglas in Hahnemanns Kolben zu simulieren, haben wir im ersten Testlauf eine kleine Menge einfaches Kalknatron-Bruchglas zu Hahnemanns Magma hinzugefügt. Der Effekt ist überraschend deutlich im Destillat nachweisbar.

Hydratisierte Silikate sind wasserdampfflüchtig. Untersuchungen der Thermodynamik von Mono- und Disilikaten [17] zeigen, dass sie in Wasserdampf vorhanden sind (was die Destillierbarkeit in unserem Versuchsaufbau erklärt) und dass sie die Fähigkeit haben, zu Silikatverbindungen (z. B. bei Anwesenheit von Aluminium zu Zeoliten) zu kondensieren.

Zur Zeit Hahnemanns gab es noch keine Möglichkeit, Silikate durch ein direktes Testverfahren nachzuweisen. Die exakte Chemie hydratisierter Silikate erweist sich bis heute als sehr komplex und war damals noch völlig unbekannt. Somit blieben diese Silikate unentdeckt und wurden von Hahnemann verständlicherweise chemisch fehlinterpretiert, obwohl er tatsächlich, unerkannt von der Chemie seiner Zeit, eine neuartige Substanz hergestellt hatte, die bis heute erfolgreich als homöopathische Arznei eingesetzt wird.

Kaliumsilikate reagieren in wässriger Lösung alkalisch unter Bildung von OH^-:

$$K_4SiO_4 + H_2O \rightarrow 4\ K^+ + 3\ OH^- + H_3SiO_4^-$$

Es entsteht nun einerseits das positiv geladene Kation Kalium, aber andererseits auch noch ein weiterer „Basenrest“, das relativ zum OH^- positive (weniger elektronegative) geladene $H_3SiO_4^-$ Ion. So entsteht bei der Destillation eine „kaustische Substanz“ (die dissoziierte Kieselsäure), wie Hahnemann sie sich vorstellt.

Hydratisierte Silikate können unter bestimmten Umständen zu größeren zyklischen oder käfigartigen Strukturen kondensieren (auch als Wasserglas bekannt), die ihnen eine zähe Konsistenz verleihen. Natronwasserglas (bzw. Kaliwasserglas) wurde damals wie heute entweder durch Schmelzen von Quarz und Soda (bzw. Pottasche) bei 1200 bis 1500 °C oder, zur Zeit Hahnemanns unbekannt, durch Aufschluss von Quarz mit Natronlauge (bzw. Kalilauge) im Autoklaven bei 200 °C hergestellt.

Wassergläser härten an der Luft zu sogenannten Kieselgelen aus, meist aufgrund der Reaktion von Alkalimetasilikat mit Kohlendioxid bzw. Kohlensäure, und zwar nach folgender Formel:

$$K_2SiO_3 + H_2CO_3 \rightarrow K_2CO_3 + H_2SiO_3\ (\text{Gel}\ SiO_2 \bullet n\ H_2O)$$

Säuert man Wasserglas direkt an, so entsteht zuerst Kieselsäure, die dann spontan zu Kieselgel polymerisiert.

Das Kieselgel verhält sich gallertartig und setzt sich aus über Sauerstoffbrücken vernetzten, kugelförmigen Polykieselsäuren zusammen, deren Zwischenräume wassergefüllt sind. Trocknet man dieses wasserhaltige Gel unter höheren Temperaturen, entsteht ein hartes Kieselgel („Xerogel“).

Die feinstrukturierte Nanooberflächenstruktur (rund 500–1000 m^2/g) von Kieselgel eignet sich hervorragend zur Adsorption von Feuchtigkeit aus der Luft oder auch zum Trocknen fester Substanzen. Dies erklärt das adstringierende Gefühl auf Zunge und Rachen beim Geschmackstest von Hahnemann.

Hydratisierte Silikate und Ammoniak: pH-abhängige Bildung von Ammoniumsilikaten

Ammoniak bildet in Wasser eine ebenso außergewöhnliche alkalische Lösung. Es dissoziiert in Wasser unter Energieabgabe zu Hydroxid- und Ammonium-Ionen.

$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- + Wärme$

Führt man wieder Wärme zu und lässt das Wasser verdunsten, geht Ammoniak wieder rückstandsfrei in die Gasphase über.

Silikate sind als Kieselsäuren in Wasser löslich. Dies ist extrem von pH-Wert und Temperatur abhängig. Bei pH7 und 25 °C liegt die Löslichkeit bei ca. 100 mg/l, bei pH > 12 und 100°C bei ca. 10000 mg/l. Kieselsäure geht in die Dampfphase über, was übrigens seit Beginn der industriellen Dampferzeugung ein permanentes Problem darstellt.

Wir nehmen folgende **parallel** ablaufende Mechanismen bei der Hahnemann´schen Destillation an:

1. **Kieselsäurebildung** aus der Apparatur bei hohen pH-Werten und Übergang in die Dampfphase.

$SiO_2 + 2\ H_2O \rightarrow Si(OH)_4$

2. **Bildung von Ammoniakgas** durch basische Hydrolyse aus dem Schweineblaseneluat und Dissoziation im Destillat.

$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$

3. **Bildung von löslichem Ammoniumsilikat**:

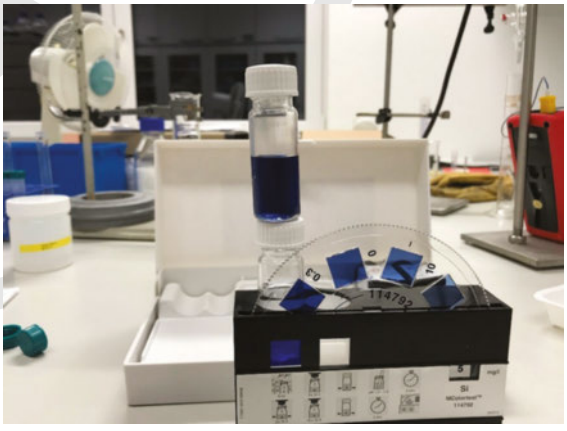
$2\ NH_4OH + Si(OH)_4 \rightarrow (NH_4)_2SiO_3 + 3\ H_2O$

Die Kieselsäure würde im Destillat durch Deprotonierung zu unterschiedlich langen Polykieselsäuren kondensieren, was an einer Eintrübung der Lösung erkennbar wäre. Durch den Überschuss an Ammoniak disproportioniert die Kieselsäure jedoch zum löslichen Ammoniumsilikat. In wässriger Lösung bilden Ammoniak-Ionen und hydratisierte Silikate also monomere semistabile Ammoniumsilikate mit der Summenformel $(NH_4)_2SiO_3$ (Ammoniumetasilikate). Ammoniak behindert die Polymerisation der Silikate und stabilisiert auf diese Weise Silikatlösungen. Nach einiger Zeit, durch Ansäuerung, Abkühlung oder unter Wärmezufuhr, können die Ammoniumsilikate wieder zerfallen, der Ammoniak entweicht gasförmig, und es entsteht Kieselsäure, die wiederum zu gallertartigen Metasilikaten polymerisieren kann.

Versuchsergebnisse

- Die Verwendung von Salzen unterschiedlicher Herkunft ergab in der Duranglas-Apparatur keine zu Wasser signifikant unterschiedlichen Produkte im Destillat. Der Geschmackstest nach Hahnemann war negativ.
- Durch Einsatz der getrockneten Schweineblase als Dichtmaterial oder Zusatz im Dampfraum der Destille wurde im Destillat Ammoniak nachgewiesen.
- Bei historischen Apparaturen aus Kalknatronglas und Verkleben der Einheiten mit getrockneter Schweineblase wurde im Destillat Ammoniak und Silikat detektiert, mit Geschmack wie von Hahnemann beschrieben.
- Die Temperaturverläufe während der Destillation beeinflussten entscheidend die Ausbeute an Ammoniak und Silikat.
- Der Ammoniakgehalt nahm in den Fraktionen kontinuierlich zu, Silikatkonzentrationen erreichen einen Grenzwert und nehmen dann nicht mehr zu.
- Bei einer Versuchsreihe unter klassischen Bedingungen mit historischer Apparatur kam es nach 24 h Kühlung in der ersten Fraktion zu Auskristallisationen. Die Folgefraktionen blieben klar. Die in Lauge aufgelösten Kristalle ergaben einen positiven Silikattest.
- Schonende Heizraten (Ölbad) führten zu signifikant geringeren Messergebnissen von Ammoniak und Silikat.

Erst die Versuche mit selbst gebranntem Kalk, hohen Temperaturen und vor allem die Zusätze von Kalknatronglas



▶ **Abb. 5** Photometrischer Nachweis von Silikaten im Destillat.

(bzw. der Einsatz von historischen Glasgefäßen) und die Verwendung von getrockneter und gewässerter Schweineblase als Dichtungsmaterial ergeben im Destillat robuste Analyseergebnisse einzelner Inhaltsstoffe (▶**Abb. 5**, ▶**Abb. 6**, ▶**Abb. 7**, ▶**Abb. 8**).

In unseren *Causticum*-Destillationsexperimenten mit Kalknatron-Bruchglas entstehen eindeutig nachweisbare Silikatkonzentrationen von 5–6 mg/l in der Vorlage. In der Versuchsserie mit einem historischen Kalknatron-Glaskolben und einem Destillationshelm (beide aus der Zeit Hahnemanns) finden wir auch ohne Zusatz von Bruchglas Silikatkonzentrationen zwischen 3–4 mg/l. Diese sind deutlich geschmacklich identifizierbar: Sie schmecken wie Silika-Gel und hinterlassen ein starkes, anhaltendes Austrocknungsgefühl in Mund und Rachen. Die Lösung ist klar und hat einen pH-Wert von 9,7.

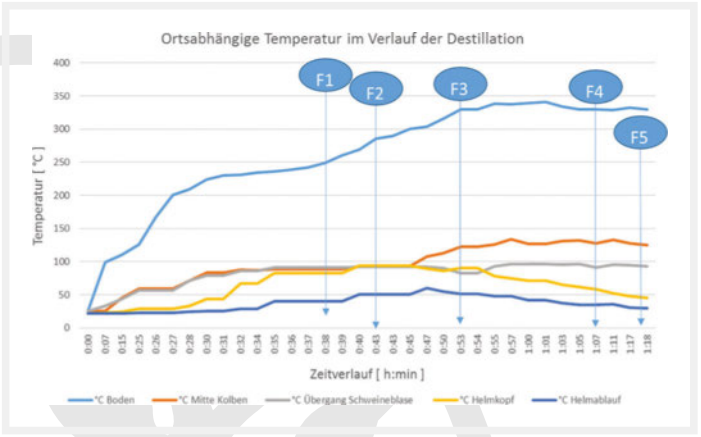
Die Ammoniumsilikate weisen erstaunlich exakt die beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften auf, die Hahnemann für sein *Causticum* beschreibt:

- vollständig löslich in Wasser
- destillierbar bei ca. 100°C bzw. wasserdampfflüchtig
- als Lösung ohne Eigenfärbung
- Geruch ähnlich Ätzkali
- oral wahrgenommen als wasserbindend („schmeckt hinten auf der Zunge schrumpfend und ungemein brennend im Halse“) und brennend
- erniedrigt den Gefrierpunkt (Ammoniummetasilikate werden in Frostschutzmitteln eingesetzt)
- beschleunigt die Fäulnis (durch die Kolliquation von Proteinen)
- keine Fällungsreaktion mit Barium („auf Zusatz von salzsaurem Baryt lässt er keine Spur Schwefelsäure, … wahrnehmen“): sulfatfrei
- keine Reaktion mit Ammoniumoxalat („und auf Zusatz von Oxal-Ammonium, keine Spur von Kalkerde“): fehlender Kalziumnachweis = kein weißer Niederschlag von Kalziumoxalat

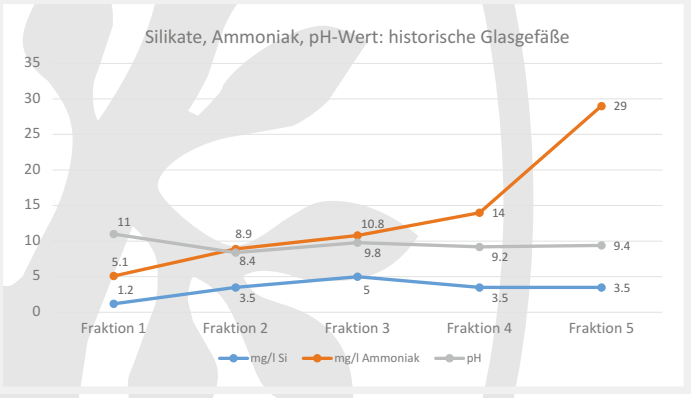
Anstelle des universellen Ätzstoffes (*Causticum*) erzeugte Hahnemann nach unserer Hypothese aus dem Reaktionsgemisch von Kalilauge, Kalziumsulfat, der Schweineblasendichtung und dem Kalknatron-Glas des Destillationskolbens eine spezifische „kaustische“ Substanz:
basische, wasserdampfflüchtige Ammoniumsilikate
in wässriger Lösung.
Als erster Arzt und Chemiker hat er diese als Arzneistoff zugänglich gemacht hat.

Weitere Versuchsserien werden uns die Möglichkeit geben, die Zusammensetzung von *Causticum* quantitativ und qualitativ zu optimieren.

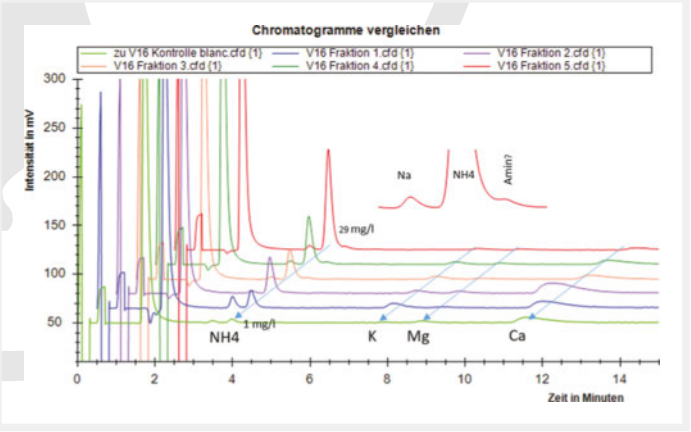
Hinweis und Dank
Unsere Forschungsarbeit zu *Causticum* wurde von der Sanddorf-Stiftung Regensburg gefördert.



▶**Abb. 6** Temperaturentwicklung an verschiedenen Stellen des Destillationsaufbaus, Abnahmepunkte der Einzelfraktionen F1 – F5.



▶**Abb. 7** Fraktionierte Abnahme F1–F5, Entwicklung von Silikat, Ammoniak und pH-Wert.



▶**Abb. 8** Kationenprofile der einzelnen Fraktionen (F1 – F5 und Reinwasserdestillation) der Destillationsversuche mit Originalgefäßen und Schweineblasendichtung (V16) in der HPLC-Analyse.

Wir danken Frau Dr. Kathrin Bretthauer für die ausführliche Nachbearbeitung unserer Texte, den Glassammlern Birgit und Dieter Schaich für die Destillen aus der Zeit Hahnemanns, Frau Claudia Rühle vom Medizinhistorischen Museum Ingolstadt, Frau Anne Roestel vom Deutschen Apothekenmuseum Heidelberg, Frau Marianne Hasenmayer vom Glasmuseum Spiegelberg, Frau Dr. Susanne Rehn-Taube vom Deutschen Museum in München und Frau Beate Schleh von der Bibliothek des Instituts Geschichte der Medizin der Robert Bosch Stiftung für hilfreiche Informationen, Dr. Julie Christoffel von der Brahms-Apotheke in Regensburg für die Produktion von *Causticum*-Spray und *Causticum*-Potenzen nach unserem Herstellungsprotokoll, Herrn Wolfgang Courth von der Leonardo-Apotheke in Hamburg für das Zurverfügungstellen von *Causticum*-Tiefpotenzen zur Analytik, Frau Christina Grundler für die Möglichkeit, Kalk zu brennen, der Metzgerei Boneberger in Fürstenfeldbruck für zahlreiche Schweineblasen, Frau Prof. Sylvia Schnell von der Universität Gießen für zahlreiche Laborgläser.

Über die Autoren

Karl Heinz Jansen

Jahrgang 1953. Studium der allgemeinen Chemie und Kernverfahrenstechnik an der FH Aachen Abtlg. Jülich, BWL TH Aachen, Business Administration und Controller Academy (Sunnyvale). Produktspezialist Dionex International, Abteilungsleiter Umweltanalytik Biotronik, Product Manager SYKAM GmbH, CEO Scintomics GmbH. Zurzeit Geschäftsführer SYKAM Chromatografie. 40-jährige Berufserfahrung in Chromatografischer Verfahrensentwicklung, Spurenanalytik, Qualitätskontrolle und Zulassungsuntersuchungen in der Pharmakologie, Entwicklung von Synthesizer für die Radiopharmakologie und QP für Aminosäurenanalytik. Mitgründer der Firmen Sykam GmbH, IBJ, LCA Labor für chromatografische Analytik, Scintomics und Sykam Chromatografie. Gründung der Forschungsfirma jaqu-invent (2017) gemeinsam mit Thomas Quak.

Dr. med. Dirk Thomas Quak

Jahrgang 1967. Studium der Humanmedizin und Promotion an der LMU München. Gründung und Leitung der studentischen Arbeitskreise Homöopathie an der Medizinischen Fakultät der LMU von 1989 – 2009. Dreijährige Vollzeitassistenz bei Dr. Michael Barthel. Lehrer: Jost Künzli, Horst Barthel, Dario Spinedi. Privatärztlich niedergelassen seit 1997. 2002–2009 Mitgeschäftsführer des HTPZ in München. 2009 Gründung der Homöopathischen Akademie für Postgraduiertenausbildung in Fürstenfeldbruck. Vorstandsmitglied der Hahnemanngesellschaft 2008 – 2011. Research ECH-Delegierter und Projektgruppe Masterstudiengang des DZVhÄ 2007 – 2010. Seit 2016 Leitung der studentischen Arbeitskreise an der Universität Regensburg und Witten-Herdecke. Buchveröffentlichungen: „Clarkes Praktische Materia Medica“ und „Leitfaden Homöopathie“, Mitautor von „Adjuvante Homöopathie in der Onkologie“. 2017 Gründung der Forschungsfirma jaqu-invent gemeinsam mit Karl Heinz Jansen.

Korrespondenzadresse

Karl Heinz Jansen, Dr. med. Dirk Thomas Quak
jaqu-invent: Institut für homöopathische und naturmedizinische Forschung GbR
Carl-von-Linde Straße 2
82256 Fürstenfeldbruck
E-Mail: info@jaqu-invent.de
www.jaqu-invent.de

Literatur

[1] Block B. Das Kalkbrennen. 2. Aufl. Leipzig: Spamer; 1924
[2] Grimm A. Causticum: Ätzstoff oder Phantasieprodukt? KH 1989; 33: 47–57
[3] Hahnemann S. Apothekerlexikon Samuel Hahnemanns, der Arzneigelahrtheit Doktors und Mitglied einiger Gesellschaften. Leipzig: Crusius; 1798
[4] Hahnemann S. Fragmenta de viribus medicamentorum positivis sive in sano corpore humano observatis. Pars prima. Textus. Leipzig: Barth; 1805
[5] Hahnemann S. Die Chronischen Krankheiten. 5 Bde. Dresden, Leipzig: Arnold; 1828–1830
[6] Hahnemann S. Aetzstoff und Hydras Caustici, Journal für Chemie und Physik, in Verbindung mit mehreren Gelehrten. LVI. Band. Halle: Eduard Anton; 1829
[7] Hahnemann S. Die Chronischen Krankheiten. 5 Bde. 2. Aufl. Heidelberg: Haug; 1999
[8] Hochstetter K. Causticum, ein alchimistisches Problem. Acta 1969; 8(2): 64–67
[9] Holzapfel K. Causticum Hahnemanni – welches Causticum? ZKH 2012; 56(1): 18–28
[10] Jansen KH, Quak DT. Archäologische Homöopathie: Auf den Spuren von Causticum Hahnemanni. AHZ 2018; 263(1):34–37
[11] Jansen KH, Quak DT. Die Entschlüsselung des Causticum-Rätsels. Homöopathie konkret 2018; 1: 20–23
[12] Kopp H. „Die Geschichte der Alkalien“, gelehrte Anzeigen, Jan – Jun 1846. München: Verlag der königlichen Akademie der Wissenschaften; S. 1011–1015
[13] McKee JE, Wolf HW. Water Quality Guidelines. 2nd ed. Pub. No. 3-A. Resources Agency of Calif., State Water Resources Control Board; 1963
[14] Schott. Technische Gläser, Physikalische und chemische Eigenschaften; 1999
[15] Schmid R. The Structure of Trisodium Hydrogensilicate Dihydrate: High-Temperature. Acta Cryst 1981; B37: 789–792
[16] Stüttgen G. Funktionelle Dermatologie. Berlin: Springer; 1974
[17] Tamahrajah J. Experimental and theory-based studies of silicic acid formation under hydrothermal conditions – evaluation of various methods [Dissertation]. Universität Oldenburg; 2015
[18] Weiss A. Kationenaustausch und innerkristallines Quellungsvermögen bei den Mineralen der Glimmergruppe. Z Naturforschg 1956; 11b: 435–438

Bibliografie

DOI https://doi.org/10.1055/a-0628-5781
AHZ 2018; 263: 22–36
© Georg Thieme Verlag KG Stuttgart. New York
ISSN1438-2563