

aber statt dessen dieses Grönhartin, welches er zur chemischen Erforschung an Stein sandte. Danach scheint der Ursprung nicht die Nectandra Rodiei zu betreffen und noch unbekannt zu sein.

Dieses Grönhartin bildet dem krystallisirten Jodblei ähnlich aussehende, prachtvoll glänzende, goldfarbige Prismen, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen und nach der Formel = $C^{60}H^{52}O^{12}$ zusammengesetzt befunden wurden. Die

Trigüsäure = $C^{60}H^{60}O^{15}$ von Arnaudson ist dem Grönhartin so ähnlich, dass sie nur ein Hydrat = $H^3 + C^{60}H^{52}O^{12}$ davon zu sein scheint, und eben so ist auch die Zusammensetzung der

Pipitzahöinsäure = $C^{60}H^{80}O^{12}$ nur durch ein plus von 28 Atomen Wasserstoff davon verschieden (Jahresb. für 1856 S. 74.)

II. Pharmacie.

A. Apparate.

Marsh'scher Apparat. Die von Otto in seiner „Ausmittlung der Gifte“ empfohlene Reinigung des in dem Apparate hervorgebrachten gasförmigen Gemisches von Wasserstoff und Arsenikwasserstoff mittelst Durchleiten durch eine zur einen Hälfte mit Stücken von Kalihydrat (zur Wegnahme von aufspritzender Schwefelsäure) und zur anderen Hälfte mit Stücken von Chlorcalcium (zur Entwässerung) gefüllte Röhre ist von Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 159) einer experimentellen Prüfung unterworfen, und hat derselbe sie eben so zweckmässig als empfehlenswerth befunden. Als er aber dann dieselbe Reinigungsweise auf Antimonwasserstoffgas anwandte, machte er die Entdeckung, dass sich dasselbe dabei ganz anders und zwar so eigenthümlich verhält, um darauf eine scharfe und oft wohl sehr wünschenswerthe Trennung und Nachweisung von

Arsenikwasserstoff und *Antimonwasserstoff* gründen zu können, wenn ein Gemisch der beiden bekanntlich unter einerlei Umständen sich bildenden Gase aus dem Marsh'schen Apparate (natürlich auch gemengt mit vielem freien Wasserstoffgas) hervortritt. Während nämlich das Arsenikwasserstoffgas seiner ganzen Quantität nach unverändert und befriedigend gereinigt und entwässert durch Otto's Reinigungsröhre durchgeht, um dann in der Condensationsröhre durch Arsenikspiegel und durch Arsenikflecke an Porcellan vor der Brennspitze der Röhre etc. in gewöhnlicher Weise erkannt und festgestellt werden zu können, bleibt das Antimonwasserstoff-

gas in dem Kalihydrat, wenn die Stücke desselben nicht zu gross sind und nicht ein zu kurzer Theil der Reinigungsröhre damit gefüllt worden, vollständig zurück, während das etwa damit gemengte Arsenikwasserstoffgas unverkürzt durchgeht, woraus folgt, dass man Otto's Reinigungsröhre nicht anwenden darf, wenn man Antimonwasserstoffgas, allein oder mit Arsenikwasserstoffgas gemengt, hervorbringen und nachweisen will, dass sie aber vortheilhaft benutzt werden kann, wenn man auch bei Gegenwart von Antimon nur reines Arsenikwasserstoffgas für die nachweisenden Proben in die Condensationsröhre gelangen lassen wollte, nur muss zur völligen Zurückhaltung des Antimonwasserstoffs ein etwa 3 bis 4 Zoll langes Stück der Reinigungsröhre mit höchstens erbsengrossen Stückchen von Kalihydrat, gleichgültig ob vor oder hinter den Chlorcalciumstückchen, am besten aber wohl vor denselben, gefüllt worden seyn.

Das Antimonwasserstoffgas kann dann an den Kalistücken erkannt werden, indem es bei der Aufnahme von denselben zersetzt wird und sie mit einer glänzenden Schicht von metallischem Antimon überzieht. Diesen metallglänzenden Ueberzug verlieren die Kalistückchen an feuchter Luft sehr bald, und bringt man sie damit noch versehen in Wasser, so lösen sie sich darin unter Abscheidung metallglänzender Flocken, welche in der Flüssigkeit aber so rasch verschwinden und sich auflösen, dass man sie durch Filtriren nicht abscheiden kann. In der dann farblosen Flüssigkeit findet sich nun das Antimon, wahrscheinlich als antimonsaures Kali, und der metallisch glänzende Ueberzug der Kalistückchen scheint eine Legirung von Antimon und Kalium zu betreffen.

B. Allgemeine Verhältnisse.

Auflöslichkeit von Salzen in Wasser. Die Auflösbarkeit einer grossen Anzahl von Salzen in Wasser bei 0° und beim Siedepunkt ist von Mulder (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 258) bestimmt und auf relative Atomverhältnisse berechnet worden. Demnach bedarf bei 0° zur Lösung 1 Atom (alle berechnet im wasserfreien Zustande):

Chlornatrium = NaCl 18 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 109°,7) und beim Siedepunkte nur 16 Atome Wasser.

Chlorkalium = KCl 29 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 107°,65) und beim Siedepunkte nur 13 Atome Wasser.

Chlorammonium = NH⁴Cl 20 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 115°) und beim Siedepunkte nur 6,8 Atome Wasser.

Chlorbarium = BaCl 37,4 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 104°,4) und beim Siedepunkte nur 19 Atome Wasser.

Salpetersaurer Baryt = Ba \ddot{N} 290 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 101°,9) und beim Siedepunkte nur 41,7 Atome Wasser.

Salpetersaures Bleioxyd = $\text{Pb}\ddot{\text{N}}$ 50 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 104^{\circ},7$) und beim Siedepunkte nur 41,7 Atome Wasser.

Salpetersaures Natron = $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{N}}$ 13 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 117^{\circ},5$) und beim Siedepunkte nur 4,3 Atome Wasser.

Salpetersaures Kali = $\ddot{\text{K}}\ddot{\text{N}}$ 84 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 114^{\circ},1$) und beim Siedepunkte nur 3,4 Atome Wasser.

Schwefelsaures Kali = $\ddot{\text{K}}\ddot{\text{S}}$ 114 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 102^{\circ},25$) und beim Siedepunkte nur 36 Atome Wasser.

Schwefelsaures Natron = $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{S}}$ 162 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 103^{\circ},5$) und beim Siedepunkte nur 36 Atome Wasser.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd = $\text{N}\ddot{\text{H}}^4\ddot{\text{S}}$ 10,4 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 108^{\circ},9$) und beim Siedepunkte nur 6,8 Atome Wasser.

Schwefelsaures Manganoxydul = $\text{Mn}\ddot{\text{S}}$ 15,2 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 102^{\circ},5$) und beim Siedepunkte dagegen 18 Atome Wasser.

Schwefelsaure Talkerde = $\text{Mg}\ddot{\text{S}}$ 24,8 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 108^{\circ},4$) und beim Siedepunkte nur 8,6 Atome Wasser.

Schwefelsaures Zinkoxyd = $\text{Zn}\ddot{\text{S}}$ 20,3 Atome Wasser und die Lösung zersetzt sich schon bei $+ 50^{\circ}$ in saures und basisches Salz.

Schwefelsaures Kupferoxyd = $\text{Cu}\ddot{\text{S}}$ 57,8 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 104^{\circ}$) und beim Siedepunkte nur 11,4 Atome Wasser.

Schwefelsaures Thonerde-Kali = $\ddot{\text{K}}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{A}}\ddot{\text{l}}\ddot{\text{S}}^3$ 956 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 111^{\circ},9$) und beim Siedepunkte nur 13,6 Atome Wasser.

Schwefelsaures Eisenoxydul = $\text{F}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{S}}$ 107 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 100^{\circ}$) und beim Siedepunkte nur 20 Atome Wasser.

Phosphorsaures Natron = $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{a}}^2\ddot{\text{H}}\ddot{\text{P}}$ 631 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 106^{\circ},4$) und beim Siedepunkte nur 20 Atome Wasser.

Kohlensaures Natron = $\ddot{\text{N}}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{C}}$ 8,3 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 105^{\circ}$) und beim Siedepunkte nur 13 Atome Wasser.

Kohlensaures Kali = $\ddot{\text{K}}\ddot{\text{C}}$ 8,7 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 135^{\circ}$) und beim Siedepunkte nur 3,7 Atome Wasser.

Jodkalium = KJ 14,4 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 117^{\circ}$) und beim Siedepunkte nur 8,3 Atome Wasser.

Chlorcalcium = CaCl 12,4 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 179^{\circ},5$) und beim Siedepunkte nur 1,9 Atome Wasser.

Chlorstrontium = SrCl 20 Atome Wasser (die Lösung siedet bei $+ 118^{\circ},8$) und beim Siedepunkte nur 7,6 Atome Wasser.

Andere wichtige noch daran geknüpfte allgemeine Betrachtungen müssen in der Abhandlung nachgelesen werden.

C. Pharmacie der unorganischen Körper.

1. Elektronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

Oxygenium. Sauerstoff.

Bei der im vorhergehenden Jahresberichte, S. 112, angegebenen Entwicklung von

Sauerstoffgas aus Chlorkalk mit Cobalt-superoxyd von Fleitmann kann nach Stolba (Journ. für pract. Chemie XCVII, 309) sowohl die lästige Herstellung einer klaren Lösung des Chlorkalks in Wasser als auch die Anwendung des kostspieligen Cobalt-superoxyds eben so einfach als zweckmässig umgangen werden, wenn man den Chlorkalk mit Wasser zu einem dickflüssigen Brei so verreibt, dass darin der Chlorkalk vollkommen vertheilt ist, diesen Brei in einem Kolben mit einer geringen Menge von salpetersaurem Kupferoxyd oder von Kupferchlorid, dann mit einigen erbsengrossen Stückchen Paraffin versetzt und nun erwärmt, worauf eine eben so ruhige als regelmässige Entwicklung von Sauerstoffgas erfolgt, indem das Paraffin dann schmilzt, die Oberfläche der Masse als eine dünne Schicht überdeckt und dadurch das so unangenehme Schäumen derselben verhindert.

Stolba ist der Ansicht, dass wenn der Chlorkalk auch im Verhältniss zu seinem Gewichte nur wenig Sauerstoff liefert, indem die Menge desselben aus einem Chlorkalk, der 25 Proc. actives Chlor ausweist, nur 5,6 Procent betragen kann, die Entwicklung des Sauerstoffs aus dem Chlorkalk doch sehr zu empfehlen wäre, weil das daraus hervorgehende Gas sehr rein sei, die Entwicklung daraus leicht und bequem ausgeführt werden könne, und weil gegenwärtig auch ein sehr guter Chlorkalk billig zu erhalten stehe.

Dietzenbacher (Compt. rend. LX, 1022) hat ferner gezeigt, dass eine Mischung von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu gleichen Volumen nicht allein eines der kräftigsten Oxydationsmittel ist, sondern dass sie auch beim Erhitzen bis zum Sieden eine reichliche Menge von reinem Sauerstoff entwickelt (wahrscheinlich weil sich darin aus \ddot{N} und $2\ddot{S}$ mit $2H$ oder $1H$ die Verbindung $\ddot{N}\ddot{S}^2 + 2H$ oder $\ddot{N}\ddot{S}^2 + H$ — Jahresb. für 1864 S. 128 — erzeugt).

Dadurch erklärt Dietzenbacher die fast augenblickliche Verwandlung des Arseniks in arsenige Säure durch jenes Gemisch, so wie die rasche Entzündung von Kohle, Russ und Phosphor beim Zusammentreffen damit, welche Entzündung sogar gefährlich verlaufen kann. Selbst rother Phosphor wird durch das Gemisch theilweise zu phosphoriger Säure oxydirt, während sich das Gemisch damit entzündet und dicke rothe Dämpfe dabei entwickelt.

Dagegen werden sonst leicht oxydirbare Metalle (Zink, Eisen, Kupfer und Zinn) von der Säuremischung merkwürdigerweise nicht

angegriffen, selbst nicht beim Erhitzen, und können jene Metalle mehrere Tage lang darin liegen, ohne sich dann verändert zu zeigen.

Baumwolle verwandelt sich darin zu einer Schiesswolle, welche sich weder in Alkohol noch in Aether löst, und taucht man sie nicht sogleich ganz in das Säuregemisch ein, so entzündet sich der ausserhalb desselben gebliebene Theil der Baumwolle und verbrennt lebhaft mit starker Entwicklung von rothen Dämpfen.

Sulphur. Schwefel.

Sulfidum hydrogenicum. Für eine billige Bereitung des Schwefelwasserstoffgases empfiehlt Reinsch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 27) das schon früher dazu gebräuchlich gewesene Schwefelcalcium, dasselbe aber für diesen Endzweck auf die Weise herzustellen, dass man 12 Theile gewöhnlichen ungebrannten und gemahlene Gyps, 3 Theile gebrannten Gyps und 4 Theile Steinkohlenpulver mit Wasser zu einem bildsamen Teig vermischt, daraus 4 Zoll lange, 2 Zoll breite und $1\frac{1}{2}$ Zoll dicke Stücke formt, dieselben mit Steinkohlenpulver überstreut, trocknet und nun 2 Stunden lang zwischen Coaks in einem gut ziehenden Windofen einer starken Glühhitze aussetzt. Nach dem Erkalten hat man dann leichte, ringsum dünn mit Calciumoxysulfuret umgebene und innen aus pflanzlichblüthrothem Schwefelcalcium bestehende Stücke, die in nussgrosse Stücke zerbrochen und in einem gut schliessenden Glase aufbewahrt werden, und welche, wenn man sie in einer Entwicklungsflasche mit Wasser und Salzsäure übergiesst, sehr gleichmässig ganz reines Schwefelwasserstoffgas entwickeln sollen. — Führt dasselbe aber nicht auch mehr oder weniger Salzsäuregas mit sich? was bekanntlich so schwer durch Waschen zu beseitigen ist, dass man bei der Entwicklung aus Schwefeleisen mit Schwefelsäure stehen geblieben ist.

Nitrogenium. Stickstoff.

Acidum nitricum. Mit der grössten Sorgfalt sind die specifischen Gewichte und die Procent-Gehalte an wasserfreier Säure = \ddot{N} und an $H\ddot{N}$ in den verschiedenen wasserhaltigen *Salpetersäuren* von Kolb (Compt. rend. LXIII, 314) bestimmt und in der folgenden Tabelle aufgestellt worden:

Gehalt an		Spec. Gewicht		Contraction.
\ddot{N}	$H\ddot{N}$	Bei 0°	Bei + 15°	
85,71	100,00	1,559	1,530	0,0000
85,57	99,84	1,559	1,530	0,0004
85,47	99,72	1,558	1,530	0,0010
85,30	99,52	1,557	1,529	0,0014
83,90	97,89	1,551	1,523	0,0065
83,14	97,00	1,548	1,520	0,0090
82,28	96,00	1,544	1,516	0,0120

Gehalt an		Spec. Gewicht		Contraction.
\ddot{N}	und $H\ddot{N}$	Bei 0°	Bei 15°	
81,66	95,27	1,542	1,514	0,0142
80,57	94,00	1,537	1,509	0,0182
79,72	93,01	1,533	1,506	0,0208
78,85	92,00	1,529	1,503	0,0242
78,00	91,00	1,526	1,499	0,0272
77,15	90,00	1,522	1,495	0,0301
76,77	89,56	1,521	1,494	0,0315
75,43	88,00	1,514	1,488	0,0354
74,95	87,45	1,513	1,486	0,0369
73,86	86,17	1,507	1,482	0,0404
72,86	85,00	1,503	1,478	0,0433
72,00	84,00	1,499	1,474	0,0459
71,14	83,00	1,495	1,470	0,0485
70,28	82,00	1,492	1,467	0,0508
69,39	80,96	1,488	1,463	0,0531
68,57	80,00	1,484	1,460	0,0566
67,71	79,00	1,481	1,456	0,0580
66,56	77,66	1,476	1,451	0,0610
65,14	76,00	1,469	1,445	0,0643
64,28	75,00	1,465	1,442	0,0666
63,44	74,01	1,462	1,438	0,0688
62,57	73,00	1,457	1,435	0,0708
62,05	72,39	1,455	1,432	0,0722
61,06	71,24	1,450	1,429	0,0740
60,00	69,96	1,444	1,423	0,0760
59,31	69,20	1,441	1,419	0,0771
58,29	68,00	1,435	1,414	0,0784
57,43	67,00	1,430	1,410	0,0796
56,57	66,00	1,425	1,405	0,0806
55,77	65,07	1,420	1,400	0,0818
54,85	64,00	1,415	1,395	0,0830
54,50	63,59	1,413	1,393	0,0833
53,14	62,00	1,404	1,386	0,0846
52,46	61,21	1,400	1,381	0,0850
51,43	60,00	1,393	1,374	0,0854
51,08	59,59	1,391	1,372	0,0855
50,47	58,88	1,387	1,368	0,0861
49,71	58,00	1,382	1,363	0,0864
48,86	57,00	1,376	1,358	0,0868
48,08	56,10	1,371	1,353	0,0870
47,14	55,00	1,365	1,346	0,0874
46,29	54,00	1,359	1,341	0,0875
46,12	53,81	1,358	1,339	0,0875
45,40	53,00	1,353	1,335	0,0875
44,85	52,33	1,349	1,331	0,0875
43,70	50,99	1,341	1,323	0,0872
42,83	49,97	1,334	1,317	0,0867

Gehalt an		Spec. Gewicht		Contraction.
\ddot{N}	$\ddot{H}\ddot{N}$	Bei 0°	Bei 15°	
42,00	49,00	1,328	1,312	0,0862
42,14	48,00	1,321	1,304	0,0856
40,44	47,18	1,315	1,298	0,0850
39,97	46,64	1,312	1,295	0,0848
39,57	45,00	1,300	1,284	0,0835
37,31	43,53	1,291	1,274	0,0820
36,00	42,00	1,280	1,264	0,0808
35,14	41,00	1,274	1,257	0,0796
34,28	40,00	1,267	1,251	0,0786
33,43	39,00	1,260	1,244	0,0775
32,53	37,95	1,253	1,237	0,0762
30,86	36,00	1,240	1,225	0,0740
29,29	35,00	1,234	1,218	0,0729
29,02	33,86	1,226	1,211	0,0718
27,43	32,00	1,214	1,198	0,0692
26,57	31,00	1,207	1,192	0,0678
25,71	30,00	1,200	1,185	0,0664
24,85	29,00	1,194	1,179	0,0650
24,00	28,00	1,187	1,172	0,0635
23,14	27,00	1,180	1,166	0,0616
22,04	25,71	1,171	1,157	0,0593
19,71	23,00	1,153	1,138	0,0520
17,14	20,00	1,132	1,120	0,0483
14,97	17,47	1,115	1,105	0,0422
12,85	15,00	1,099	1,089	0,0336
11,14	13,00	1,085	1,077	0,0316
9,77	11,41	1,075	1,067	0,0296
6,62	7,22	1,050	1,045	0,0206
3,42	4,00	1,026	1,022	0,0112
1,71	2,00	1,013	1,010	0,0055
0,00	0,00	1,000	0,999	0,0000

Die bei 0° und + 15° gemachten Bestimmungen der specif. Gewichte sind sämmtlich auf den luftleeren Raum reducirt, und der Gehalt aller der wasserhaltigen Säuren wurde einfach auf die Weise ermittelt, dass Kolb eine genau abgewogene Menge der Säuren mit einer überschüssigen, aber ebenfalls genau abgewogenen Quantität von chemisch reiner kohlensaurer Kalkerde sättigte, den ungelösten kohlensauren Kalk wieder wog und nach dem Verlust die Salpetersäure berechnete.

Die dazu verwandte Salpetersäure war chemisch rein, und aus der Tabelle ergibt sich, dass die grösste Contraction bei der Säure stattfindet, welche ungefähr 46,2 Proc. Salpetersäure enthält und der Formel $\ddot{N}H_7$ entspricht, während man sie vielmehr bei der = $\ddot{N}H_4$ hätte erwarten sollen (Jahresber. für 1845 S. 84), weil mehr als 4 Atome Wasser doch wohl nicht als mit der Säure chemisch verbunden angesehen werden können.

Phosphorus. Phosphor.

Ueber die Nebel, welche der *Phosphor* bekanntlich in Berührung mit der Luft hervorbringt, und über deren Ursache und Bedeutung verschiedene Ansichten aufgestellt worden sind, hat Schmid (Journ. für pract. Chemie XCVIII, 414) unter Mitwirkung von Fresenius eine Reihe von Beobachtungen angestellt, woraus er darüber die folgenden Schlüsse zieht:

Die Nebel entstehen, gleichwie das Leuchten des Phosphors durch Oxydation des durchsichtigen Phosphordampfs und sind da, wo sie entstehen, sich oxydirender und dadurch leuchtender Phosphor. Einmal entstanden, sind sie im Sauerstoff oder in einem indifferenten Gase suspendirte Phosphorsäure, unter Umständen noch mit phosphoriger Säure oder mit freiem Phosphor gemengt. Die Natur der Nebel ist lokal different, je nach den Mengen-Verhältnissen zwischen Phosphor und Sauerstoff; das Leuchten, so wie die Nebelbildung ist in abgesperrten Gasen um so verbreiteter, je verdünnter der Sauerstoff.

Der Phosphor bildet direct mit freiem Sauerstoff die Nebel und leuchtet, er bedarf dazu kein Wasser. Die Nebelbildung ist weder durch Wasser-Zersetzung noch durch Wasser-Bindung bedingt.

Wasserstoffsperoxyd und salpetrigsaures Ammoniumoxyd sind nur zufällige Bestandtheile der Nebel.

Polarisation des Sauerstoffs und Nebelbildung (Leuchten) sind nicht gleichzeitige Prozesse, sie bedingen sich jedenfalls nicht.

Die Polarisation, bei der immer gleichzeitig Ozon und Antozon entstehen, erfordert Wasser.

Der Geruch der sogenannten „Phosphorluft“ rührt sehr oft nicht von Ozon, sondern von Phosphordampf, vermuthlich im Oxydationsacte, her.

Durch die schnelle Verbrennung des Phosphors in freier Luft bei hoher Temperatur entsteht nicht bloss Phosphorsäure, sondern es lassen sich in dem aufsteigenden Rauche stets auch Spuren von phosphoriger Säure nachweisen, und darf man daher, weil die phosphorige Säure sehr verbrennlich ist, wohl annehmen, dass bei der raschen Verbrennung des Phosphors das erste Product die phosphorige Säure und das zweite die Phosphorsäure ist, und Schmid ist der Ansicht, dass dieses auch bei der langsamen Verbrennung der Fall sey; in dem Phosphor und Wasser enthaltenden Kolben findet sich nämlich die phosphorige Säure geschützt in Lösung, die Vorlage enthält nur Phosphorsäure oder auch nur so wenig phosphorige Säure, dass sich diese als aus dem bis dahin übergegangenen und erst hier oxydirten Phosphor ableiten lässt. Da nun das Leuchten selbst dann stattfindet, wenn (wie im Wasserstoff) noch freier Phosphor übergeht und ein Leuchten nur in der Nähe der Phosphorstücke gesehen wird, wo also der Phosphordampf vorwiegt, so dürfte wohl anzunehmen sein, dass das Leuchten der Bildung des niederen Oxyds und nicht der der Phosphorsäure zukommt.

In Bezug auf die Polarisationstheorie glaubt Schmid noch folgenden Schluss ziehen zu können: Der Versuch ergab, dass die

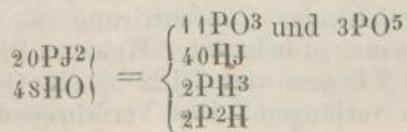
Ozonisation Wasser erfordert; Phosphor und Wasser wirken aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander; mit der Behauptung, dass der Phosphor bei Gegenwart von Wasser den Sauerstoff ozonisire, spricht man bloss ein Factum aus, die Begriffe von Disponirung oder Contact noch mit hinzuziehend. Die Phosphorsäure ozonisirt den Sauerstoff nicht. Es ist daher möglich, dass der Phosphor gar nicht ozonisirt, sondern dass dieser Process die Folge der Reaction eines Phosphoroxyds und des Wassers ist, eine Auffassung, die auch darin Begründung findet, dass Ozon nur bei einem gewissen Verhältnisse des Ueberschusses von Phosphordampf Statt hat.

Weisse Modification vom Phosphor. Ueber diese von Phipson (Jahresb. f. 1856 S. 85) aufgestellte allotropische Form des Phosphors gibt Baudrimont (Compt. rend. LXI, 857) an, dass sie nur unter Zutritt von Luft gebildet werde, und zwar während der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs aus derselben auf den Phosphor. Baudrimont fand nämlich, dass das über den Phosphor stehende Wasser sauer wird (was nicht mehr unbekannt ist), dass die Bildung des weissen Phosphors aufhört, wenn die in dem Wasser enthaltende Luft verbraucht worden ist, und dass derselbe in luftfreiem Wasser niemals entsteht.

Nach Baudrimont besitzt ferner dieser undurchsichtige weisse Phosphor, welcher unter einem Mikroskop völlig amorph erscheint, denselben Schmelzpunkt, dieselben Löslichkeiten und dieselben Reactionen, wie der gewöhnliche durchsichtige Phosphor.

Phosphorwasserstoff, fester = P^2H . Es ist schon lange bekannt gewesen dass, wenn man 6 Theile Phosphor und 49 Theile Jod vorsichtig in Schwefelkohlenstoff auflöst und von der Lösung den Schwefelkohlenstoff langsam wieder abdestillirt, das entstandene *Phosphorjodür* = PJ^2 in schönen orangeröthen Krystallen zurückbleibt und dass sich dieses Jodür, wenn man es mit Wasser in Berührung bringt, damit verwandelt in Jodwasserstoff, Phosphorsäure und phosphorige Säure unter Entwicklung von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas und unter Abscheidung von gelben Flocken, welche letzteren von Gay-Lussac, Corenwinde, Hittorf etc. für fein zertheilten Phosphor erklärt worden sind. Inzwischen sind diese Flocken von Rüdorff (Poggend. Annal. CXXVIII, 473) genauer untersucht und hat es sich dabei herausgestellt, dass sie der feste Phosphorwasserstoff = P^2H sind.

Am besten und meisten erhält man diesen Phosphorwasserstoff, wenn man das Phosphorjodür in heisses Wasser einträgt und die sich dann ausscheidenden Flocken sammelt. Man erhält jedoch von 100 Theilen Phosphorjodür nur 1,9 bis 2,3 Theile festen Phosphorwasserstoff, dessen Bildung die folgende Gleichung nun klar vor Augen legt:



nach welcher man (theoretisch berechnet) 2,2 Procent festen Phosphorwasserstoff erhalten sollte.

Derselbe ist hell orangegeleb, trocken geruchlos, riecht feucht nach Phosphorwasserstoffgas und oxydirt sich nur sehr langsam. Beim Erhitzen wird er zersetzt in Phosphor, Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoffgas.

Acidum phosphoricum. Zur gleichzeitigen Bereitung von reiner *Phosphorsäure* und von sowohl Jodwasserstoffsäure als auch Jodkalium hat Pettenkofer (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVIII, 57) als eine Verbesserung seiner Methode der Darstellung von Jodkalium (Jahresb. für 1862 S. 122 und für 1863 S. 188 und 98) das folgende Operations-Verfahren angegeben:

Man bringt $\frac{1}{2}$ Unze Phosphor in 12 Unzen + 60 bis 70° warmes Wasser, fügt von 8 Unzen Jod etwa 1 Unze unter Umrühren hinzu und giesst darauf die bereits entstandene Lösung von Jodwasserstoffsäure von dem erzeugten Jodphosphor ab und auf die noch übrigen 7 Unzen Jod in einer Schale, welches in dem Maasse als Jodwasserstoff vorhanden, sich auflöst. Diese Lösung wird nun wieder auf den Phosphor zurückgegossen, der das Jod in Jodwasserstoff verwandelt, in Folge dessen sie wieder viel Jod auflösen kann, und daher giesst man sie so oft wiederholt auf das restirende Jod und nach Sättigung damit zurück auf den Phosphor, bis alles Jod als Lösung zu dem Phosphor gekommen ist, worauf die nun rothbraune Flüssigkeit sich allmählig von selbst durch den noch übrigen Phosphor völlig entfärbt, von welchem dann nur noch ein kleiner Rest in der amorphen Modification übrig bleibt und von dem man sie abgiesst oder besser abfiltrirt. Diese Flüssigkeit enthält nun ausser etwas Phosphorsäure nur phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure, so dass, wenn man sie aus einer Retorte mit abgekühlt gehaltener Vorlage über freiem Feuer bis zur Syrupdicke abdestillirt, in der Vorlage eine Lösung von so vieler Jodwasserstoffsäure, wie aus den angewandten 8 Unzen Jod resultiren kann, und als Rückstand eine syrupdicke Lösung von phosphoriger Säure mit etwas Phosphorsäure von der angewandten halben Unze Phosphor mit einem nur geringen Rückhalt von der Jodwasserstoffsäure erhalten wird, und aus diesem Rückstande wird alsdann die

a. *Phosphorsäure* rein erhalten, wenn man ihn unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale bringt und einige Tropfen von rother rauchender Salpetersäure dazu setzt, wodurch sich der Rest von Jodwasserstoff darin in Wasser und abgeschiedenes Jod verwandelt, welches letztere dann abfiltrirt wird. Nun erhitzt man die durch etwas Jod gelb gefärbte Flüssigkeit, wobei sie durch Verflüchtigung des Jods rasch farblos wird, verdunstet sie und verwandelt nach hinreichender Concentrirung die phosphorige Säure durch Salpetersäure etc. in bekannter Weise zu Phosphorsäure. Man erhält davon 6 bis 7 Unzen von 1,122 specif. Gewicht, wie solches die Pharmacopoen verlangen. Das Verfahren dabei hat Petten-

kofer speciell angegeben, aber als bekannt kann ich die Mittheilung desselben übergehen.

Pettenkofer hat dabei keine Reinigung der Phosphorsäure von Arsenik gefordert, aber zum Schluss angeführt, dass er die erhaltene Säure völlig frei von Arsensäure und von Schwefelsäure gefunden habe, obwohl in dem angewandten Phosphor ein geringer Gehalt an Arsenik und an Schwefel vorhanden gewesen sei. — Das Destillat endlich ist

b. *Jodwasserstoffsäure*, welche gewöhnlich durch ein wenig freies Jod gelblich gefärbt ist, und welche man, wiewohl sie sich in angefüllten und gut schliessenden Gläsern lange Zeit unverändert aufbewahren lässt, zweckmässig wohl gleich zu

Jodkalium bearbeitet. Pettenkofer empfiehlt zu ihrer Sättigung reines doppelt kohlensaures Kali, von dem die aus den 8 Unzen Jod erhaltene Jodwasserstoffsäure ungefähr 50 Drachmen erfordern wird. Das dabei erhaltene Jodkalium soll gleich so völlig rein, namentlich frei von Chlor, Schwefelsäure und Jodsäure sein, dass nur die letzten Anschläge davon eine Spur kohlensaures Kali enthalten und in dem Falle, wo das Jod organische Stoffe enthielt, etwas gelblich ausfallen.

Nachweisung des Phosphors bei Vergiftungen. Die von Herzog (Jahresb. für 1860 S. 94) empfohlene und dann von Blondlot (das. für 1861 S. 95—96) zu verbessern gesuchte Methode, in organischen Massen vorhandenen, aber schon zu phosphoriger Säure oxydirten Phosphor auf die Weise noch zu erkennen und festzustellen, dass man aus der phosphorigen Säure mit Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure gasförmigen Phosphorwasserstoff zu entwickeln sucht und diesen in der dort angegebenen Art nachweist, wird von Herapath (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 57) für völlig unzulässig erklärt, indem er gefunden hat, dass nicht bloss \dot{P} und \ddot{P} , sondern auch Phosphorsäure = \ddot{P} mit nascentem Wasserstoff das Phosphorwasserstoffgas hervorbringen kann. Zu diesen Versuchen verwandte Herapath theils weiss gebrannte Knochen, theils ungebrannte Knochen, theils reine Phosphorsäure und phosphorsaures Natron, theils Eingeweide von Schafen etc., und als er diese Gegenstände unter geeigneten Verhältnissen mit Zink und Salzsäure behandelte, war es leicht, in dem sich entwickelnden Gase sicher Phosphorwasserstoffgas nachzuweisen, sowohl durch den schwarzen Niederschlag in einer mit Ammoniak versetzten Silber-Auflösung, als auch durch Darstellung von Phosphorsäure aus dem schwarzen Niederschlage mit Salpetersäure (vgl. auch Jahresb. für 1865 S. 96).

Da nun die Phosphorsäure sowohl in allen Nahrungsmitteln, wie auch in festen und flüssigen thierischen Substanzen ausserordentlich verbreitet vorkommt, so kann jedenfalls aus einer solchen vermeintlichen Nachweisung von phosphoriger Säure durchaus kein gültiger Schluss auf vorhanden gewesenen Phosphor gemacht werden, und die Annahme einer Vergiftung mit Phosphor erscheint

demnach nur dann gerechtfertigt, wenn man denselben nach anderen Methoden im unoxydirten Zustande constatirt.

Natürlich berühren die Ergebnisse der Versuche von Hera-path durchaus nicht die von mir im Jahresberichte für 1854 S. 84—85, angegebene Methode, indem sich dieselbe wohl auf die Bildung von Phosphorwasserstoffgas gründet, aber unter Verhältnissen, welche über vorhandenen und noch nicht oxydirten Phosphor keinen Zweifel gestatten.

Arsenicum. Arsenik.

Acidum arsenicosum. Die *arsenige Säure* verwandelt sich durch Salpetersäure bekanntlich sehr leicht in Arseniksäure unter Entwickelung von rothen Dämpfen, die man gewöhnlich für salpetrige Säure = \ddot{N} ausgibt. Inzwischen hat Nylunder (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 66) nun eine genaue Untersuchung darüber angestellt und dadurch entschieden nachgewiesen, dass der rothe Dampf von Untersalpetersäure = \ddot{N} ausgemacht wird.

(Jedes Atom arseniger Säure = $\ddot{A}s$ reducirt also 2 Atome Salpetersäure, jedes zu \ddot{N} . Ref. kann hinzufügen, dass ganz dasselbe stattfindet, wenn man eine concentrirte Lösung von *phosphoriger Säure* = \ddot{P} mit Salpetersäure zu Phosphorsäure = \ddot{P} oxydirt).

Eine mit Salzsäure versetzte Lösung der *arsenigen Säure* in Wasser, wie sie nach Gay-Lussac's Methode zur Prüfung von Chlorkalk gebraucht wird, hatte Wittstein (dessen Vierteljahresschrift für pract. Pharmac. XV, 91) für diesen Endzweck in grösserer Menge bereitet und seit 1857, also ungefähr 8 Jahre lang vorräthig gehalten, und als er jetzt den Rest davon genauer prüfte, fand er alle arsenige Säure noch unverändert darin, also zu keinem Theil in Arseniksäure übergegangen.

Unter dem Einfluss von Säuren verhält sich die arsenige Säure in Lösung demnach anders, als unter dem von Alkalien, durch welchen sie bekanntlich, wenn auch langsam (Jahresber. für 1860 S. 101) Sauerstoff aufnimmt, um in die viel stärkere Arseniksäure überzugehen.

Stibium. Antimon.

Stibium oxydatum. Ueber die beiden bereits erkannten isomeren Modificationen von *Antimonoxyd* hat Terreil (Compt. rend. LXII, 302) einige sie bestätigende weitere Beobachtungen gemacht und mitgetheilt. Das Oxyd, welches beim Rösten von Schwefelantimon an der Luft gebildet wird, tritt stets in der *prismatischen* Form auf, und das *octaëdrische* nur dann, wenn man das prismatische Oxyd sublimirt. Das octaëdrische Oxyd ist viel stabiler als das prismatische, wie man dieses daraus deutlich sieht, dass die prismatischen Krystalle durch Schwefelamm onium sogleich

roth und dann aufgelöst werden, während die octaëdrischen sich darin gar nicht verändern und selbst ihren Glanz behalten. Das prismatische Oxyd hat 3,72 und das octaëdrische Oxyd 5,11 specif. Gewicht. Das octaëdrische Oxyd gibt mit Natronlauge eine Lösung, woraus $\text{NaSb} + 6\text{H}$, und das prismatische Oxyd mit Natronlauge eine Lösung, woraus $\text{NaSb}^3 + 2\text{H}$ anschießt. Das $\text{NaSb} + 6\text{H}$ wird von Schwefelammonium nicht angegriffen, aber das $\text{NaSb}^3 + 2\text{H}$ wird sogleich dadurch zersetzt und langsam völlig aufgelöst.

Die Lösung des antimonigsauren Natrons fällt salpetersaures Silber weiss, der Niederschlag ist in Salpetersäure löslich und wird durch Ammoniak braun und dann aufgelöst. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fallen nur eine sauer gemachte Lösung roth. Die Lösung des antimonigsauren Natrons fällt ferner die Lösungen von Eisenoxydsalzen gelblich weiss, von essigsaurem Bleioxyd weiss, von schwefelsaurem Kupferoxyd bläulichweiss, von salpetersaurem Quecksilberoxydul weiss, und alle diese Fällungen lösen sich in verdünnter Salpetersäure auf.

Sulfidum stibiosum nativum. Die Grauspiessglanzerzsorten von Rosenau (N^o 1) und von Duschmad (N^o 2) sind von Blum und von Casselmann (Pharmac. Zeitschrift f. Russland IV. 356) analysirt worden und zwar mit den folgenden Resultaten:

	N ^o 1		N ^o 2	
	Blum.	Casselmann.	Blum.	Casselmann.
SbS ³	99,504	99,250	99,553	99,586
FeS ²	0,325	0,430	0,302	0,308
SiO ³	0,180	0,325	0,130	0,065
HO	Spur	Spur	Spur	Spur

Beide Sorten stimmen danach in ihrer Mischung so überein, wie wenn sie aus ein und demselben Lager gewonnen worden wären, und stellen sie sich sowohl durch diese Resultate wie auch durch ihre äussere Beschaffenheit als vorzüglich gute Arten heraus, um so mehr, da Arsenik nicht darin zu entdecken war. — An verschiedenen Lagerstätten würde demnach das Grauspiessglanzerz an einerlei Fundort ungleich beschaffen sein, indem bei den früheren Analysen z. B. in dem Rosenauer Mineral (Jahresb. für 1850 S. 74 und für 1860 S. 102) ein Gehalt an Arsenik gefunden worden ist.

Stibium sulphuratum aurantiacum. Die über den Goldschwefel bei Apotheken-Revisionen in Preussen angeblich sehr häufig wegen eines Gehalts an Säure gemachten Monita haben Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 261) zu erörtern veranlasst, in wie weit diese Monita zu rechtfertigen seien oder nicht.

Die Ph. bor. sagt vom Goldschwefel: „qui est saporis acidi, eluendo ab acido liberetur“. Nun ist es aber, wie Hager richtig hinzufügt, schon lange bekannt, dass dieses Präparat aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, um damit Antimonoxyd und Schwefelsäure zu

bilden, durch welche letztere er eine saure Reaction bekommt, und dass diese Oxydation schon beim Waschen und Trocknen beginnt, so dass das auch mit aller Sorgfalt bereitete und eben erst fertig gewordene Präparat schon das Lackmuspapier röthet, wenn man es durchfeuchtet darauf legt, den Gehalt an Säure aber noch nicht durch einen sauren Geschmack zu erkennen gibt, und darin liegt nun nach Hager die Grenze, wo der Goldschwefel wegen freier Säure keinen Tadel verdiene oder monirt werden müsse: Zeigt derselbe also erst einen so geringen Gehalt an Schwefelsäure, dass er nur mit Lackmuspapier erkannt werden kann, so würde das Monitum darüber wegen der natürlichen Verhältnisse des Goldschwefels ein ungerechtes sein, aber dagegen erscheint dasselbe gerechtfertigt, wenn, wie auch die Pharmacopoe es selbst anerkennt, die Säure darin sich allmählig so vermehrt hat, um schon durch den sauren Geschmack erkannt werden zu können, und nur in diesem Falle würde das Entfernen der Säure durch Auswaschen beansprucht werden können. Dieselbe Bedeutung, wie das Röthen von Lackmuspapier, würde daher auch eine geringe Trübung haben, welche Chlorbarium in einem mit dem Goldschwefel geschüttelten und wieder abfiltrirten Wasser hervorbringt, indem sie nach dem Obigen jeder frisch und tadelfrei bereitete Goldschwefel schon geben wird.

Da nun mit dem Gehalt an freier Säure auch eine entsprechende Beimischung von Antimonoxyd gleichen Schritt hält, so wird man auch dieses Oxyd stets in jedem Goldschwefel finden, dasselbe offenbar aber nur erst dann tadeln dürfen, wenn die Quantität desselben einer Menge von Säure entspricht, die durch den Geschmack erkannt werden kann, oder wenn in Folge eines öfteren Wegwaschen der Säure die Menge des Oxyds grösser gefunden würde, als einer nur durch Lackmuspapier erkennbaren Menge von Schwefelsäure entspricht, was daher ein Revisor sehr sorgfältig zu ermässigen hat, ehe er tadelt.

Chromium. Chrom.

Acidum chromicum. Da die *Chromsäure* in den bekannten schön rothen Prismen allgemein als eine wasserfreie Säure angenommen wird, ohne dass solches durch Versuche erwiesen wäre; da ferner nach Naquet dieser Annahme entgegen die Säure der Formel $\text{H}\ddot{\text{C}}\text{r}$ entsprechen und selbst eine wasserfreie Säure noch unbekannt seyn soll, so wie auch die in orangefarbenen Oblongo-Octaëdern angeschossene Säure nach Pelouze und Fremy Wasser enthalten und dieses erst in einer mit der Zersetzung der Säure zusammenfallenden Temperatur aus derselben weggehen soll, so hat Rammelsberg Versuche zur Beseitigung dieser Widersprüche und Unsicherheiten angestellt, und hat er dabei gefunden, dass die gewöhnliche Chromsäure wirklich wasserfrei ist und der Formel $\ddot{\text{C}}\text{r}$ entspricht, was aber nicht ausschliesst, dass ihr, in der ge-

wöhnlichen Art dargestellt, noch sowohl freie Schwefelsäure als auch schwefelsaures und einfach chromsaures Kali mechanisch anhängen und beigemischt sein kann. (Poggen d. Annal. CXXVII, 492).

Jodum. Jod.

Vorkommen des Jods. Nadler (Journal für pract. Chemie XCIX, 183) hat über das angebliche allgemein verbreitete Vorkommen des Jods (Jahresber. für 1853 S. 84) eine sehr verdienstliche Arbeit ausgeführt, indem er die Luft, die gewöhnlichen Nahrungsstoffe (Wasser, Brod, Milch, Eier, Leberthran, Spongia marina) und verschiedene Pflanzen mit aller Sorgfalt auf einen Gehalt an Jod prüfte. In der Luft, im Trinkwasser und den gewöhnlichsten Nahrungsmitteln (Brod, Eier und Milch) konnte er kein Jod finden. Dagegen konnte er nach dem Genuss von Jodpräparaten sowohl in der Milch und in Eiern als auch im Harn und im Schweiss das Jod nachweisen, woraus folgt, dass das Jod, wenn es den Nahrungsmitteln auch zugeführt wird, dieselben doch sehr bald wieder verlässt.

Für die Pathologie und Therapie hat jedoch diese Untersuchung einen eben so grossen Werth, wie sie für die Pharmacie kaum eine Bedeutung besitzt, daher ich den interessanten speciellen Inhalt der Abhandlung jenen Disciplinen überweise.

Nachweisung des Jods in Flüssigkeiten, worin es in Gestalt eines Jodürs vorkommt. Dazu hat man bekanntlich dasselbe erst frei zu machen, bevor man es durch Kleister erkennen oder durch Chloroform ausziehen kann, und hat man zu jener Freimachung bisher entweder Chlor oder Salpetersäure oder Eisenchlorid oder am besten Wasserstoffsperoxyd angewendet, in allen Fällen nach vorheriger Ansäuerung der Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Lea (Zeitschrift der Chemie 2 Ser. II, 512) empfiehlt nun, zu diesem Endzweck eine verdünnte Lösung von zweifach chromsaurem Kali anzuwenden, womit es immer sicher glücken soll, selbst die kleinsten Mengen von Jod in der mit Kleister versetzten Flüssigkeit zu entdecken.

Diese Anwendung des chromsauren Kalis ist übrigens schon von Luchs (Jahresber. für 1862 S. 112) zur Gewinnung von Jod vorgeschlagen worden.

Acidum hydrojodinicum. Eine neue beiläufige und daher vortheilhafte Bereitungsweise der *Jodwasserstoffsäure* für ihre Verwendung als solche oder zur Herstellung von Jodmetallen durch Sättigung mit basischen Oxyden, namentlich zur Bereitung von Jodkalium, ist nach Pettenkofer bereits S. 177 bei dem Artikel „Acidum phosphoricum“ mitgetheilt worden.

Borum. Bor.

Acidum boracicum. Die eigenthümliche Rolle, welche die *Borsäure* bekanntlich bei ihrer Reaction auf Curcumapigment spielt,

hat sich auf eine interessante Weise aufzuklären angefangen, worüber das Weitere bereits S. 39 im Artikel „Curcuma longa“ mitgeteilt worden ist.

Die *Hydrate* oder Verbindungsstufen der Borsäure mit Wasser sind von Merz (Journ. für practische Chemie. XCIX, 179) studirt worden, und hat er gefunden, dass die gewöhnliche Borsäure in Schuppen, wie sie sowohl aus heissem Wasser beim Erkalten als auch beim freiwilligen Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung angeschossen erhalten wird, immer der Formel B^3H^3 entspricht, deren Wassergehalt 43,45 Proc. beträgt.

Diese Säure ist luftbeständig und verliert auch bei $+ 70^\circ$ noch kein Wasser, aber bei $+ 100^\circ$ gibt sie zwei Drittel desselben ab und dann ist sie = B^2H , welche Formel 20,45 Proc. Wasser voraussetzt.

Wird diese letztere Säure etwa 40 Stunden lang bei $+ 140^\circ$ erhitzt, so verwandelt sie sich in B^2H , worin der Wassergehalt nur noch 11,39 Procent beträgt.

In einer höheren Temperatur von $+ 200$ bis 220° verliert die letztere Säure unter starkem Aufblähen weiter Wasser, aber selbst bei $+ 270^\circ$ nur bis auf einen Rest von 2,78 bis 3,13 Proc. Davon würden 3,11 Procent der Formel B^3H und 2,78 Proc. der Formel B^2H entsprechen.

Durch noch stärkeres Erhitzen geräth die Borsäure bekanntlich in Fluss, worin sie dann alles Wasser verliert.

Schwefelsaure Borsäure. Da die bekannte Eigenschaft der Borsäure, sich mit Schwefelsäure in der Art zu vereinigen, dass man diese durch Umkrystallisiren nur theilweise davon wieder trennen und den Rest erst durch Erhitzen bis zum Schmelzen davon austreiben kann, eine chemische Vereinigung involvirt, so hat Merz ferner eine solche bestimmte Verbindung darzustellen gesucht, eine solche auch erhalten und nach der Formel $\text{B}^5\text{S}^2 + 2\text{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man gleiche Gewichtstheile Borsäure und Vitriolöl vermischt, die breiförmige Masse bis zum Schmelzen erhitzt und mit dem Erhitzen allmählig höher steigt, bis das rückständige klare Liquidum bei $+ 250$ bis 280° nichts mehr an Gewicht verliert. Beim Erkalten erstarrt es dann zu einer klaren glasigen Masse von einer der obigen Formel entsprechenden Zusammensetzung.

Diese schwefelsaure Borsäure zieht aus Luft allmählig Wasser an und wird dabei undurchsichtig weiss. Beim Erhitzen bis zu $+ 350$ bis 400° verliert sie gewöhnlich noch keine Schwefelsäure oder Wasser, aber es kann bei der letzteren Temperatur vorkommen, dass sie sich zu einer weissen, und mit einem Glasstabe vertheilbaren Masse aufflockert, welche dann nur noch wenig Schwefelsäure und Wasser enthält.

Carbonicum. Kohlenstoff.

Graphites. Um den gewöhnlichen *Graphit* von seinen fremden Beimischungen zu reinigen, empfiehlt Winckler (Journ. für pract. Chemie XCVIII, 343) die folgende Behandlung desselben.

Man vermischt 1 Theil des feingestossenen Graphits je nach seiner Reinheit mit 1 bis 2 Theilen eines Gemenges von Soda und Schwefel zu gleichen Theilen, setzt die Mischung in einem bedeckten Tiegel einer mässigen Rothglühhitze aus, bis zwischen den Fugen des Deckels keine Schwefelflammen mehr hervorbrechen, sich aber dafür kleine gelbe Flammen zeigen. Die erkaltete Masse wird dann zerstückelt, mit Wasser ausgelaugt, nun mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann Absetzen gelassen, ausgewaschen und getrocknet. Der Graphit tritt nun so fein zertheilt auf, dass er sich nur langsam in der Flüssigkeit absetzt und schwer auswaschen lässt, aber durch einen Zusatz von etwas Salmiak kann dies sehr beschleunigt werden, natürlich jedoch nur die ersten Male.

Der so gereinigte Graphit enthält kein Eisen etc. mehr, und er hinterlässt beim Verbrennen nur eine Spur von rein weisser Kieselerde, die man aber durch Auskochen mit Natronlauge, Auswaschen und Trocknen auch noch daraus entfernen kann. Durch schwaches Glühen kann man den Graphit dann auch etwas dichter machen.

Acidum carbonicum. Für die Reinigung des *Kohlensäuregases* aus Kalksteinen, schlechtem Marmor und Kreide, welche Mineralkörper bekanntlich bituminöse organische Stoffe und zuweilen auch Schwefeleisen einschliessen, und welche daher mit Säuren ein widrig riechendes und durch Waschen mit Wasser nicht zu reinigendes Kohlensäuregas liefern, so dass man es namentlich nicht zur Bereitung von Mineralwassern anwenden kann, empfiehlt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 161) eine Lösung von übermangansaurem Kali. Man lässt zu diesem Endzweck, wie gewöhnlich, das sich entwickelnde Gas durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydhydrat (zur Wegnahme von Schwefelwasserstoffgas) und darauf durch eine Lösung von Soda (zur Wegnahme eines Theils der bituminösen Riechstoffe), nun erst 2 Mal nach einander durch eine Lösung von dem übermangansauren Kali (zur Wegnahme des Restes von den brenzlichen Riechstoffen) und endlich durch reines Wasser zum Waschen strömen. Das Gas muss also durch 5 hinter einander gestellte und mit Röhren in Verbindung gesetzte Flaschen der Reihe nach durchstreichen, und dann soll es völlig rein seyn. Ein einmaliges Durchgehen durch eine Lösung von übermangansaurem Kali befreit das Gas nicht völlig von dem Geruch, sie müsste sonst eine sehr hohe Schicht bilden und das Gas unter einem gewissen Druck dadurch streichen.

Die dazu nöthige *Sodalösung* wendet man verdünnt an. Die *Eisenoxydhydratlösung* dazu wird erhalten, wenn man 10 Theile Eisenvitriol mit 2 Theilen Schwefelsäurehydrat und 3 Theilen Wasser erhitzt, dann 2 Theile rohe Salpetersäure allmählig unter Um-

rühren zuzügt, das Erhitzen fortsetzt, bis keine rothe Dämpfe mehr weggehen, den Rückstand in 150 Theilen Wasser löst und der Lösung noch 12 Theile Eisenvitriol zusetzt. Und die Lösung von *übermangansaurem Kali* endlich wird erhalten, wenn man 1) 1 Theil dieses Salzes in 1000 Theilen Wasser löst, oder 2) ein Gemisch von 11 Theilen Kalihydrat (statt dessen auch 9 Theile Natronhydrat) und 10 Theilen fein präparirten Braunstein mit 4 Theilen Wasser durchfeuchtet, dann in einem hessischen Tiegel eintrocknet und unter zeitweiligem Umrühren zum schwachen Rothglühen erhitzt, bis eine Probe der Masse mit Wasser eine dunkelgrüne Lösung giebt, oder 3) eine Mischung von 36 Theilen Kalilauge von 1,33 spec. Gew., 6 Theilen chlorsaurem Kali und 10 Theilen feinen Braunsteinpulver in einem Tiegel zur Trockne bringt und dann wie nach 2) glüht. In den beiden letzten Fällen erhält man den bekannten Chamaeleon minerale, wovon man 1 Theil in 100 Theilen siedenden Wasser löst, die Lösung absetzen lässt, dann klar decanthirt und mit der 4 bis 5fachen Menge Wasser verdünnt.

Ist aber das Verfahren von Reinsch (Jahresber. für 1863 S. 88) nicht einfacher, practischer und billiger? oder hat es bei einer nicht mitgetheilten Nachprüfung keinen Erfolg gewährt?

Sulfidum carbonicum. Der Schwefelkohlenstoff zersetzt sich, wie Weber (Poggend. Annal. CXXVIII, 459) gefunden hat, mit Chlorjod wechselseitig unter Erhitzung und einer heftigen Reaction, es entsteht eine dunkel-braunrothe und sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, welche, wenn neues Chlorjod keine Wirkung mehr zeigt, Chlorschwefel, Kohlensuperchlorid = CCl^2 und eine Verbindung von Chlorjod + Chlorschwefel = $\text{J}\text{Cl}^3 + 2\text{S}\text{Cl}^2$ enthält, wovon die letztere beim Erkalten auskrystallisirt.

Diese neue Verbindung = $\text{J}\text{Cl}^3 + 2\text{S}\text{Cl}^2$, welche noch keinen Namen erhalten hat, bildet granatrothe vielfächige Prismen, zerfließt an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit, zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Abscheidung von Schwefel. Durch Erhitzen zerfällt sie in Chlor, Chlorjod und Chlorschwefel. Sie ist dieselbe Verbindung, welche Jaillard vor einigen Jahren durch Behandeln eines Gemisches von Jod und Schwefel mit Chlorgas erhalten, aber, wahrscheinlich in Folge eines Fehlers bei der Analyse, nach der Formel $\text{J}\text{Cl}^3 + \text{S}\text{Cl}^2$ zusammengesetzt gefunden hatte.

Weber's Entdeckung hat auch in so fern wissenschaftliches Interesse, als bekanntlich das Chlor auf Schwefelkohlenstoff nur in höherer Temperatur einwirkt unter Bildung von $\text{C}\text{Cl}^2 + 2\text{S}\text{Cl}^2$, woraus wir nach Kolbe durch Kalilauge das Kohlensuperchlorid abscheiden und gewinnen, während das Chlor bei Gegenwart von Jod schon in der Kälte heftig und in ähnlicher Art auf den Chlorkohlenstoff einwirkt, offenbar weil hier die Bildung der neuen Jodverbindung dazu mitwirkt.

Es ist klar, dass man auch hier aus der Flüssigkeit, welche die neue Jodverbindung in Krystallen abgesetzt hat, durch Kalilauge das Kohlensuperchlorid abscheiden und viel bequemer als

nach Kolbe's Verfahren gewinnen kann, wiewohl hier die Kosten des Jods mit in Betracht kommen, wenn man es aus der, keine Verwendung findenden Verbindung nicht abscheiden und wieder gewinnen will.

Acidum hydrocyanicum. Die Grenze, bis zu welcher man *Blausäure* durch die zur Erkennung derselben von Braun (Jahresbericht für 1865 S. 103) empfohlene Pikrinsalpetersäure noch nachweisen kann, ist von Vogel (Buchn. N. Repert. XV, 545) festzustellen gesucht worden, und hat er gefunden, dass die rothe Färbung noch deutlich zu erkennen ist, wenn die Blausäure in der Flüssigkeit nicht mehr als $\frac{1}{30000}$ beträgt, und die Färbung erst undeutlich wird, wenn man die Blausäure darüber hinaus verdünnt.

Mit diesem Reagens kann man die Blausäure auch vortrefflich im Tabacksrauch erkennen: Leitet man nämlich den Tabacksrauch mittelst eines Aspirators durch Kalilauge und versetzt man diese dann nach dem Verdünnen mit Pikrinsalpetersäure, so tritt beim Erhitzen sogleich die blutrothe Färbung ein.

Bei dem bekannten Aufsuchen der Blausäure durch Bildung von Berlinerblau fand Vogel, dass dieselbe bei einer 20,000fachen Verdünnung der Blausäure noch deutlich wird, dass aber bei einer stärkeren Verdünnung die Flüssigkeit nur eine hellgrüne Färbung bekommt und erst nach mehrtägiger Ruhe kleine Flöckchen von Berlinerblau absetzt.

Mit der Pikrinsalpetersäure kann man die Blausäure auch im Bittermandelwasser noch erkennen, wenn man dasselbe mit der 50fachen Menge Wasser verdünnt.

Aqua Amygdalarum amararum concentrata. Gleichwie Peltz (Jahresb. für 1863 S. 96) und St... (das. für 1864 S. 142) hat auch Mayer (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 337) die Bereitung des Bittermandelwassers nach Pettenkofer's Vorschrift (Jahresb. für 1861 S. 108) 5 Mal nach einander ausgeführt, ohne dabei durch dieselbe befriedigt zu werden, so dass er die ältere Vorschrift wieder vorzieht. Bei der Behandlung des Mandelmehls mit heissem Wasser bemerkte er immer deutlich den Geruch, welcher einen Verlust an Blausäure auswies, und das Aufschäumen der Masse beim Destilliren verhielt sich nicht besser, wie sonst.

Eben so wollte ihm auch der Vorschlag von Heekenlauer (S. weiter unten) nicht gut gelingen, zufolge dessen man zur Verhinderung des Aufschäumens den mit Wasser aus dem Presskuchen erzielten und macerirten Brei pressen und die ausgepresste Emulsion destilliren soll, welche Behandlungsweise nach ihm auch ausserdem einen unvermeidlichen Verlust in Gefolge hat.

Dagegen gelang es Mayer das Aufschäumen dadurch zu mässigen, dass er in den Brei, sobald er ins Kochen gekommen war, etwas Alkohol brachte. Ob statt dessen etwas hinzugebrachte verdünnte Schwefelsäure dasselbe bewirkt, will Mayer versuchen, wozu Hager in einer Notiz dazu bemerkt, dass ein solcher Zusatz sehr zu empfehlen sei.

Inzwischen hat Heekenlauer (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 293) ein Verfahren gefunden, wie man nach Pettenkofer's Vorschrift doch auch im Kleinen ein tadelfreies Bittermandelwasser ohne besondere Schwierigkeiten darstellen kann, wenn man in folgender Weise operirt:

Man befreit z. B. 1 Pfund bittere Mandeln nach Oberländer's (Jahresb. für 1863 S. 88) Angaben durch Pressen von fettem Oel, pulverisirt den Presskuchen möglichst fein, nimmt von dem Pulver 1 Unze ab und rührt die übrige Masse desselben in heftig siedendes Wasser ein, giesst den dünnflüssigen Brei (wann?) in ein Säckchen und presst behutsam aus; der Pressrückstand wird noch einmal mit Wasser angerührt und wieder ausgepresst. Dadurch erhält man eine Lösung des Amygdalins, in diese rührt man die vorabgenommene Unze Mandelpulver genau ein, lässt 24 Stunden lang verschlossen digeriren, fügt $\frac{1}{2}$ Drachme Schwefelsäure hinzu und destillirt die molkenartige Flüssigkeit direct oder nach nochmaligem Coliren. Diese Destillation geschieht nun ohne Schwierigkeiten und ohne Anbrennen des Rückstandes aus einer Retorte, welche höchstens bis zu $\frac{3}{4}$ damit angefüllt sein darf, wenn man colirt hat, oder nur zur Hälfte, wenn man nicht colirt hat, und welche mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung gebracht worden ist. Das Feuern muss vorsichtig geschehen, weil wenigstens im Anfange sonst ein Aufschäumen eintritt.

Das zuerst übergehende Destillat ist milchig trübe, wird aber bald unter Abscheidung von grossen Tropfen Bittermandelöl fast wasserhell.

Auf diese Weise bekam Heekenlauer aus 1 bayerschen Pfunde (Medicinalgew. = 360 oder, wie wahrscheinlich, bürgerlichem Gewicht = 560 Grammen?) bitteren Mandeln je nach deren Qualität 24 bis 28 Unzen Bittermandelwasser, wovon jede Unze 3 Gran Cyansilber (= $\frac{3}{5}$ Gran Blausäure) lieferte, wie solches die Bayerische Pharmacopoe vorschreibt.

Durch Concentriren der Amygdalinlösung oder durch Rectification des Bittermandelwassers über Chlorcalcium kann dasselbe beliebig concentrirter erzielt, und selbst leicht alles Oel abgeschieden erhalten werden, da das letztere schon mit den ersten Unzen Wasser übergeht.

Das so erhaltene Bittermandelwasser und das Oel sollen hell und farblos seyn. (Vergl. die vorhin mitgetheilten Angaben darüber von Mayer.) — Ueber dieses Wasser und über das

Aqua Laurocerasi hat ferner Jandausch (Zeitschrift d. Oesterr. Apothekervereins IV, 9—11 und 33—34) verschiedene Beobachtungen und Ansichten vorgelegt, auf die ich aber hier, da sie gerade nichts Neues darbieten, nur hinweisen kann.

2. Elektropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Für die Erkennung von *Kali* in Flüssigkeiten ist nach Plun-Rett (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. III, 293) das zweifachweinsaure Natron ein ungleich zweckmässigeres Reagens, wie Weinsäure allein und wie Platinchlorid.

Man erhält dieses Reagens leicht, wenn man eine beliebige Menge von Weinsäure in Wasser löst, die Lösung genau in 2 Hälften theilt, die eine Hälfte exact mit kohlensaurem Natron sättigt und diese Flüssigkeit mit der anderen Hälfte der Weinsäurelösung vermischt.

Der sich dadurch ausscheidende Weinstein soll weit weniger löslich (?) seyn, wie der durch Weinsäure ausgeschiedene, und daher soll auch dieses Reagens viel empfindlicher seyn, als Weinsäure.

Die mit dem sauren weinsauren Natron zu prüfende Flüssigkeit soll jedoch vorher schwach angesäuert werden.

Cyanetum kalicum. Da das nach Liebig's Methode (Jahresb. für 1858 S. 109) bereitete *Cyankalium* ein so unreines Präparat ist und unter den günstigsten Umständen auch nur seyn kann, dass es selbst bei seiner technischen Anwendung sehr unzuverlässig befunden worden ist, so hat Knaffl (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1018) ein in der Mittheilungsweise neu erscheinendes Verfahren angegeben, wonach ein beinahe völlig chemisch reines Cyankalium erhalten werden kann.

Man soll nämlich die aus 4 Theilen Blutlaugensalz mit einer Mischung von 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 7 Th. Wasser durch Erwärmen bis zum Erschöpfen sich entwickelnde Blausäure in eine klare Lösung von 2 Theilen KH^4 in 10 Theilen 90procentigem Alkohol leiten, das entstandene und in der letzteren ausgeschiedene Cyankalium auf einem Colatorium abtropfen lassen, 2 bis 3 Mal mit etwas 90procentigem Alkohol nachwaschen, auspressen, in der Wärme trocknen, in einem blanken eisernen Tiegel schmelzen und so lange geschmolzen erhalten, bis es ein klares Liquidum bildet, dieses nun auf blanken eisernen Schalen zum Erstarren ausgiessen und nach dem Erkalten in Gläser gut einschliessen. Das Product soll eine weisse, dem Campher ähnlich durchscheinende, krystallinische Masse seyn, welche 99 Proc. Cyankalium enthält.

Diese Fabrikation ist aber ganz dieselbe, wie Ref. sie schon vor fast 30 Jahren (Annal. der Pharmacie XXIX, 65) angegeben hat, und der alleinige Unterschied besteht nur darin, dass Knaffl das Cyankalium schliesslich zusammenschmelzen lässt, wobei offenbar 1 Proc. Cyankalium sein Cyan gegen Sauerstoff auswechselt. Ob dieses Zusammenschmelzen für die technische Verwendung ein Bedürfniss ist, lasse ich dahin gestellt seyn, kann solches aber kaum vermuthen.

Jodetum kalicum. Eine neue beiläufige und daher vortheilhafte Bereitung des *Jodkaliums* nach Pettenkofer ist bereits S. 176 bei dem Artikel „Acidum phosphoricum“ mitgetheilt worden.

Zur Entfernung eines Gehalts an freiem oder kohlenstoffsaurem Kali im Jodkalium wird im „Journ. de Pharmac. d'Anvers XXII, 24“ eine Methode empfohlen, welche darin besteht, dass man das Jodkalium in Wasser löst, das überschüssige Alkali mit Essigsäure sättigt, zur Trockne verdunstet und das essigsäure Kali mit Alkohol auszieht. Wegen der Löslichkeit des Jodkaliums und eines dadurch bedingten Verlustes an denselben dürfte aber wohl Niemand dieses Verfahren der einfachen Sättigung mit Jodwasserstoff vorziehen.

Liquor Kali caustici. Die im vorigen Jahresberichte, S. 106, nach Graeger mitgetheilte Bereitungsweise einer reinen *Kalilauge* wird von Wittstein (Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 410) in so fern nicht als empfehlenswerth erklärt, dass, wie er auch schon vor 26 Jahren (Buchn. Repert. LXXXI, 145) gezeigt habe, sich sowohl Chlorsilber wie auch kohlenstoffsaures Silberoxyd in einer Lösung von kohlenstoffsaurem Kali, wenn auch nur wenig, doch wirklich auflösen, und dass sich dieselben daraus wohl wieder abscheiden lassen, dass aber dazu ein 6 bis 8maliges Kochen und Filtriren der Lösung erforderlich ist, und hat er daher seine frühere Abhandlung zum Belege ausführlich wieder abdrucken lassen.

Bei jener Gelegenheit hatte er ferner auch schon nachgewiesen, dass man aus einer, schwefelsaures Kali enthaltenden Lösung von kohlenstoffsaurem Kali durch Schütteln mit kohlenstoffsaurem Baryt nicht alle Schwefelsäure wegnehmen, dass das kohlenstoffsaure Kali, ob aus Weinstein oder aus Pottasche dargestellt, ausser Kieselerde, Talkerde und Kalk auch Chromoxyd enthalten kann, und dass als Quelle dieser Körper, also auch des Chromoxyds, theils die bei den Operationen angewandten, namentlich eisernen, Gefässe und theils die für die Gewinnung verwendeten Pflanzen, welche sie aus dem Boden aufgenommen haben, angesehen werden müssen.

Kali aceticum. Wie schon früher von mehreren Anderen (Jahresb. für 1842 S. 421 und für 1843 S. 227) so ist die Bereitung des *essigsäuren Kali's* aus Bleizucker mit kohlenstoffsaurem Kali auch von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 225) eben so practisch als vortheilhaft befunden und in der Ausführung beschrieben worden. Wegen der allgemeinen Bekanntschaft damit glaube ich daraus nur das Folgende hervorheben zu sollen.

Man soll eine Lösung von 13 Theilen Bleizucker in etwa 80 Theilen Wasser mit der Lösung von 7 Theilen doppelt- oder $5\frac{1}{2}$ Theilen einfach-kohlenstoffsaurem Kali ausfällen, das ausgeschiedene Bleiweiss abfiltriren, nachwaschen und aus dem Filtrat durch Verdunsten essigsäures Kali herstellen. Worin die Vorzüge bestehen, welche das besonders dabei zur Anwendung besprochene kostspieligere doppelt-kohlenstoffsaure Kali besitzt, ist eben so wenig angegeben worden als etwaige Nachtheile von dem einfach-kohlenstoffsauren Kali bemerkt werden, aber wahrscheinlich wegen eines gewöhnli-

chen Gehalts an Chlorkalium und schwefelsauren Kali in dem letzteren, die sich dann in dem essigsauren Kali wieder finden würden und nicht leicht daraus zu entfernen sind. Die Fällung geschieht zweckmässig in gelinder Wärme und dabei geht, wenn man Kalibicarbonat anwendet, aus leicht erklärlichem Grunde viele Kohlensäure unter Brausen weg, was beim einfach-kohlensauren Kali nicht stattfindet.

Das *Bleiweiss* muss durch Auswaschen vollständig vom Kalisalz befreit werden. (Vergl. weiter unten „Plumbum carbonicum.“)

Das *essigsaure Kali* kann nicht ohne Weiteres durch Verdunsten der Flüssigkeit rein erhalten werden. Die angegebenen Mengen von beiden Kalisalzen betragen ein wenig mehr, als die Zersetzung des Bleizuckers erfordert; waren sie also rein, trocken und richtig gewogen, so ist die Flüssigkeit schwach alkalisch und dann meist frei von Blei, sonst ist noch entsprechend Bleizucker darin vorhanden, den man erst noch völlig durch die Kalisalze nachfällt; nun wird filtrirt, das Filtrat mit *Acetum concentratum* etwas übersättigt, mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft und dieses, wenn vorhanden, damit völlig ausgeschieden, filtrirt und nun erst zur Trockne verdunstet.

Wie vortheilhaft die Bereitung des essigsauren Kali's und des Bleiweisses (S. weiter unten) in dieser Art ist, kann Jeder nach dem Werth der Materialien und der Producte leicht selbst berechnen.

Kali bitartaricum crudum Eine andere grobe Betrügerei des rohen *Weinsteins*, als wie im vorigen Jahresberichte, S. 106, für den reinen Weinstein angegeben wurde, wird aus dem „Chem. techn. Repert. 1865 S. 38 in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 388 von Münch mitgetheilt. Sie besteht nämlich darin, dass man schwefelsaures Kali mit Weinhefe vermischt und dann aus einer Lösung in Wasser krystallisiren lassen, wobei dem Weinstein täuschend ähnliche Krystallkrusten erhalten werden, die man aber schon durch ihre leichtere Löslichkeit in Wasser und durch die Reaction auf Schwefelsäure mit einem Barytsalz leicht erkennen kann.

Natrium. Natrium.

Natrium sulphuratum. Es ist bekannt, dass man, wenn reines und namentlich natronfreies *einfach Schwefelnatrium* dargestellt werden soll, Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Natronlauge einleitet und die sich dabei ausscheidenden farblosen Krystalle sammelt. Dieses so krystallisirt auftretende Schwefelnatrium ist nun genauer von Finger (Poggend. Annal. CXXVIII, 635) auf seine Zusammensetzung untersucht worden:

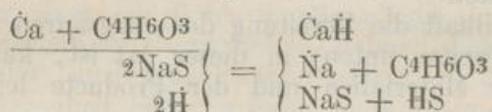
So wie sie entstehen und sich ausscheiden, bilden sie *rhombische Nadeln*, zusammengesetzt nach der Formel $\text{NaS} + 6\text{H}$. Lässt man sie dann in einem verschlossenen Gefässe unter der Flüssig-

keit liegen, so verwandeln sie sich allmählig von oben nach unten in Quadratoctaëder, welche nach der Formel $\text{NaS} + 9\text{H}$ zusammengesetzt sind, also jetzt 3 Atome Wasser mehr enthalten.

Finger schreibt die Formeln für die beiden Hydrate = $\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}$ und $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}$, nimmt also das Atomgewicht des Natriums nur halb so gross an, wie sonst allgemein üblich, was ich hier zur Vermeidung von Missverständnissen besonders erwähnen zu müssen glaube.

Ueber das Verhalten einer Lösung des so hergestellten reinen und krystallisirten Schwefelnatriums gegen Erden und deren Salze hat Pelouze (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. III, 81) einige recht interessante und wichtige Erfahrungen gemacht und mitgetheilt.

Versetzt man die Lösung eines Kalkerdesalzes mit der Lösung dieses Schwefelnatriums im Ueberschuss, so erzeugt sich ein reichlicher weisser Niederschlag, und dieser ist Kalkhydrat = CaH , während in der Flüssigkeit ein Natronsalz von der Säure des gebrauchten Kalksalzes und Natriumsulfhydrat aufgelöst bleiben, wie folgende Gleichung mit z. B. essigsauerm Kalk darstellt:



Ist dabei umgekehrt das Kalksalz im Ueberschuss vorhanden, so erfolgt keine Reaction und Abscheidung von Kalkhydrat, oder es löst sich das letztere beim Umschütteln wieder auf, wenn das Schwefelnatrium beim Eintröpfeln stellenweise im Ueberschuss in die Kalksalzlösung kommt und dasselbe zur Abscheidung bringt.

Gegen Lösungen von Talkerdesalzen verhält sich das Schwefelnatrium vollkommen analog, also hier unter Abscheidung von Talkerdehydrat, was ebenfalls beim Umschütteln so lange wieder verschwindet, als noch etwas Magnesiasalz im Ueberschuss darin vorhanden ist.

Einfach-Schwefelkalium verhält sich gegen Kalk- und Talkerdesalze völlig eben so, wie das Schwefelnatrium, nur enthält damit die Flüssigkeit dann $\text{KS} + \text{HS}$.

Die in chemischen Schriften verbreitete Angabe, zufolge welcher sich Schwefelkalium und Schwefelnatrium gegen Salze von Kalk- und Talkerde eben so, wie Schwefelammonium, verhalten sollen, ist also nicht richtig. Dass Schwefelammonium darauf nicht wirkt, hat seine Richtigkeit, aber die Angabe, dass sich KS und NaS eben so verhalten sollen, beruht also entweder auf unerprobten theoretischen Voraussetzungen oder auf dem Umstande, dass man NaS und KS nicht in hinreichender Menge zusetzte.

Die Sulfhydrate von Natrium und Kalium ($\text{NaS} + \text{HS}$ und $\text{KS} + \text{HS}$) reagiren dagegen auch im Ueberschuss nicht auf Kalk- und Talkerdesalze mit Abscheidung der Hydrate von den Erden. Kocht man sie aber damit, so verwandeln sich die Sulfhydrate

unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in NaS oder KS, und diese wirken dann eben so, wie oben angegeben worden.

Die Zersetzung der Kalk- und Talkerdesalze durch KS oder NaS mit Abscheidung der Hydrate jener Erden scheint also durch die Bildung von KS + HS oder NaS + HS bedingt zu werden.

Aus den Salzen von Thonerde und Beryllerde scheiden dagegen KS und NaS bei jedem Verhältnisse unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sogleich die Hydrate von Thonerde und Beryllerde ab, wie solches auch schon, gleichwie von Schwefelammonium bekannt ist.

Natron chlorinicum = Na \ddot{e} l. Bei der Bereitung des *chlorsauren Natrons* nach der von Winckler (Jahresber. für 1849 S. 102; für 1851 S. 92 und für 1857 S. 101) angegebenen Methode hat es H. Jäger (Chemisches Centralblatt XI, 79) zweckmässig gefunden, nicht die den wechselseitigen Reactionen genau stöchiometrisch entsprechenden Mengen von Weinsäure (19,5 Theile), kohlen-saurem Natron (18,5 Theile) und chlorsaurem Kali (16 Theile) anzuwenden, sondern deren Gewichts-Verhältnisse dahin abzuändern, dass man auf 19,5 Theile Weinsäure auch 19,5 Theile kohlen-saures Natron und 19,5 Theile chlorsaures Kali in der von Winckler angegebenen Art behandelt, indem er durch Behandlung der richtigen Atom-Verhältnisse eine Salzlauge bekam, aus welcher ungeachtet vieler Abfiltrationen immer noch etwas Weinstein auskry-stallisirte, wogegen er bei der Bearbeitung gleicher Gewichtstheile von den 3 Materialien (von denen also die beiden letzteren im geringen Ueberschuss angewandt wurden) eine Salzlauge bekam, welche, von ausgeschiedenem Weinstein abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und nun mit wenig Wasser behandelt, eine Lösung gab, woraus beim Verdunsten in einer Luftpumpe innerhalb 8 Tagen das chlorsaure Natron in völlig reinen und ausgezeichneten Kry-stallen angeschossen war, nämlich in Würfeln von $\frac{3}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Seitenlänge, von denen ferner die abwechselnden Ecken durch Tetraëder abgestumpft waren, neben welchen noch einseitige Abstumpfungsflächen der Würfelkanten durch Pyritoëder auftraten. In den schiefe abgestumpften Würfelkanten kam stellenweise auch noch eine zweite Fläche vor, die aber dem Granatoëder angehörte.

Winckler's Vorschrift entspricht sehr gut den theoretischen Verhältnissen, und man sieht also, wie in der Praxis zuweilen wegen mechanischer Umstände ein gewisses Abgehen davon ganz zweckmässig werden kann.

Natron biboracicum. Für den *Borax* ist in Californien eine neue Quelle entdeckt worden, worüber die „Pharmaceutische Zeitschrift für Russland“ V, 189“ aus Whitney's Schrift „Die geologische Vermessung Californiens“ einige Nachrichten mittheilt.

Diese Quelle betrifft einen etwa 36 Engl. Meilen vom Stillen Meer und 65 Engl. Meilen nordwestlich von der Suisua-Bai belegenen See, worin Dr. Veasch zuerst 1856 den Borax nachwies, und welcher seitdem der *Boraxsee* genannt wird. Das Wasser in

diesem See enthält Borax, kohlensaures Natron und Chlornatrium in, wie es scheint, nicht immer gleichen relativen und summarischen Verhältnissen aufgelöst, und bald nach dieser Entdeckung fand man auch unter dem Wasser ein an verschiedenen Stellen ungleich, aber an einer Stelle bis zu 18 Zoll mächtiges Lager von festem Borax in Gestalt von Krystallgrus bis zu 3 Zoll dicken Krystallstücken. 1864 ist diese Boraxquelle in den Besitz der sogenannten „California Borax Company“ gekommen, welche Gesellschaft den Borax während der trocknen Jahreszeit aus dem Schlamm auf dem Boden des See's einsammeln und zum Verkauf bearbeiten lässt. Die Ausbeute ist in den letzten Jahren schon so ansehnlich gestiegen, dass alljährlich nicht allein 30 bis 40 Tonnen (jede über 2000 Pfund) für den örtlichen Gebrauch geliefert, sondern auch 200 Tonnen nach New-York ausgeführt werden konnten. In der erwähnten trocknen Jahreszeit konnten selbst täglich $2\frac{1}{2}$ Tonne reiner Borax gewonnen werden.

Die *technische Fabrikation* von Borax aus der toskanischen Borsäure und aus dem Boronatrocalcit ist von Lunge (Polyt. Centralblatt. 1866 S. 1393) beschrieben worden, und lege ich hier dieselbe in allgemeinen Zügen vor:

Mit *toskanischer Borsäure* (Jahresb. für 1846 S. 19; für 1848 S. 79 und für 1856 S. 91). Die ganze alljährliche Ausbeute derselben bezieht contractlich ein Englischer Unternehmer, der sie dann theils selbst auf Borax verarbeitet und theils an andere Fabrikanten absetzt. Für die Herstellung des Boraxs scheint dieselbe nach Payen's (Jahresb. für 1844 S. 95–96) Vorschrift in Frankreich noch immer auf nassem Wege mit Soda behandelt zu werden, theilweise auch noch in England, aber hier bereits immer mehr auf folgende Weise:

Man schmilzt allemal 2 Theile der rohen Borsäure mit 1 Theil Soda zusammen, wobei viel Ammoniak (Jahresb. für 1853 S. 80) weggeht, laugt die dann erkaltete Masse mit warmem Wasser aus, klärt die Lösung durch Sedimentiren, erhitzt, setzt zur Entfernung von darin schwimmenden Eisenoxydflocken für allemal 1000 Pfund Borax darin $\frac{1}{4}$ Pfund Soda-Rückstand dazu (dessen Schwefelcalcium mit dem Eisenoxyd in borsauerm Kalk und Schwefeleisen übergeht, die zu einem schweren und körnigen Körper cementiren und sich als ein solcher leicht absetzen), giesst die Lauge von der abgesetzten Ausscheidung klar ab und verdunstet sie zum Krystallisiren.

Mit *Boronatrocalcit* (Jahresb. für 1849 S. 98; für 1858 S. 102 und für 1859 S. 94) hat Lunge das folgende Verfahren am zweckmässigsten erkannt:

Man übergiesst 3 Theile des von fremden anhängenden Erdtheilen gereinigten, fein gemahlten und von Gyps durch Schlämmen befreiten Minerals mit 2 Theilen Salzsäure und 6 Theilen Wasser, digerirt bei einer allmählig bis zum Sieden gesteigerten Temperatur und ersetzt fortwährend das dabei wegduunstende Wasser, lässt heiss erhaltend absetzen und die dann klar abgezogene Flüssigkeit

sigkeit erkalten, wobei fast sämmtliche Borsäure des Minerals herauskrystallisirt, die man dann abtropfen lässt und mit kaltem Wasser abspült. Aus dem ersten Rückstande von der Lösung des Minerals in Salzsäure kann man durch eine neue ähnliche Behandlung mit Salzsäure noch etwas Borsäure gewinnen, aber die Mutterlauge von der Borsäure (welche Chlorcalcium und Chlornatrium enthält) besitzt nur noch so wenig Borsäure, dass deren Gewinnung daraus durch weiteres Einkochen kaum der Mühe lohnt, man kann sie aber mit Kalk daraus niederschlagen und den borsäuren Kalk mit Salzsäure in ähnlicher Art wie das Mineral oder zugleich mit einer neuen Portion desselben zersetzen.

Die so aus dem Boronatrocalcit erhaltene Borsäure wird dann in gewöhnlicher Art mit Soda zu Borax verarbeitet.

In der angeführten Art liefert der Boronatrocalcit etwa 47 Proc. krystallisirter Borsäure und diese wiederum 82 Proc. Borax. Den dazu verwandten

Boronatrocalcit hat Lunge (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVIII, 51) sehr genau beschrieben, analysirt und nach Procenten darin gefunden:

Natron	5,58
Kalkerde und Talkerde	13,19
Borsäure	44,38
Wasser	36,85

wonach er dafür die damit übereinstimmende Formel $(\text{Na}\bar{\text{B}}^2)^2 +$

$\left(\begin{matrix} \text{Ca} \\ \text{Mg} \end{matrix} \right) \text{B}^2 + 42\text{H}$ berechnet.

Natron aceticum. Mit dem *essigsäuren Natron* = $\text{Na}\bar{\text{A}} + 6\text{H}$ sind von Jeannel (Compt. rend. LXII, 834) verschiedene Versuche und Beobachtungen angestellt und mitgetheilt worden.

Wiewohl dieses Salz in freier Luft zwar Wasser abgibt, so bekommt es dabei doch noch kein auffallend verwittertes Ansehen; dagegen zerfließt es in feuchter Luft und verwittert sehr stark in trockner Luft. Bei $+ 58^\circ$ beginnt es zu schmelzen, bei $+ 75^\circ$ ist es ganz flüssig und bei $+ 123^\circ$ giebt es alles Krystallwasser ab, während es sich von 0° bis $+ 123^\circ$ um 0,079 seines Volums ausdehnt. Im Verkehr mit der Luft erstarrt das geschmolzene Salz bei $+ 58^\circ$ zu prismatischen Nadeln, während es die Temperatur von $+ 58^\circ$ lange Zeit beibehält. In feuchter Luft oder in Gefäßen mit einer nur 1 Centim. engen Oeffnung erstarrt dagegen das geschmolzene Salz noch nicht bei 0° ; erstarrt es aber dann endlich, so bildet es eine weiche Masse von durchscheinenden, grossen, glänzenden und mit etwas Flüssigkeit bedeckten Blättern. Wird diese Masse dann in eine trockne Luft gebracht oder mit einem trocknen Körper, z. B. einem Krystall von essigsäurem Natron versetzt, so geht sie sofort in die gewöhnlichen Krystalle über, wobei viele Wärme frei wird, indem die Temperatur z. B. von $+ 11^\circ$ bis $+ 54^\circ$ steigen kann. Aehnliche Phänomene zeigt auch der Alaun beim Erhitzen.

Beim raschen Auflösen von einer nicht zu kleinen Menge des essigsauren Natrons in der doppelten Menge Wasser bei $+ 12^{\circ}$ kann sich die Temperatur bis zu 0° erniedrigen. Erhitzt man das bei $+ 123^{\circ}$ entwässerte essigsaure Natron bis zu $+ 130^{\circ}$ und lässt man es dann in dem Kolben, nachdem dessen Oeffnung mit einer Schale überlegt worden ist, erkalten, so erkennt man in der erkalteten Masse viele weisse undurchsichtige Blättchen; nimmt man dann die Schale von der Oeffnung weg und bringt es dadurch mit der Luft in Berührung, oder befeuchtet man es mit einigen Tropfen Wasser, so bindet es Wasser und schwillt dabei so auf, dass der Kolben zersprengt werden kann. Aehnlich verhält sich auch der bis zu $+ 109^{\circ}$ erhitzte Alaun.

Das über $+ 59^{\circ}$ erhitzte und bei Luftabschluss zu Blättchen erstarrte essigsaure Natron zeigt sich unter den Verhältnissen, bei welchen das gewöhnliche Salz efflorescirt, sehr zerfliesslich. Taucht man ein Glaskügelchen in geschmolzenes essigsaures Natron, so zerfliesst das beim Wiederherausziehen daran hängen gebliebene Salz an der Luft, giesst man aber das geschmolzene essigsaure Natron in eine Porcellanschale, so erstarrt es sofort zu einer krystallinischen Masse, die an der Luft nicht zerfliesst.

Krystallisirter Bleizucker und krystallisirtes phosphorsaures Natron zeigen ähnliche Verhältnisse.

Ammonium. Ammonium.

Ammonium carbonicum. Die Bereitung des kohlensauren Ammoniaks geschieht nach Bell (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1068) in englischen Fabriken durch Zersetzung von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak, wie man diese Salze aus Gaswasser (Jahresb. für 1864 S. 150—151) seit einigen Jahren massenhaft erzielt, mit gewöhnlicher Kreide und Sublimation der Mischungen davon, also noch eben so, wie schon in früheren Zeiten, und hat Bell ganz ausführlich die Behandlungsweise und die dazu nöthigen Vorkehrungen beschrieben, worauf ich aber hier als einen rein technischen Gegenstand nur hinweisen kann.

Dagegen hat sich Kunheim in Berlin (Polyt. Centralblatt 1866, S. 619) in England eine Methode der Darstellung patentiren lassen, zufolge welcher er das kohlensaure Ammoniak aus Salmiak durch kohlensauren Baryt darstellt, wobei Chlorbarium zurückbleibt, welches als solches benutzt oder zur Bereitung von schwefelsaurem Baryt, dem sogenannten Barytweiss, verwendet wird. Offenbar ist diese Methode auf die von Wagner (Jahresber. für 1863 S. 105) gemachten Vorschläge gegründet.

Ammonium aceticum. Eben so vortheilhaft, wie der Bleizucker sich für die Bereitung von Kali aceticum herausgestellt hat, ist er es nach Hager (Pharm. Centralhalle VII, 226) auch für die Darstellung vom essigsauren Ammoniumoxyd. Auf 3 Theile Bleizucker wendet man hier 1 Theil kohlensaures Ammoniak an, oder

von dem letzteren $1\frac{1}{3}$ Theil, wenn es schon pulverig zerfallen sein sollte, und operirt dann ganz so wie beim essigsauen Kali (S. 188) angegeben worden ist, nur mit dem Unterschiede, dass man die vom Bleiweiss abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit nicht mit Essigsäure übersättigt, sondern sie, wenn es nöthig befunden werden sollte, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und sie dann nach dem Filtriren verdunstet, wenn man sie als

Liquor Ammonii acetici benutzen will, bis zu dem von den Pharmacopoeen geforderten specif. Gewicht, und indem man, wenn sie dabei sauer werden sollte (Jahresb. für 1863) von Zeit zu Zeit ein wenig Ammoniakliquor zusetzt, von dem aber natürlich am Ende kein Ueberschuss bleiben darf.

Barium. Barium.

Barytsalze. Reuling (Zeitschrift für analytische Chemie V, 72) hat schon seit mehreren Jahren gefunden, dass die käuflichen *Barytsalze* gewöhnlich eine nicht unbeträchtliche Menge von Talkerde enthalten, was besonders bei analytischen Arbeiten zu beachten ist. Die Menge der Beimischung setzt gewiss keinen absichtlichen Zusatz voraus, sondern nur das Hineinkommen aus den angewandten Baryt-Mineralien, indem da, wo man künstlichen schwefelsauren Baryt dazu verwendet, diese Magnesia nicht darin vorkommt.

Zur Erkennung der Talkerde, welche Reuling nicht dabei bemerkt, dürfte es hinreichen, die Barytsalze mit Schwefelsäure zu zersetzen und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt abzdunsten, wo dann schwefelsaure Talkerde zurückbleibt.

Calcium. Calcium.

Calcaria phosphorica Die Bereitung dieses in neuerer Zeit allgemein als Arzneimittel angewendeten Kalksalzes aus weiss gebrannten Knochen (wie solches z. B. die Hannöversche Pharmacopoe vorschreibt) erklärt Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XV, 190) aus dem Grunde für unbrauchbar, weil dieses Material auch Magnesia, Eisenoxyd und Fluor enthalte, und dagegen nur die durch Fällung eines reinen Chlorcalciums mit phosphorsaurem Natron allein für zeitgemäss und zulässig. Da er es aber noch nicht als genügend bekannt hielt, dass ein solcher Niederschlag, unter verschiedenen Umständen hergestellt, eine ungleiche Zusammensetzung darbietet, so hat er ihn auf zweierlei Weise bereitet und analysirt:

Fällt man eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium mit dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, so ist der gewaschene und getrocknete Niederschlag = $\text{Ca}^2\text{P} + 3\text{H}$. Derselbe bildet beim Entstehen amorphe und voluminöse Flocken, die sich dann bald sehr zusammenziehen und deutlich krystallinisch werden, aber nach kal-

tem Waschen und Trocknen ein lockeres, schneeweisses, glänzendes und fein krystallinisches Pulver liefern, welches beim Glühen sich nicht sichtbar verändert, wiewohl es dabei 4 Atome Wasser verliert. — Diese Verbindung ist kürzlich auch von Moore in dem Guano von der Insel Avis im caraibischen Meere als Mineral gefunden und *Brushit* genannt worden.

Versetzt man dagegen entweder die Lösung von Chlorcalcium oder die des phosphorsauren Natrons angemessen mit Ammoniakliquor und dann die erstere mit der letzteren, so entspricht der gewaschene und getrocknete Niederschlag der Formel $\text{Ca}_3\text{P} + 5\text{H}$. Derselbe ist beim Entstehen amorph und sehr voluminös, schrumpft nach dem schwierigen Waschen beim Trocknen zu mattweissen, eckigen, harten und spröden Stücken zusammen, die zerrieben ein rein weisses, mattes und auch unter einem Mikroskop ganz unkrySTALLINISCH erscheinendes Pulver geben.

Für die Praxis versetzt man allemal die Menge der Lösung von Chlorcalcium, welche 2 Unzen Kalkhydrat (CaH) entspricht, mit der Lösung von $9\frac{2}{3}$ Unzen des krystallisirten, phosphorsauren Natrons, wenn man $\text{Ca}_2\text{P} + 5\text{H}$ darstellen will, aber die eine oder andere Lösung vorher erst noch mit 3 Unzen Ammoniakliquor, wenn man $\text{Ca}_3\text{P} + 5\text{H}$ hervorzubringen beabsichtigt.

Die Frage, welche von diesen beiden Verbindungen verabreicht werden soll, wenn „*Calcaria phosphorica*“ verordnet wird, überlässt Wittstein Aerzten zu entscheiden. Inzwischen sollte ich doch denken, dass darüber kein Zweifel mehr obwalte, und dass die Verbindung gewählt werden müsse, welche anfänglich zu den Erfolgen geführt hat, die in neuerer Zeit den Ruf dieses Mittels begründet haben, worüber im Jahresberichte für 1863 S. 108 ein Weiteres verhandelt worden ist, und dürften sich Aerzte auch nur in diesem Sinne darüber auszusprechen in der Lage sein.

Uebrigens ist die Zusammensetzung der beiden von Wittstein untersuchten Präparate auch schon von Ludwig in dessen Bearbeitung von C. L. Marquart's Lehrbuch der Pharmacie II, 622, völlig eben so dargestellt worden.

Oxysulfuretum calcium. Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften eines *Calciumoxysulfurets* haben bekanntlich für die Bereitung der künstlichen Soda (Jahresb. für 1847 S. 140) eine sehr wichtige Bedeutung, sowohl in practischer als auch in theoretischer Beziehung, und da die Verhältnisse, in welchen sich CaS und CaO mit einander verbinden können, und die Eigenschaften der davon existirenden Verbindungen nur erst ganz unsicher bekannt geworden waren, so hat Hoffmann (Compt. rend. LXII, 291) darüber Versuche angestellt, woraus folgt, dass nur die Verbindung von $\text{Ca} + 2\text{CaS}$ existirt, welche in Wasser unlöslich ist. Dieselbe entsteht aus einer Mischung von 2CaS und 1CaO nicht eher, als bis man sie stark glüht. Glüht man ferner eine Mischung von 2CaS und 2CaO , so entsteht ebenfalls nur dieselbe Verbindung,

indem 1 Atom Kalk frei beigemischt bleibt. Es existirt also auch keine Verbindung zu gleichen Atomen = $\text{CaS} + \text{CaO}$. Ob aber nicht doch auch noch die von Unger für die Theorie der Soda-bildung angenommene Verbindung = $\text{CaO} + 3\text{CaS}$ existirt, kann aus Hoffmann's Versuchen nicht gefolgert werden.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia usta. Durch angemessenes scharfes Glühen von Chlormagnesium oder von salpetersaurer Talkerde kann man bekanntlich reine *Talkerde* darstellen, aus dem ersteren durch Auswechselung des Chlors gegen Sauerstoff und aus der letzteren durch Verlust der Salpetersäure. Deville (Compt. rend. LXI, 975) hat nun gezeigt, dass die dichten Stücke, in Gestalt welcher man auf jene Weise die Talkerde erhält, in Wasser gelegt so hart werden, dass sie Marmor ritzen und sowohl das specif. Gewicht als auch die Festigkeit desselben besitzen. Dünne Stücke davon sind dann ungefähr so durchscheinend, wie Alabaster, und im Innern der grösseren Stücke können sich auch krystallisirte Drusen finden. Die Ursache dieser Erhärtung besteht darin, dass die Talkerde 1 Atom Wasser bindet und sich damit in MgH verwandelt, welches an der Luft nur sehr langsam etwas Kohlensäure bindet.

Mit dieser Talkerde kann man auch in ähnlicher Art, wie mit entwässertem Gyps (Gypsmörtel oder Plâtre) Abdrücke von Münzen und Figuren herstellen, welche ganz so wie von Marmor aussehen.

Werden aber die beiden erwähnten Talkerdesalze nach ihrer Verwandlung in Talkerde noch weiter bis zum Weissglühen erhitzt, so hat das Product seine hydraulischen Eigenschaften verloren (vergl. Jahresb. für 1845 S. 119).

Magnesia sulphurica. Ueber eine vortheilhafte Gewinnung der *schwefelsauren Talkerde* als Nebenproduct bei der Fabrikation künstlicher Mineralwasser, bei welcher man bekanntlich die Kohlensäure aus Magnesit mit Schwefelsäure entwickelt und jenes Salz also in der rückständigen Flüssigkeit sehr massenhaft bekommt, hat Mirus (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 193) seine Erfahrungen mitgetheilt und hebe ich hier daraus das Folgende hervor:

Zunächst ist es wichtig, dass der Magnesit in der Menge angewandt werde, dass derselbe auch zuletzt im Ueberschuss bleibt, und dass man dann die Lösung der entstandenen schwefelsauren Talkerde zweckmässig mit Wasser verdünnt und mit diesem Ueberschuss erhitzt, bis nicht allein alle Kohlensäure daraus ausgetrieben worden, sondern dieselbe auch nicht mehr sauer reagirt. Etwas hierauf abfiltrirte Lauge wird nun auf Eisen, Mangan, Blei und andere möglicherweise vorhandene Metalle geprüft und im Fall ihrer Gegenwart davon befreit. *Eisen* ist, selbst wenn man Frankenstein's Magnesit angewandt hatte, immer nur in geringer Menge darin zugegen, und man kann es leicht aus der ganzen unfiltrirten Lauge durch Vermischen und Digeriren derselben mit etwas Kalk-

hydrat daraus niederschlagen. Hatte die Prüfung einen Gehalt an Blei ergeben, den Mirus weder von dem Magnesit noch von den zur Entwicklung der Kohlensäure benutzten Gefässen von Blei, sondern aus der Schwefelsäure, namentlich wenn man den letzten Rest derselben mit seinem Bodensatz anwendet, herleitet und daher ganz vermieden werden könnte, so scheidet man dasselbe aus der auch jetzt noch nicht durch Absetzen oder Filtriren geklärten Lauge durch Digeriren derselben mit etwas hinzugefügtem (durch Glühen von Gyps mit Kohle bereiteten) Schwefelcalcium ab. — Es ist wohl möglich, dass durch das Kalkhydrat nicht allein Eisen sondern auch das Mangan ausgeschieden werden, aber sollte es sich für eine leichtere und vollständigere Abscheidung derselben nicht empfehlen, wenn man (Jahresb. für 1864 S. 154) vor dem Zusatz des Kalkhydrats etwas Chlor von der Lauge absorbiren liesse? und sollte es sich ferner nicht empfehlen, da möglicherweise das Schwefelcalcium eben so, wie Schwefelammonium, einen Gehalt an unterschwefligsaurem Salz (Jahresb. für 1863 S. 110) in das Bittersalz bringen könnte, das Blei durch gewaschenen Schwefelwasserstoff abzuschneiden?

Die nach seiner Angabe zur Reinigung behandelte Salzlauge bringt Mirus, um alles Filtriren zu umgehen und um ein Auskrystallisiren zu verhindern, nun zweckmässig verdünnt und in einem möglichst warmen (im Winter daher etwas geheizten) Zimmer in cylindrische Fässer mit mehreren seitlichen Abzapföchern übereinander und lässt sie sich darin ruhig absetzen und klären.

Der darin erfolgende Absatz betrifft, wie leicht einzusehen, ein Gemisch von Gyps, kohlen-saurem Kalk, Kalkhydrat, Sand, Thon, Eisenoxyd, grau oder schwarz färbenden Schwefelmetallen etc. — Die Lauge, welche dann nach ihrer Klärung davon abfließen und aus dem letzten Satz auf einem leinenen Seihetuch abtropfen gelassen wird, besitzt, wenn man sie nicht unnöthig, sondern zweckmässigerweise nur gerade bis zur Verhinderung des Krystallisirens verdünnt hat, durchschnittlich ein spec. Gewicht von 1,26 bis 1,27 bei $+ 17^{\circ},5$, und sie enthält dabei ungefähr 22 Procent krystallisirtes Bittersalz = $MgS + 7H$.

Die klare Lauge wird dann eingekocht, wobei sie bei $+ 101^{\circ}$ zu sieden anfängt und einen immer höheren Siedepunkt annimmt, bis sie bei $+ 104^{\circ}$ oder noch später eine Concentration erreicht hat, dass ein herausgenommener Tropfen davon zu einer festen und keine Lauge absondernden Salzmasse erstarrt; gerade dann bringt man sie in einen mehr flachen als hohen Bottich und rührt sie darin, so lange sie noch heiss ist, hin und wieder einmal und, wenn sie so weit erkaltet ist, dass sie zu krystallisiren anfängt, häufiger um. Nach dem Erkalten bis zur gewöhnlichen Lufttemperatur ist dann die Hauptmasse von Bittersalz daraus angeschossen, und man lässt nun die Mutterlauge, damit sich aus ihr keine grössere Krystalle erzeugen, von dem Krystallbrei abfließen oder abschöpfen, um sie weiter zu verdunsten und noch einmal so einen Krystallbrei daraus zu erzielen, aber von diesem giesst man dann

die Mutterlauge weg, weil sie nicht noch einmal ein weisses Salz giebt. Um das Abtropfen des Salzbrei's auf Filtren oder in Zuckerhutformen etc. einfacher zu umgehen, stellt man den Kübel geneigt und schiebt den Salzbrei an die erhöhte Seite, so dass die daraus hervorsickernde Mutterlauge in die niedrige und von Salz entblösste Ecke des Kübels gelangen kann, sich hier ansammelt und immer weggenommen wird.

Die abgetropfte Salzmasse wird nun endlich nicht zu dick ausgebreitet auf Hürden in einem besonderen Trockenraum oder auf einem Boden dem Trocknen überlassen und dabei zweckmässig zuweilen einmal umgewendet. Das Trocknen erfolgt dann ziemlich rasch. Gewöhnlich erhält man das krystallisirte Salz nicht gleichförmig, und will man es so beschaffen haben, worauf man im Handel sieht, so muss man es durch ein dazu passendes Sieb schlagen, die groben darauf zurückbleibenden Krystalle angemessen zerkleinern, nachtrocknen und der übrigen Masse zufügen.

Wichtig ist es, sowohl die Laugen als auch das Salz stets gegen Staub und Schmutz zu schützen, und das Bittersalz aus der Struve'schen Mineralwasserfabrik verdankt gerade dieser Sorgfalt und den angeführten Regeln für die Gewinnung seine blendend weisse Farbe.

Magnesia citrica. Das Streben der französischen Pharmaceuten, beliebte Arzneimittel in angeblich zweckmässigere Formen zu bringen und diese dann als neue Specialitäten öffentlich feilzubieten, dauert auch bei der *citronensauren Magnesia* fort (Jahresbericht für 1865 S. 113), indem jetzt wieder ein gewisser Menier eine *lösliche citronensaure Magnesia* unter dem Namen „Citrates de Magnésie soluble“ annoncirt und zum Ankauf ausgedoten hat, welche von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 262)

Magnesia citrica solubilis genannt, beschrieben und chemisch analysirt worden ist.

Dieses Salz bildet krystallinische und durchscheinende Stücke, welche sich allerdings leicht und klar in Wasser lösen zu einer Flüssigkeit, welche sauer reagirt und beim Aufbewahren sich nicht trübt, die aber bei der Analyse von Hager die *Magnesia*, *Citronensäure* und Wasser in den Verhältnissen herausstellten, dass sie der Formel $2\text{Mg} + 3\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4 + 8\text{H}$ entsprechen, also ein saures Salz betreffen, dessen leichte Löslichkeit im Wasser und Beharren in der klaren Flüssigkeit nach dem, was ich schon oft wiederholt und namentlich in dem oben citirten Jahresberichte über citronensaure *Magnesia* angeführt habe, weder etwas Geheimnissvolles noch Unerklärbares involvrt.

Nach Hager wird dieses Salz erhalten, wenn man 5 Theile krystallisirte Citronensäure in 10 Theilen reinem Wasser löst, dann unter Umrühren ein Gemisch von 1 Theil *Magnesia usta* (oder eine entsprechende Menge von der gewöhnlichen *Magnesia carbonica*) und 1 Theil Wasser dazu setzt, und die Masse nun unter Umrühren bis zur Salzhaut verdunstet, worauf sie in der Ruhe ganz das

Ansehen und das Verhalten des Menier'schen Salzes annimmt, d. h. zum Theil krystallisirt und zum Theil krystallinisch erstarrt. Wasser löst davon zuerst den krystallinisch erstarrten Theil und gleich darauf die denselben überdeckenden Krystallkrusten.

Wesentlich ist es, keine Spur Magnesia mehr als oben angegeben, anzuwenden, weil sie sonst entsprechend neutrales Salz hervorbringen und dieses die ganze Salzmasse zur Verwandlung in das schwerlösliche und daher sich abscheidende neutrale Salz disponiren würde, was auch bei richtigen Verhältnissen von Magnesia und Citronensäure durch ein öfteres Erkaltenlassen und Wiedererhitzen der Masse beim Verdunsten der Fall zu seyn scheint. Wesentlich scheint es endlich zu seyn, dass man ausser den richtigen Mengen von Magnesia und Citronensäure auch nicht mehr Wasser, als angegeben, hinzufügt, und dass man die ganze Mischung sogleich und ohne Unterbrechung bis zu einer Salzhaut abdunstet, und findet Hager nur in der Routine, welche so die Herstellung des Salzes bedarf, eine Veranlassung, das Salz eine neue Specialität zu nennen.

Ob nun dieses saure Salz zweckmässiger ist, als das von uns bisher immer verstandene neutrale, müssen Aerzte erforschen und entscheiden.

Aluminium. Aluminium.

Argilla pura. Die Ursache, warum das *Thonerdehydrat* ungleich beschaffen auftritt, je nachdem man dasselbe aus einer Lösung von Thonerde in Kali durch Salmiak oder aus der Lösung von Alaun in Wasser durch Kali- oder Natronlauge gefällt hat, ist von Löwe (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 469) untersucht worden.

Er fand das durch Salmiak niedergeschlagene milchweiss, dichter, weniger durchscheinend und leichter mit heissem Wasser auswaschbar, wie das aus Alaun durch Kali gefällte. Hatte er es aus einer durch Asbest filtrirten Lösung des Alauns in warmer Kalilauge oder Natronlauge durch Salmiak gefällt, hierauf mit der Flüssigkeit noch 20 Minuten lang nahezu bei $+ 100^\circ$ erhalten, dann abfiltrirt, gewaschen und bei $+ 100^\circ$ getrocknet, so war es $= \text{ÄH}^2$ und eben so in Säuren löslich und entfärbend wirkend, wie das durch Kalilauge direct aus Alaun gefällte Hydrat, welches bekanntlich $= \text{ÄH}^3$ und dadurch von jenem verschieden ist.

In dem aus dem Salmiak frei werdenden Ammoniak soll keine Thonerde aufgelöst bleiben. (Vgl. jedoch: Jahresb. für 1863 S. 112.)

Dass jenes Hydrat nur ÄH^2 und nicht $= \text{ÄH}^3$ betrifft, ist offenbar durch die Bereitung in der Wärme begründet. (Vergl. Jahresb. für 1854 S. 103; für 1857 S. 105; für 1861 S. 125). Aus den darin mitgetheilten Versuchen folgt ferner noch, dass man durch Kali- oder Natronlauge aus einer Lösung von Alaun kein Thonerdehydrat erzielen kann, welches frei ist von Kali oder Natron und von basisch schwefelsaurer Thonerde, wohl aber durch

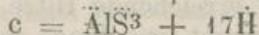
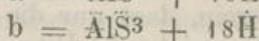
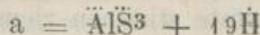
Fällen von Chloraluminium mit Ammoniakliquor, oder durch Fällen einer Lösung von Alaun in Kalilauge mit Salmiak, und dass, wenn man in der Kälte fällt, kalt auswäscht und ohne Wärme trocknet, das Product = AlH^3 ist; dass man aber dasselbe durch Operiren in der Wärme für die medicinische Verwendung in AlH^2 verwandelt, um es bequemer abfiltriren und auswaschen zu können, scheint mir nicht zulässig.

Endlich so erinnere ich daran, dass Crum (Jahresb. für 1855 S. 94) ein auch in Wasser lösliches Thonerdehydrat = AlH^2 hervorgebracht haben will.

Argilla sulphurica. Von der in neuerer Zeit in Fabriken erzeugten und zu technischen Zwecken dienenden schwefelsauren Thonerde in Tafelform hat Fleck (Journ. für pract. Chemie XCIX, 243) drei Proben analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	(a)	(b)	(c)
Schwefelsaure Thonerde	47,35	50,80	51,63
Schwefelsaures Natron	4,35	1,24	0,77
Freie Schwefelsäure	0,73	0,27	
Wasser	47,37	47,47	46,94

Zieht man davon das schwefelsaure Natron und die freie Schwefelsäure ab, so entsprechen sie den Formeln



Dieses in netten, blendend weissen, alabasterartig durchscheinenden und harten länglich quadratischen Platten vorkommende Fabrik-Product kann auch pharmaceutische Anwendung finden, z. B. zur Bereitung einer reinen Schwefelsäure (Jahresb. für 1858 S. 93), zur Selbstbereitung von Kali-Alaun etc. Die Bereitung desselben geschieht in den Fabriken aus sogenannter

Kryolith-Thonerde, welche eine Mischung von Thonerdehydrat = AlH^3 mit 1,43 bis 2,13 Procent kohlen-saurem Natron ist, durch Auflösen mit Schwefelsäure und Verdunsten der geklärten Lösung bis zu dem Grade, dass das Liquidum in Formen gegossen zu Massen von der erwähnten Beschaffenheit erstarrt. Daraus erklärt sich leicht der Gehalt an Glaubersalz und geringen Mengen von überschüssiger Schwefelsäure.

Alumen crudum. Die mit dem *Kalialaun* schon früher von Hertwig und Gerhardt gemachten Versuche und die darauf gegründeten, in die Lehrbücher der Chemie und Pharmacie aufgenommenen Angaben über die Temperaturen, bei denen derselbe der Reihe nach eine gewisse Anzahl von seinen 24 Wasseratomen (= 45,51 Proc.) bis zur völligen Entwässerung verlieren sollte, sind von Kraut (Annal. der Chemie und Pharmac. Suppl. IV, 126) als unrichtig befunden und erklärt worden. Inzwischen scheint dabei

doch wohl die Art berücksichtigt werden zu müssen, in welcher die Entwässerungs-Versuche ausgeführt werden.

Kraut erhitzte reinen Kalialaun im Wasserbade, wobei er schmolz und erst nach 16stündiger Erhitzung 25,92 Procent Wasser verloren hatte, und als er ihn darauf zerrieben in einem Liebig'schen Trockenrohre im Wasserbade weiter erhitzte, während trockne Luft durch das Rohr geleitet wurde, war der Alaun nach 120 Stunden ganz wasserfrei geworden. Daraus folgt also, dass der Alaun unter diesen Umständen bei $+ 100^\circ$ alle 24 Wasseratome abgeben kann, ohne dabei zuletzt auch Schwefelsäure zu verlieren, indem er sich darauf noch völlig in Wasser wieder auflöste.

Als aber Kraut den Kalialaun im Paraffinbade einer von 80 bis 150° steigenden Hitze aussetzte, hatte derselbe schon nach 35 Minuten 36,17 Procent (ein wenig mehr als 19 Atome) und darauf nach 2stündigem Erhitzen auf $+ 185^\circ$ weitere 7,83 Procent Wasser verloren, so dass er jetzt nur noch 1,5 Procent Wasser enthielt, welche erst durch noch $2\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen bei $+ 185^\circ$ daraus weggingen. Ob der nun so erzielte wasserfreie Alaun mit den letzten Wasserresten nicht auch, wie man angibt, etwas Schwefelsäure verloren hatte und daher beim Wiederauflösen in Wasser basisch-schwefelsaure Thonerde in entsprechender Menge zurückliess, scheint Kraut nicht geprüft zu haben.

Diese letzteren Resultate stimmen ziemlich gut mit denen von Hertwig in so weit überein, dass nur die letzten Wasserreste zum Austreiben keine $+ 280^\circ$ erreichende Hitze bedürfen, sondern dass es dazu nur darauf ankommt, wie lange man die Erhitzung bis zu $+ 185^\circ$ unterhält. Während ferner Hertwig gefunden haben wollte, dass der Alaun bei $+ 100^\circ$ gerade 10, darauf bis zu $+ 120^\circ$ wieder 9, bis zu $+ 180^\circ$ nochmals 4 und endlich bis zu $+ 200^\circ$ noch 1 Atom Wasser verliere, dass der Alaun also bestimmte Verbindungsstufen mit 24, 14, 5, 2 und 1 Atom Wasser bilden könne, welches letztere erst bei $+ 280^\circ$ daraus zu entfernen sei, glaubt Kraut nach seinen Beobachtungen bei den Versuchen im Wasserbade die Existenz solcher bestimmten Proportionen in Abrede stellen zu können und nur eine bestimmte Grenze des Verlusts an Wasser annehmen zu müssen, wenn man den Alaun unter einer Glasglocke neben Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, wobei er schliesslich nach 180 Tagen (als Grenze) 18 Atome, oder gerade so viel Wasser verloren hatte, wie er dieses nach Graham durch Erhitzen bis zu $+ 61^\circ$ thun soll. Nach erreichter Grenze enthält der Alaun dann mithin noch 6 Atome Wasser.

Offenbar hat Hertwig seine Bestimmungen unter ähnlichen Umständen wie Kraut seine letzteren Versuche gemacht, und sind es die dabei erhaltenen und von denen beim Erhitzen im Wasserbade und Luftströme bei $+ 100^\circ$ in interessanter Art abweichenden Resultate, welche in pharmaceutischer Beziehung wegen der Bereitung von

Alumen ustum ein besonderes Interesse haben, weil jene Umstände den Vorschriften der Pharmacopöen dazu ganz entsprechen, indem man nach denselben den Alaun in einem unglasirten, irdenen Gefässe oder Tiegel bei mässigem Feuer erhitzen soll, gerade bis er sich in eine weisse, trockne, lockere und poröse Masse verwandelt hat, und er sich dann zwar langsam aber noch völlig in Wasser auflöst. Nach den jetzt vorliegenden Thatsachen dürfte ein so sorgfältig hergestellter gebrannter Alaun wohl noch nicht, wie neuere Pharmacopöen aussprechen, als wasserfreier Alaun zu betrachten sein, sondern als ein Alaun, dessen Wassergehalt im Allgemeinen 5 Atomen entspricht, wenn auch vielleicht niemals genau, indem dieses alles von der Stärke und Dauer des Erhitzens, so wie von anderen äusseren Verhältnissen abhängt, welche wohl nicht immer mit gleicher Sorgfalt dabei berücksichtigt werden.

Watts (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 124) hat ferner 5 verschiedene Proben des *gebrannten Alauns* aus englischen Officinen untersucht und gefunden, dass sie alle aus entweder reinem oder ungleich viel schwefelsaures Kali enthaltenden Ammoniak-Alaun bereitet worden waren, und dass daraus in Folge einer leicht erklärlichen ungleich starken und anhaltenden sorglosen Erhitzung bald mehr bald weniger Wasser und schwefelsaures Ammoniak ausgetrieben worden waren. Eine Probe war selbst nur eine kaum etwas lösliche basische schwefelsaure Thonerde mit 38,92 Procent Wasser, aber frei von Kali und von Ammoniak. Die 4 übrigen enthielten allerdings schwefelsaures Kali neben 6,29 bis 14,07 Procent schwefelsaurem Ammoniak (dessen Gehalt im blossen Ammoniak-Alaun 14,56 Proc. beträgt), und 16,35 bis 45,51 Proc. Wasser. Eine Probe löste sich leicht und vollständig in Wasser, eine andere fast gar nicht, eine dritte nur theilweise.

Um nun zu erfahren, wie viel schwefelsaures Ammoniak der reine Ammoniak-Alaun bei einer ganz sorgfältigen Entwässerung verliert, behandelte er ihn in einem Oelbade zur gleichförmigen Erhitzung unter stetem Umrühren, bis er nicht mehr an Gewicht verlor und er 47,5 Proc. Wasser (dessen theoretische Menge = 47,66 Proc. beträgt) abgegeben hatte, und dann fand er, dass er von seinem richtigen Gehalt an schwefelsaurem Ammoniak 1,87 Procent verloren hatte.

Watts hat sich ferner überzeugt, dass der gebrannte Alaun sehr hygroskopisch ist und allmählig immer 'mehr, wie solches auch schon längst bekannt ist, Wasser anzieht, in Folge dessen man ihn durch Verschluss dagegen schützen muss, und der Wassergehalt, den man in einem schlecht verwahrten Präparat findet, auch theilweise wieder angezogen worden seyn kann, wie solches Watt auch bei den von ihm untersuchten 5 Proben annimmt.

Ferner ist es bekanntlich eine Zeitfrage, ob man für medicinische Zwecke den Ammoniak-Alaun unbedenklich anstatt des von Alters her gebräuchlichen Kali-Alauns anwenden könne. In England ist der Kali-Alaun nun schon so selten geworden, dass Watts, als er einen solchen haben wollte, zur Selbstbereitung gezwungen

war, und die Ursache davon ist in den vorhergehenden Jahresberichten öfter besprochen worden. Wenn aber Watts der Ansicht ist, dass nur noch der römische Alaun als Kali-Alaun zu haben sey, so ist das in England wohl möglich, aber in Deutschland wird Kali-Alaun in besonderen Fabriken fortwährend so reichlich bereitet, dass er für medicinische Zwecke mehr als hinreicht, und wenn daher Watts die Anwendung des Ammoniaks-Alauns zu billigen scheint, so sehe ich dafür, auch wenn man den Kali-Alaun dazu selbst herstellen sollte, keinen Grund ein, denn eben so gut könnte man auch Tartarus ammoniatus anstatt Tartarus natronatus gebrauchen.

Die Ursache, warum man den gebrannten Alaun in Wunden anwende, sucht Watts, wie es scheint, nur allein in dem Umstande, dass die scharfkantigen Splitterchen des zerriebenen krystallisirten Alauns einen nachtheiligen Reiz hervorbringen würden. Sollte aber die Wasser bindende Kraft des gebrannten Alauns nicht auch dadurch, dass er den wuchernden Massen in Wunden das Wasser entzieht und darin so eine Contraction bewirkt, nicht auch einen Antheil an der Wirkung haben? Wenn es dagegen Watts für ungereimt erklärt, den gebrannten Alaun zu flüssigen Arzneiformen lösen und anwenden zu lassen, so wird ihm darin wohl Jeder beistimmen.

Endlich so findet Watts die Vorschrift in der Pharmacopoe der vereinigten Staaten (Englands?) sehr zweckmässig, nach welcher man den Alaun bei der Entwässerung nicht höher als bis zu $+ 450^{\circ}$ F. erhitzen soll, indem bis zu dieser Temperatur nur Wasser weggeht, aber weder schwefelsaures Ammoniak noch Schwefelsäure von der Thonerde. Der Kalialaun verliert bis zu dieser Temperatur nur so viel Krystallwasser, dass er davon noch 4 Procent zurückbehält, also ganz und gar in Wasser löslich bleibt, von welcher Eigenschaft ja seine Wirksamkeit allein abhängt.

Argilla acetica = Al_2O_3 . Bei der Bereitung der officinell gewordenen *essigsäuren Thonerde* hat Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 383) die Erfahrung gemacht, dass die Lösung derselben beim Verdunsten alle Essigsäure verliert, und hält er es daher für geboten, dass man davon nur eine Lösung vom bestimmten Gehalt unter dem Namen

Liquor Argillae aceticae zum medicinischen Gebrauch einführe und diesen Liquor auf folgende Weise herstelle:

Man löst 24 Theile essigsäuren Baryt in 126 Theilen reinem Wasser, versetzt diese Lösung so lange mit einer Lösung von 28 Theilen schwefelsaurer Thonerde (nicht Alaun) in 84 Theilen reinem Wasser, bis gerade keine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt mehr stattfindet (um weder unzersetzten essigsäuren Baryt noch schwefelsaure Thonerde in der Flüssigkeit zu behalten), erwärmt, lässt den schwefelsäuren Baryt absetzen, filtrirt, wäscht den schwefelsäuren Baryt mit Wasser nach und verdunstet bis zu 120 Theilen.

Der so erhaltene Liquor hat 1,057 spec. Gewicht und enthält 10 Procent essigsäure Thonerde im wasserfreien Zustande genommen = Al_2O_3 . Derselbe darf sich weder durch essigsäuren Baryt noch durch schwefelsäure Thonerde trüben, aber auch durch Gerbsäure etc. keinen Gehalt an Eisen verrathen.

Ferrum. Eisen.

Ferrum metallicum. Verschiedene Proben von *Eisen* sind von Weiske (Journal für pract. Chemie XCVIII, 479) auf einen Gehalt an Cobalt und Nickel untersucht worden, die sich auch darin vorfinden, und folgert er daher aus seinen Resultaten, dass diese beiden Metalle noch in vielen anderen, wenn nicht in allen Eisensorten vorkommen dürften. Den Gehalt davon fand er variirend, jedoch im Durchschnitt zu 7 Grammen in 100 Pfund Eisen = 0,014 Procent. Am grössten fand er ihn in den sächsischen Eisensorten, am geringsten im englischen Klavierdraht.

Ferrum limatum. Eine *Eisenfeile*, welche Jandausch (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 127) aus einer Droguehandlung bezogen hatte, liess beim Ausziehen mit dem Magnete verschiedene fremde Körper zurück und unter denselben kupferröthliche Partikelchen, welche sich bei einer damit vorgenommenen Prüfung als natürlicher Kupfernickel (Arsenik-Nickel = Ni^2As) zu erkennen gaben. Auf eine darüber gemachte Vorstellung entschuldigte sich der Lieferant damit, dass von seinem Lager irrthümlich eine für Feuerwerker bestimmte Eisenfeile verabfolgt worden sei.

Chloretum ferrosum. Für die Bereitung von *Eisenchlorür* = FeCl im wasserfreien und schön krystallinischen Zustande empfiehlt Wöhler (Annal. der Chemie und Pharmac. Suppl. IV, 255), das sublimirte Eisenchlorid = FeCl_3 durch Erhitzen in einem Strom von *getrocknetem* Wasserstoffgas zu reduciren, welches, wie leicht einzusehen, daraus $\frac{1}{3}$ des Chlors wegnimmt und damit als Salzsäuregas fortgeht, während 2 Atome Eisenchlorür zurückbleiben. Man erhitzt das Eisenchlorid in einem langen Glasrohr, gerade bis zu dem Punkte, wobei es sich zu sublimiren anfängt, so dass das dann durchgehende Wasserstoffgas sich mit dem Dampf des Chlorids mischt und in dieser Mischung die Reduction geschieht. Das entstehende Chlorür verdichtet sich darauf zu glänzenden farblosen Krystallblättchen.

Wie schön und interessant diese Herstellung auch bei kleinen Mengen sein mag, so wird sie um so umständlicher und unpractischer gefunden werden, je grössere Quantitäten man nach ihr bereiten will.

Ferrum sulphuricum. Gerlach (Polytech. Centralblatt 1866 S. 1084) hat eine Tabelle bearbeitet, woraus man den Procent-Gehalt an krystallisirtem *schwefelsaurem Eisenoxydul* = $\text{FeS} + 7\text{H}$ in einer Lösung desselben in Wasser erfahren kann, wenn man das specif. Gewicht derselben bei $+ 15^\circ$ kennt oder bestimmt:

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,005	1	1,082	15	1,161	28
1,011	2	1,088	16	1,168	29
1,016	3	1,094	17	1,174	30
1,021	4	1,100	18	1,180	31
1,027	5	1,106	19	1,187	32
1,032	6	1,112	20	1,193	33
1,037	7	1,118	21	1,200	34
1,043	8	1,125	22	1,206	35
1,048	9	1,131	23	1,213	36
1,054	10	1,137	24	1,219	37
1,059	11	1,143	25	1,226	38
1,065	12	1,149	26	1,232	39
1,071	13	1,155	27	1,239	40.
1,077	14				

Um der bekannten Verwandlung des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls = $\text{FeS} + 7\text{H}$ unter Verlust an Wasser durch Sauerstoff in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd vorzubeugen, rath Pavese (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. 4 Ser. I, 363), dasselbe (auf ähnliche Weise, wie kohlen-saures Eisenoxydul in Zucker) in Gummi arabicum einzuschliessen.

Zu diesem Endzweck soll man gleiche Gewichtstheile reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und pulverisirtes Gummi arabicum zusammen in der gerade dazu nöthigen Menge von reinem Wasser lösen, die Lösung auf einem Wasserbade bis zu einem dicken Liquidum verdunsten und dieses in dünnen Schichten auf Glasplatten ausgebreitet austrocknen lassen. Der Rückstand, welchen Pavese

Sulphas ferrosus gummosus nennt, und den man in trocknen Gläsern gut verschlossen und gegen Licht geschützt aufbewahren soll, bildet dann sich leicht von dem Glase ablösende, hellgrüne und durchscheinende Schuppen, welche nicht unangenehm herbe schmecken, sich nicht in Alkohol und Aether lösen, aber mit kaltem Wasser eine klare und farblose Lösung geben, welche in Berührung mit der Luft langsam gelb wird und darauf ein röthliches Pulver von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd absetzt.

Dieser Vorschlag kann vielleicht practisch brauchbar seyn, aber bevor man ihn einführen kann, dürfte doch erst noch ermittelt werden müssen, wie viel Krystallwasser das eingeschlossene Salz noch besitzt, indem dessen Gehalt wahrscheinlich weniger als 7 Atome beträgt, und man also nicht gerade doppelt so viel davon dispensiren darf, als von dem gewöhnlichen Salz.

Die Veränderungen, welche das *schwefelsaure Eisenoxydul* = $\text{FeS} + 7\text{H}$ so leicht erfährt, wenn die Lösung desselben mit der Luft im Verkehr ist, und welche bekanntlich darin bestehen, dass die anfangs fast farblose oder grüne Lösung des Salzes eine gelbe, dann immer dunklere und zuletzt braunrothe Farbe bekommt, während sich ein ocherartiger und mit jener Färbung ziemlich glei-

chen Schritt haltender braungelber bis rothbrauner Absatz erzeugt, sind von Muck (Journ. für pract. Chemie XCIX, 103) auf's Neue chemisch erforscht worden.

Thatsächlich ist dabei schon lange erkannt worden, dass allemal 2 Atome Eisenoxydul 1 Atom Sauerstoff aufnehmen und damit 1 Atom Eisenoxyd = Fe hervorbringen, welches, in so fern dazu 2 Atome Oxydulsalz verbraucht wurden, und es daher nur 2 Atome Schwefelsäure vorfindet, eigentlich seiner ganzen entstehenden Quantität nach damit in Verbindung treten und in Gestalt des unlöslichen basischen Salzes = FeS_2 niederfallen und den Absatz bilden sollte. Allein die rothe Farbe der Flüssigkeit setzte offenbar voraus, dass sich auch neutrales lösliches FeS_3 bilden und dafür durch Umgruppierung der beiden Bestandtheile in FeS_2 ein noch basischeres Salz als Absatz erzeugen müsse, dessen Zusammensetzung natürlich nur durch Analyse des Absatzes zur Entscheidung gebracht werden konnte, und solche Analysen desselben besaßen wir nun bisher 1) von Gmelin, welcher den Absatz nach der Formel FeS zusammengesetzt fand, in Folge dessen derselbe annahm, dass sich 10 Atome FeS mit 5 Atomen Sauerstoff in 2FeS_2 und in 3FeS_3 verwandelten; 2) von Berzelius, der den Absatz ebenfalls als FeS erkannte und daher annahm, dass 4 Atome FeS mit 2 Atomen Sauerstoff 1 Atom FeS_2 und 1 Atom FeS_3 hervorbrächten, und 3) von Wittstein (Jahresb. für 1848 S. 96), welcher den Absatz = Fe_2S_3 fand und daher annahm, dass sich 6 Atome FeS mit 3 Atomen Sauerstoff in Fe_2S_3 und in FeS_3 verwandelten.

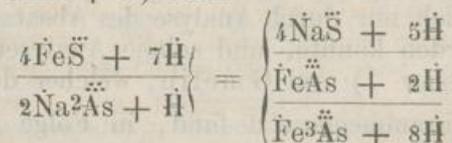
In den beiden ersten Fällen würde also das wahrscheinlich immer direct entstehende FeS_2 die Hälfte und in dem letzteren Falle nur $\frac{1}{4}$ seiner Schwefelsäure zur Bildung des in Wasser löslichen FeS_3 an eine entsprechende Menge von dem FeS_2 abtreten.

Muck hat nun durch eine Reihe von Analysen nicht bloss des Absatzes sondern auch der rothen Flüssigkeit gefunden, dass die Producte in der Lösung und in dem Absatze für jeden Monat so verschieden sind, um keine einfache Erklärung dafür aufstellen zu können; dass die Flüssigkeit immer zuerst einen Gehalt von FeS_2 bekommt und dadurch ungleich intensiver roth gefärbt wird, als durch den späteren Gehalt von FeS_3 ; dass sich das FeS_2 beim Verdünnen mit Wasser umsetzt in FeS_3 und in ein sich ocherfarbig ausscheidendes basisches Salz, und dass der Absatz anfänglich immer FeS betrifft und später wohl an Schwefelsäure reicher wird, aber niemals bis zu Fe_2S_3 , wie Wittstein gefunden haben wollte: kurz die Producte der Oxydation des Eisenoxyduls im Eisenvitriol

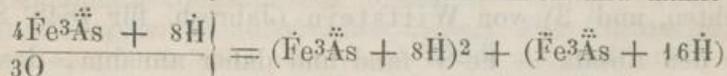
sind im Verlaufe derselben sowohl in der Flüssigkeit als auch in dem Absatze fortwährend mehr oder weniger verschieden, wobei auch die ungleiche Menge des Wassers, worin man den Vitriol gelöst hat, eine gewisse Rolle ausserdem noch mit spielt.

Ferrum arsenicicum oxydulatum. Das arseniksaure Eisenoxydul, wie es zum Arzneigebrauch durch Fällen von Eisenvitriol mit arseniksaurem Natron hergestellt werden soll, ist von Wittstein (dessen Vierteljahresschrift für Pharmacie XV, 185) auf seine Entstehung, Beschaffenheit und Zusammensetzung genauer, wie bisher geschehen, untersucht worden, und fand Derselbe diese Verhältnisse denen des entsprechenden phosphorsauren Eisensalzes ganz analog.

Bei der Fällung setzen sich nämlich allemal 4 Atome Eisenvitriol ($1 = \text{FeS} + 7\text{H}$) gerade auf mit 2 Atomen arseniksaurem Natron ($1 = \text{Na}^2\ddot{\text{As}} + \text{H}$) nach



um einerseits in Glaubersalz und saures arseniksaures Eisenoxydul, welche beide gelöst bleiben, und in das wasserhaltige neutrale arseniksaure Eisenoxydul $= \text{Fe}^3\ddot{\text{As}} + 8\text{H}$, welches sich fast rein weiss abscheidet, von dem aber dann beim Waschen und Trocknen allemal 4 Atome 3 Atome Sauerstoff aufnehmen und damit nach



die officinelle Verbindung geradezu hervorzubringen, wobei es allmählig eine intensiver werdende olivengrüne Farbe annimmt und nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkel *olivengrünes* amorphes Pulver vorstellt, während das entsprechende phosphorsaure Eisensalz (Jahresb. für 1852 S. 111—112) unter denselben Verhältnissen eine *lavendelblaue* Farbe bekommt, möglicherweise weil sich darin eine 3 Mal geringere Menge von Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt.

Für die *Bereitung* dieses Präparats empfiehlt Wittstein, wohl mit völligem Recht, nicht allein reinen und noch nicht oxydirten Eisenvitriol, sondern auch reines eingetrocknetes arseniksaures Natron $= \text{Na}^2\ddot{\text{As}} + \text{H}$ anzuwenden, aber nicht, wie z. B. die Württemberger Pharmacopoe vorschreibt, das in seiner Beschaffenheit noch nicht erprobte, ohne Zweifel immer unsichere und unzweckmässige Product, welches durch Verpuffen gleicher Theile von arseniger Säure und von Salpeter erhalten wird. Sind jene Materialien richtig, so gebraucht man zum Fällen der Lösung von 3 Theilen Vitriol in 60 Theilen Wasser eine Lösung von 2 Theilen arseniksaurem Natron in 40 Theilen Wasser. Das Fällen und Waschen geschieht in der Kälte.

Während das entsprechende phosphorsaure Eisensalz nach dem Waschen beim Trocknen locker bleibt, schrumpft dagegen dieses arseniksaure Eisensalz zu festen und an das Filtrum so fest haftenden Stücken zusammen, dass man es zweckmässiger nach dem Auswaschen vom Filtrum abnimmt, auf einer Procellan- oder Glasfläche ohne Wärme trocknen lässt und dann zerreibt.

Man erhält so ein grasgrünes Pulver, welches bei $+ 100^{\circ}$ unter Verlust an Wasser graugrün und beim Glühen graubräunlich wird, ohne Arseniksäure abzugeben. (Giebt es aber nicht bei einer gewissen stärkeren Glühhitze, unter Verwandlung in Eisenoxyd, arsenige Säure ab?) Es ist unlöslich in Wasser, mit goldgelber Farbe in Salzsäure löslich, und diese Lösung giebt mit Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid die bekannten Reactionen auf Eisenoxyd und auf Eisenoxydul.

Ferrum oxydatum hydraticum. Die Ursache, warum das *Eisenoxydhydrat* beim Aufbewahren unter Wasser bekanntlich sehr dicht und in Säuren schwer löslich wird, ist von Davies (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. IV, 69) aufzuklären gesucht worden, und zwar in der Weise, dass er das aus einer Lösung von Eisenchlorid kalt durch sowohl fixe Alkalien als auch durch Ammoniak gefällte Hydrat (welches bekanntlich das in Wasser gallertartig aufgequollene FeH^3 und vielleicht auch FeH^6 gegen Arsenik — Jahresb. für 1849 S. 111 — betrifft) unter Wasser auf $+ 50$ bis 60° erwärmte, wobei es sich in Fe^2H verwandelte, so dass Davies der Meinung ist, dass dasselbe, wenn man es unter Wasser länger und stärker erhitzen wollte, alles Wasser verlieren und eben dadurch die Entstehung von Hämatit im Mineralreiche erklären würde.

Die Beobachtungen, welche Wittstein und Becker bei dem als Gegengift gegen Arsenik gebräuchlichen Präparat gemacht haben (Jahresb. für 1846 S. 87 und für 1849 S. 111), weisen ganz dasselbe aus, was Davies gefunden hat, aber auch, dass der Wasserverlust, wenn man das höhere Hydrat nicht erwärmt, sondern bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, langsamer erfolgt und nur bis zur Bildung von Fe^2H^3 oder FeH geht.

Ferrum aceticum. In Betreff des *essigsaueren Eisenoxyds* stellt A. J. (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 319) die Anfragen: wie ist das Salz in dem Liquor Ferri acetici zusammengesetzt? Wie kann das trockne Salz, welches aus dem Liquor, der doch ein basisches Salz enthält, durch Verdunsten erhalten wird, die von der Pharmacopoea helvetica angegebene Zusammensetzung des neutralen Salzes = $\text{FeA}^3 + 4\text{H}$ erhalten haben? Wo und in welchen Werken ist darüber genaue und sichere Belehrung zu erlangen? Für alle diese Fragen ist am einfachsten in diesen Jahresberichten, namentlich für 1849 S. 112; für 1852 S. 113; für 1856 S. 103; für 1858 S. 125; für 1862 S. 131; für 1863 S. 117 und für 1865 S. 125 oder in den diese Referate begründenden und darin angegebenen Quellen eine genügende Antwort zu finden.

Ferro-Ammonium-citricum. Für die Bereitung dieses schönen Doppelsalzes giebt Frederking (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland V, 383) die folgende Vorschrift:

Man löst 24 Theile trocknes citronensaures Eisenoxyd in 72 Theilen Wasser auf, setzt 15 Theile Ammoniakliquor (der 10 Proc. Ammoniak enthält) hinzu und verdunstet die Flüssigkeit bei einer $+ 50^{\circ}$ nicht übersteigenden Temperatur auf Porcellantellern, von denen es sich nach dem Trocknen in Gestalt von röthlichen ins Olivengrüne übergehenden Lamellen leicht ablöst, die sich leicht in Wasser lösen. Je niedriger die Temperatur für das Abdunsten war, desto mehr fällt die Farbe ins Röthliche. Man erhält 60 bis 62 Theile.

Das trockne citronensaure Eisenoxyd muss ebenfalls durch vorsichtiges Verdunsten hergestellt worden seyn, weil es sonst einen Gehalt an schwerlöslichem Eisenoxydulsalz bekommt.

Frederking giebt für sein Präparat die Formel $\text{Fe} + \text{NH}^4 + 3\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4 + 4\text{H}$. Es ist und kann also nicht das ursprüngliche Salz seyn, für welches Haidlen (Jahresb. für 1844 S. 103) eine Vorschrift gab (vergl. auch Jahresbericht für 1862 S. 133).

Ferro-Chininum tartaricum bereitet Tommaso Cornelio (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. 4 Ser. I, 364) auf die Weise, dass er 2 Th. frisch bereitetes Eisenoxydhydrat in der Lösung von 3 Th. Weinsäure auflöst, dann so viel reines Chinin zusetzt, als sich auch noch darin auflösen will, die Flüssigkeit filtrirt, in gelinder Wärme bis zur Syrupdicke verdunstet, das dicke Liquidum auf Glastafeln dünn ausgiesst und auf diesen bei $+ 20^{\circ}$ bis 25° austrocknen lässt. Das Präparat lässt sich dann leicht von den Glastafeln zu gelbgrünlichen Schuppen ablösen, die man in trocknen und gut schliessenden Gläsern aufbewahrt.

Der Begriff vom „frisch bereitetem Eisenoxydhydrat“ kann, wie leicht einzusehen, sehr verschieden aufgefasst werden, und ehe das Präparat einführbar vorliegt, ist daher nothwendig noch festzustellen, einerseits wie viel Wasser das Hydrat enthalten soll, und anderseits wie viel wasserfreies Eisenoxyd und Chinin in dem fertigen Präparate vorkommen müssen.

Ferrum valerianicum. Von dem valeriansauren Eisenoxyd hat Sutton (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 131) mehr als ein Dutzend Proben aus englischen Officinen untersucht und keine derselben mit den Attributen ausgestattet befunden, welche Pereira und Wittstein (Jahresb. für 1845 S. 128) davon angeben. Alle waren auch unter sich verschieden und enthielten nur wenig Valeriansäure, so dass dieselbe wahrscheinlich bei der Bereitung durch Auswaschen oder durch zu starke Wärme mehr oder weniger daraus entfernt worden war, wie solches von diesem Salze schon lange bekannt ist. Nur eine von Hanbury erhaltene Probe war extractartig und, wie solches Pereira angibt, auch merklich in Alkohol löslich. In Folge dieser Resultate stellte sich dann

Sutton die Aufgabe, durch Versuche die Frage zu entscheiden: welche ist die beste Bereitungsmethode dieses Salzes?

Zunächst prüfte er die Zusammensetzung des Salzes von Hanbury, welches einem weichen Extract in der Consistenz glich, mit rother Farbe durchsichtig war und stark nach Valeriana roch. Ein eben solches Präparat hatte angeblich auch Sutton schon vor längerer Zeit erhalten, aber Geschäfte halber nicht untersucht.

Das Salz verlor unter der Luftpumpe über Schwefelsäure 20 Proc. Wasser und darauf beim Erhitzen bis zu $+ 100^\circ$ noch einmal 25 Procent. Dann bildete es durchscheinende Schuppen, ähnlich dem citronensauren Eisenoxyd, und als er es nun glühte, bis nur noch Eisenoxyd zurück war, und den Verlust für Valeriansäure nahm, stellte es sich als neutrales valeriansaures Eisenoxyd

= $\text{Fe}\bar{\text{V}}\text{I}^3$ heraus. Das Präparat von Hanbury war also dieses neutrale Salz mit 45 Procent Wasser. Dagegen ist das Präparat von Wittstein bekanntlich ein ziegelrothes Pulver = $7\text{Fe}\bar{\text{V}}\text{I}^3 + 2\text{Fe}\bar{\text{H}}^3$ (wie und warum ist in dem citirten Jahresberichte zu lesen) und ist Sutton daher der Ansicht, dass dieses basische Salz das einzige des Handels betreffe (in welchem jedoch durch Waschen mit vielem Wasser auch wohl noch mehr Valeriansäure gegen Wasser ausgewechselt worden sein kann).

Da dann seine eignen Versuche, das neutrale Salz herzustellen, noch zu keinem ganz erwünschten Resultate geführt hatten, so trägt Sutton die von Hanbury befolgte und ihm mitgetheilte Bereitungsweise desselben vor, um darauf seine eigne Methode daran zu knüpfen:

Hanbury versetzt eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit der Lösung von valeriansaurem Natron, fügt zu dem entstandenen ziegelrothen, voluminösen Niederschlag eine ansehnliche Menge von Glaubersalz in kleinen Krystallstücken, wäscht den Niederschlag nach dem Absetzen so lange mit kaltem Wasser, bis dieses daraus kein Glaubersalz mehr auszieht, lässt ihn sich absetzen und giesst so oft wiederholt das aus ihm sich absondernde Wasser ab, als noch etwas daran ausschwitzt, und verwahrt ihn dann ohne zu trocknen in Extractform, welche allmählig von selbst noch etwas fester wird.

Sutton findet es durchaus nothwendig, dass das valeriansaure Natron, womit man die Fällung machen will, kein überschüssiges kohlenensaures Natron enthält, dass man also die Sättigung des kohlen-sauren Natrons mit Valeriansäure in der Wärme vollkommen mache, und ebenso nothwendig ist es nach ihm auch, die Flüssigkeiten für die Fällung concentrirt und kalt anzuwenden, weil sonst im ersteren Falle das Präparat einen Gehalt an Eisenoxydhydrat bekommen würde und im letzteren Falle verdünnte Lösungen die Bildung von basischem Salz befördern.

Die nun so hergestellte völlig neutrale und concentrirte Lösung von valeriansaurem Natron versetzt Sutton mit dem officinellen Liquor Ferri sulphurici (Jahresb. für 1863 S. 115), bis kein

Niederschlag mehr erfolgt, lässt diesen sich absetzen, wäscht ihn wiederholt mit kaltem Wasser, welches jedes Mal damit durchgerührt und wieder absetzen gelassen wird, breitet ihn dann zuletzt zu dünnen Schichten auf Glas oder Porzellanplatten aus, lässt ihn darauf an einem temperirten Orte in der Luft austrocknen und verwahrt den Rückstand in verschlossenen Gläsern. Derselbe ist nun das neutrale Salz, durchaus nicht zerfliesslich, völlig unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, alles Eigenschaften, welche die richtige Beschaffenheit desselben ausweisen.

Offenbar verdient dieses so hergestellte, neutrale und trockne Salz sowohl dem extractförmigen von Hanbury als auch dem 2 Atome Eisenoxydhydrat enthaltenden Präparate von Wittstein vorgezogen zu werden. (Vergl. auch Jahresb. für 1861 S. 135).

Jodetum ferrosolum. Um der so leichten Verwandlung des *Eisenjodürs* = $\text{FeJ} + 4\text{H}$ in Eisenoxydjodid vorzubeugen, rath Pavesi (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharm. 4. Ser. I, 363), dasselbe (gleichwie das schwefelsaure Eisenoxydul im Vorhergehenden S. 206) in Gummi arabicum einzuschliessen, anstatt wie bisher üblich in Milchzucker oder in Zuckersyrup.

Man soll eine in bekannter Weise frisch bereitete und concentrirte Lösung von Eisenjodür mit fein pulverisirtem Gummi arabicum versetzen, bis daraus ein dicker Mucilago entstanden ist, dieses dicke Liquidum auf Glastafeln dünn ausgegossen und darauf an einem dunklen Ort bei + 20 bis 25° austrocknen lassen.

Der trockne Rückstand löst sich dann leicht von den Glastafeln zu Schuppen ab, die man in trocknen Gläsern gut verschlossen und gegen Licht geschützt aufbewahrt. Die Schuppen sind gelblich grün, durchscheinend, geruchlos, schmecken herbe und lösen sich in Wasser auf.

Der Vorschlag dürfte vielleicht practisch brauchbar seyn, aber vor seiner Anwendung würde doch wohl jedenfalls erst noch der Zusatz von dem Gummi festgestellt und der Gehalt an Eisenjodür in dem fertigen Präparate bestimmt werden müssen.

Cyanetum ferroso ferricum solubile. Seit dem ein in Wasser lösliches Berlinerblau von Anatomen und Physiologen zu Injectionen in Gebrauch gezogen worden ist, hat Brücke (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1148) die bisher über die Bereitung eines solchen Präparats vorliegenden Angaben geprüft und gefunden, dass sie alle, namentlich wenn es sich um die Herstellung desselben im trocknen Zustande handelt, entweder zu unvollständig oder zu unsicher oder zu complicirt sind, und hat er in Folge dessen ein möglichst einfaches und sicheres Verfahren zu ermitteln gesucht, um dieses Präparat trocken und wirklich mit schön blauer Farbe in Wasser löslich zu bekommen, was ihm auch in der folgenden Art gelungen ist:

Man löst *einerseits* 217 Grammen Blutlaugensalz in so vielem Wasser, dass die Lösung genau 1 Liter beträgt, und vermischt sie

mit 2 Liter einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron. *Anderseits* löst man allemal 1 Theil Eisenchlorid in 10 Theilen Wasser, bereitet aber von dieser Lösung so viel, dass sie auch 1 Liter beträgt und vermischt diese Menge ebenfalls mit 2 Liter einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron.

Dann giesst man unter stetem Umrühren die letztere Lösung in die des Blutlaugensalzes, bringt den entstandenen Niederschlag nach dem Absetzen und Abgiessen der darüber geklärten Lauge auf ein Filtrum, giesst das Durchgehende so lange wieder zurück auf denselben, bis es nicht mehr blau sondern gelb durchläuft, lässt völlig abtropfen, wäscht den Niederschlag so lange mit Wasser nach, bis dasselbe anfängt, stark blau gefärbt durchzugehen, lässt wieder völlig abtropfen, presst zwischen vielfachem Löschpapier, bis der Niederschlag fast trocken ist, zerbröckelt ihn und lässt ihn an der Luft völlig austrocknen. Das Product ist dann leicht und völlig in Wasser löslich, und hat sich auch eine Lösung desselben bei Injections-Versuchen als völlig gelungen herausgestellt.

Das lösliche Berlinerblau ist bekanntlich in einem Wasser, welches ein indifferentes Salz gelöst enthält, unlöslich und daher der grosse Zusatz von Glaubersalz, um es dadurch zur Abscheidung zu bringen.

Die Bildung des löslichen Berlinerblau's scheint dadurch bedingt zu seyn, dass, wie auch schon früher Graeger gefunden hat, nur so viel Eisenchlorid hinzukommt, dass eine gewisse grössere Menge von Blutlaugensalz dadurch nicht zersetzt wird, wie solches auch bei der obigen Methode der Fall ist. (Aus dem Filtrat würde man daher mit einer Eisen-oxyd- oder chlorid-lösung noch viel unlösliches Berlinerblau nachfällen können).

Syrupus Ferri oxydati saccharati in capsulis will ich ein neues, gewiss unerwartetes Eisenpräparat nennen, welches wahrscheinlich allgemeine Anerkennung finden wird, und worüber Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 417) sehr aufklärende Mittheilungen macht.

Die Bereitung ist noch nicht mitgetheilt worden. Sie ist vom Dr. Fleischer in Dresden erfunden und dann der Firma Jordan & Timaeus übergeben worden, welche dieses Präparat nun seit Kurzem öffentlich zum Kauf anbietet.

Von dieser Firma erhält man das Präparat in Gestalt von keilförmigen und schön geformten Capsules aus Zucker, welche eine braune, klare, süsslich und nur wenig styptisch schmeckende, syrupdicke Flüssigkeit einschliessen, in Folge dessen sie im Munde leicht zergehen, angenehm zu verzehren sind, namentlich von Kindern und jungen Damen, und daher auch in sächsischen Apotheken schon ein häufiger Gegenstand der Receptur und des Handverkaufs geworden sind.

Auf der Etiquette der Schachtel, in welche diese Kapseln eingeschichtet worden sind, ist bemerkt, dass eine jede derselben $\frac{1}{15}$ Gran metallisches Eisen enthalte. Die Schachteln sind längliche Pfalzdosen mit Glanzpapier und Goldrand. Jede Schachtel enthält

20 einzeln in Velinpapier eingehüllte Kapseln und wird für den mässigen Preis von 5 Sgr. verkauft. Hager, der sie

Eisen-Saccharat-Capsules und *Lösliches Eisensaccharat in Zuckerkapseln* nennt, hat diese Kapseln und ihren Inhalt nun genau chemisch untersucht:

Jede Kapsel wägt durchschnittlich 32 Gran und enthält 16 bis 17 Gran von der braunen syrupförmigen Eisenlösung. Die Zuckershülle beträgt also 15 bis 16 Gran oder ungefähr die Hälfte vom Gewicht der Kapseln. Die von derselben eingeschlossene Eisenlösung lässt sich mit Wasser klar und mit dunkelgelber Färbung verdünnen, aber beim längeren Stehen zersetzt sie sich nach dieser Verdünnung in sich abscheidendes Eisenoxydhydrat = FeH_3 und in eine farblose, klare, süss schmeckende und völlig neutrale Flüssigkeit, welche nur Zucker, Wasser, Alkohol und eine Spur Salzsäure enthält.

Die braune syrupförmige Flüssigkeit wird ferner weder durch kaustische Alkalien, noch durch Erhitzen bis zum Kochen gefällt, sie bleibt auch klar, wenn man sie mit Alkali versetzt, dann verdünnt und nun erhitzt, wiewohl sie sich etwas intensiver färbt. Eben so reagiren Gerbsäure und Kaliumeisencyanür nicht in der Kälte darauf, aber wohl wenn man sie damit erhitzt.

Hager hat die vorhin angeführten Bestandtheile der Flüssigkeit quantitativ bestimmt, und sie berechnen sich, die 3 ersteren im wasserfreien Zustande, (a) auf Procente, (b) für 17 Gran und (c) für 16 Gran:

	Gefunden:	(a)	(b)	(c)
Eisenoxyd	0,66	0,6622	0,1126	0,1060
Zucker	42,00	42,1434	7,1644	6,7429
Alkohol	10,00	10,0341	1,7058	1,6054
Wasser	47,00	47,1603	8,0172	7,5457
	99,66	100	17	16.

Die 0,1126 Gran Eisenoxyd entsprechen 0,07882 und die 0,1060 Gran Eisenoxyd dagegen 0,0742 Gran metallischen Eisens, und in beiden Fällen enthalten also die Kapseln den angegebenen $\frac{1}{15}$ Gran metallischen Eisens in Gestalt von Oxyd so nahe zu (nämlich ein Minimum mehr, dass die Angabe auf den Schachteln als ganz richtig angesehen werden kann. Denn wenn man jene Werthe, 0,07882 und 0,0742, mit 15 multiplicirt, so erhält man 1,1823 und 1,113, und berechnet man diese für 17 und 16 Gran geltenden Mengen auf 15 Theile der Flüssigkeit, so erhält man nicht gerade auf 1,0, sondern 1,04, so dass, wenn jede Kapsel auch nur 15 Gran Eisenlösung einschliesse, wie wahrscheinlich beabsichtigt worden, der Gehalt an metallischem Eisen doch nur um ein solches Minimum grösser seyn würde als wie $\frac{1}{15}$, dass es darauf sicherlich nicht ankommen wird.

Hager hat nicht angegeben, ob der Zucker darin Rohrzucker oder Traubenzucker ist, aber wahrscheinlich ist es der erste. Er bemerkt ferner ganz richtig, dass eine lösliche Verbindung von Ei-

senoxyd und Zucker für den Chemiker etwas ganz Neues sei; allein bekannt ist es schon lange aus Rose's Versuchen, dass Alkalien aus Eisenoxydsalzen kein Eisenoxyd fällen, wenn man sie mit sowohl Rohrzucker als auch Traubenzucker versetzt hat, und dürfte diese allgemein als richtig gefundene, aber in ihrer Erklärung bisher unerforscht gelassene Erscheinung daher wohl nur darin seinen Grund haben, dass die Alkalien das Eisenoxyd von den Säuren zwar abscheiden, dass dasselbe aber dann mit dem Zucker die lösliche Verbindung eingeht. Nachdem nun aber eine solche in die pharmaceutische Praxis eingeführt worden ist, wird die Erforschung ihrer Herstellung und der nöthigen Menge von Zucker, welche mit dem Eisenoxyd gerade die lösliche Verbindung bilden kann, nicht lange mehr auf sich warten lassen um so mehr, da sie sich ohne Zweifel als eine eben so leicht assimilirbare wie angenehm zu nehmende Form von Eisenoxyd bewähren wird, wenn man sie demnächst auch nicht immer in Zuckerkapseln einzuschliessen für nöthig halten dürfte.

Nach Hager's Analyse würde die Flüssigkeit in den Kapseln auf 1 Atom Eisenoxyd nahe an 63 Atome Rohrzucker enthalten, welche letztere Menge aber gewiss nicht erforderlich ist, um die lösliche Verbindung hervorzubringen. In welchem Atomverhältniss aber die Verbindung existirt, und welche Rolle der Alkohol in der Flüssigkeit spielt, müssen also Versuche ausweisen.

Fer-Collas, reduit par l'Electricité ist, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 425) nachweist, eine Specialität von Collas, welche an Geheimmittel grenzt oder ganz deren Bedeutung theilt.

Eür 24 Sgr. erhält man 100 kleine, in der Grösse 2 granigen Pillen entsprechende, aber ungleich grosse, rundliche oder linsenförmige Capsules, die aus einer braunen, undurchsichtigen und zuckerhaltigen Leimmasse gemacht sind, und die im Durchschnitt $1\frac{1}{10}$ Gran eines grauen Pulvers einschliessen, welches ein unreines Eisenpulver ist, indem es mit Salzsäure ausser Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff entwickelt, beim Lösen darin etwa 5 Proc. Kohle zurücklässt, und welches beim Behandeln mit Wasser und Jod etwa die Hälfte seines Gewichts an Eisenoxydul zurücklässt.

Die in den Jahresberichten für 1861 S. 126 und für 1864 S. 155 mitgetheilten Erfahrungen über das sogenannte

Ferrum hydrogenio reductum lassen diese Specialität leicht beurtheilen und dieselbe vielmehr den Geheimmitteln unterordnen.

Liquor Ferri alcalinus ist nach Jassoy (Hager's Pharmaceut. Centralhalle VI, 424) vor Jahren einmal in Frankfurt auf folgende Weise bereitet häufig angewandt worden:

R. Liquoris Ferri sesquichlorati pd. spec. 1,535 grana 50 (vel. liquoris ejusmodi pd. spec. 1,48 grana 54),

Aquae destillatae Unc. 4.

Mixta infundantur inter agitationem in

Liquoris Ammonii caust. Drachm. 3, antea diluta

Aquae destillatae Unciis 4.

Præcipitatum inde exortum aqua frigida bene eluatur, dein adhuc humidum cum

Aquae destillatae Unciis 4

commixtum ingeratur in patinam porcellaneam, cui immissae sunt

Natri bicarbonici pulv. Drachm. 4

Natri pyrophosphorici cryst. Drachm. 4

Sacchari Lactis pulv. Drachm. 6.

Calore balnei aquae digere et interdum agita, donec solutio effecta fuerit. Tum adde

Aquae destillatae

eam quantitatem, ut pondus liquoris exaequet Uncias octo (8); postremo filtra.

Der Liquor ist klar und dunkelroth, aber beim Aufbewahren farbt er sich dunkler, macht Bodensätze und muss daher öfter filtrirt werden, wodurch er aber jedenfalls immer schwächer werden muss. — Eine andere Vorschrift dazu habe ich bereits nach Mayer (Jahresb. für 1865 S. 202) mitgetheilt.

Manganum. Mangan.

Manganum citricum oxydatum. Für dieses neue Mangansalz gibt Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 383) folgende Vorschrift:

Man löst 16 Theile reines schwefelsaures Manganoxydul in 96 Theilen reinem Wasser, fällt die Flüssigkeit mit der Lösung von 26 bis 27 Theilen kohlensaurem Natron in der 4fachen Menge Wasser, wäscht den Niederschlag völlig mit kaltem Wasser aus, setzt 12 Theile Citronensäure hinzu und verdunstet in einer Porcellanschale vorsichtig und unter Umrühren zur Trockne. Man erhält 21 bis 22 Theile. Das Salz entspricht der Formel $(\text{Mn} + \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4)^3 + \text{H}$ und ist ein zartes weisses Pulver.

Ogleich sich das kohlensaure Manganoxydul in Citronensäure löst, so erscheint doch ein Punkt, bei welchem, gleichwie solches bei der citronensauren Talkerde der Fall ist, sich das citronensaure Manganoxydul als unlöslich abscheidet, es existirt also davon eine lösliche und eine unlösliche Modification. Es löst sich sowohl in verdünnter Salzsäure als auch in Ammoniak-haltigem Wasser, indem es mit dem Ammoniak ein lösliches Doppelsalz bildet, welches Frederking für noch wirksamer hält als wie das unlösliche einfache Salz.

Kali hypermanganicum. Das gegenwärtig eben so vielseitig als massenhaft angewandte übermangansaure Kali bereitet Sticht in Brooklyn bei New-York (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 359) auf folgende Weise im Grossen:

Er vermischt 500 Pfund frisch hergestellter Kalilauge von 1,453 spec. Gew. mit 105 Pfund reinem chlorsauren Kali, verdun-

stet die Mischung im eisernen Kessel sehr weit ein, setzt dann unter stetem Umrühren 182 Pfund fein pulverisirten Braunstein hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Masse wasserfrei erscheint und ruhig fließt, und lässt unter stetem Umrühren erkalten. Die dabei erhaltene grobpulverige Masse wird portionsweise nach einander in kleineren, etwa 3 Gallonen (ungefähr 28 Pfund) fassenden eisernen Kesseln so lange einem starken Feuer ausgesetzt, bis sie dunkelrothglühend und halb flüssig geworden ist, und nun erkalten gelassen. Die Masse ist dann wohl steinhart, lässt sich jedoch leicht aus den Kesseln bringen. Sie wird in Stücke zer schlagen, in den zuerst gebrauchten grossen Kessel gebracht, mit vielem Wasser übergossen und erhitzt. Die sich dann bildende dunkelrothe Lösung lässt man absetzen, giesst sie nun klar vom Bodensatz ab und verdunstet sie in einem kupfernen Kessel so, dass sie dabei niemals ins Sieden kommt, bis eine Probe der Lösung beim Erkalten die Bildung von Krystallen des übermangansauren Kali's zeigt. Nun lässt man absetzen und bringt die klare Lauge in ein Gefäss von Kupfer oder gebranntem Thon zum Krystallisiren. Die dann entstehenden Krystalle lässt man auf einem Glastrichter abtropfen, und trocknet sie auf einer Porcellanplatte in gelinder Wärme. Den Bodensatz laugt man noch mit Wasser aus und verdunstet diese Flüssigkeit mit der Mutterlauge von den Krystallen so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit anfängt grün zu werden und dann kein übermangansaures Kali mehr enthält.

Die grüne Mutterlauge enthält hauptsächlich mangansaures Kali und Chlorkalium; sie kann verschiedenartig noch verwerthet werden: entweder vermischt man sie nach dem Verdunsten zur Trockne mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sie reichlich Chlorgas entwickelt; oder man gebraucht sie zum Braunbeizen des Holzes; oder man leitet in dieselbe Chlorgas, bis sie hellroth geworden, wobei sie noch fast 25 Proc. übermangansaures Kali in kleinen Krystallen absetzt.

Auf diese Weise bekam Sticht aus 182 Pfund Braunstein 98 bis 100 Pfund übermangansaures Kali in schönen und zum Theil bis 3 Zoll langen Prismen.

Zincum. Zink.

Zincum sulphuricum. Die Angabe von Mohr, in seinem Commentar zur Preussischen Pharmacopoe, 3 Aufl. S. 665, dass die kleine Menge von schwefelsaurem Natron, welche in der Lösung von *schwefelsaurem Zinkoxyd* erzeugt werde, wenn man dieselbe in wohlbekannter Weise zur Abscheidung von Eisen und Mangan mit Chlorgas in nöthiger Menge sättigt und dann zu deren Vorabfällung kohlsaures Natron zusetzt, nicht nachtheilig sey, weil sie bei der Krystallisation nachher ausgeschieden werde, dass also die von neueren Pharmacopoen vorgeschriebene abgesonderte Fällung einer kleineren Portion der Flüssigkeit, um mit dem ausgewaschenen Niederschlage die grössere Menge von der mit Chlor

imprägnirten Lösung zu digeriren, nicht erforderlich sey, ist von Bucholz (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 66) einer experimentellen Prüfung unterzogen, weil er vermuthete, dass dabei der Zinkvitriol einen Gehalt an Glaubersalz in Gestalt eines Doppelsalzes bekommen müsse, und hat er sich auch nicht geirrt.

Bucholz bereitete für die Versuche bei $+ 50^{\circ}$ gesättigte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Natron, vermischte dann beide Lösungen in 3 Verhältnissen, nämlich 1) zu gleichen Gewichtstheilen; 2) 1 Theil Glaubersalzlösung mit 3 und 3) mit 6 Theilen Zinkvitriollösung, und liess die 3 Mischungen in Porcellanschalen bei $+ 30^{\circ}$ verdunsten und krystallisiren.

In allen 3 Mischungen hatte sich das bekannte Doppelsalz = $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Zn}\ddot{\text{S}} + 4\text{H}$ gebildet, was in durchsichtigen rhombischen Tafeln krystallisirt: aus der ersten Mischung schoss dasselbe zuerst in Menge an, indem die Flüssigkeit dabei relativ reicher an Zinkvitriol wurde, eben weil sie ja davon etwas mehr enthielt als der Formel $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Zn}\ddot{\text{S}}$ entspricht; aus der zweiten noch 3 Mal an Zinkvitriol reicheren Flüssigkeit erschien ebenfalls zuerst das Doppelsalz, wiewohl in geringerer Menge als die darin vorhandene Menge von Glaubersalz hätte erwarten lassen, und bei der zweiten Krystallisation trat es wieder, aber schon mit Prismen von Zinkvitriol gemengt auf; und aus der dritten Mischung war es schwierig, das Doppelsalz zunächst allein zu bekommen, und bei den weiteren Krystallisationen konnten nur Mischungen davon und von Zinkvitriol erzielt werden.

In den Krystallisationen kann das Doppelsalz schon durch seine verschiedene, oben angegebene Krystallform erkannt werden, und dass es die durch die oben vorgelegte Formel $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{Zn}\ddot{\text{S}}$ ausgedrückte Zusammensetzung besitzt, hat Bucholz durch eine genaue Analyse völlig erwiesen.

Es bedarf demnach wohl keiner weiteren Erörterung, um daraus die Ueberzeugung zu gewinnen, dass wenn die Zinkvitriollösung auch Glaubersalz enthält, ob viel oder wenig, dieser Gehalt immer in den Zinkvitriol übergeht und zwar in Gestalt jenes Doppelsalzes, dass das Glaubersalz also nicht in der Mutterlauge bleibt, sondern umgekehrt in den ersten Krystallisationen vorzugsweise enthalten ist und in den folgenden allmählig abnimmt, so dass auch in Gestalt des Doppelsalzes an eine Scheidung durch Krystallisation nicht gedacht werden kann, wenigstens nicht für die pharmaceutische Praxis.

Man wird also ein eingekauftes Zincum sulphuricum purum immer auf einen Gehalt an Glaubersalz zu prüfen haben, indem man in Fabriken wohl nicht den oben angedeuteten und von Pharmacopoeen vorgeschriebenen umständlicheren Weg befolgen dürfte, und für die Prüfung auf Glaubersalz kann man einfach den auch von Bucholz für die Analyse des Doppelsalzes eingeschlagenen Weg befolgen, indem man nämlich die Lösung des Zinkvitriols mit Schwefelammonium ausfällt, die dann vom Schwe-

felzink abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet und den Rückstand glüht, wobei das gesuchte Glaubersalz zurückbleibt, während dabei nichts übrig bleiben darf.

Bucholz bemerkt ganz richtig, dass seine Erfahrung nur in Betracht komme, wenn man aus der Zinklösung krystallisirten Zinkvitriol herstellen, nicht aber wenn man die Lösung direct mit kohlensaurem Natron ausfällen und aus dem Niederschlage durch Glühen reines Zinkoxyd bereiten wolle.

Inzwischen sehe ich nicht ein, wie man sich immer noch so abmüht, die verhältnissmässig geringen Mengen von reinem Zinkvitriol, die man davon überhaupt in Apotheken gebraucht, auf so umständlichen Wegen herzustellen. In Betracht der unverhältnissmässig grösseren Mengen von Zinkoxyd, welche in Apotheken nöthig werden, rathe ich daher schon lange meinen Zuhörern, verdünnte Schwefelsäure mit zerkleinertem Zink zu sättigen und die durch Asbest filtrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren zu verdunsten; wählt man nun den ersten Krystall-Anschuss und lässt ihn nach dem Abtropfen noch 2, höchstens 3 Mal umkrystallisiren, indem man jedesmal die Mutterlauge der ersteren Hauptlauge zufügt, so hat man untadelhaften reinen Zinkvitriol, während die zusammen gegossenen und den ungleich grösseren Theil des Zinkvitriols enthaltenden Mutterlauge dann in der Art am zweckmässigsten auf Zinkoxyd bearbeitet werden, wie ich sie schon in den Jahresberichten für 1846 S. 89 und für 1851 S. 101 angegeben habe.

Lapis calaminaris Vom *Galmei* hat Davis (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 207) eine Reihe von 9 Varietäten analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
Zinkoxyd	73,64	67,64	56,25	17,29	13,15	—	—	—	—
Eisenoxyd	5,89	3,65	6,43	0,51	0,57	2,31	1,35	2,00	0,90
Kupferoxyd	Spur	0,54	Spur	—	—	—	—	—	—
Kohlensuren Kalk	5,30	10,61	10,70	3,46	8,34	4,92	4,74	3,17	1,97
Kohlensaure Talkerde	0,83	Spur							
Schwefels. Baryterde	0,00	0,00	0,00	75,56	73,19	86,03	88,69	92,99	94,66
Kieselerde	7,05	14,95	23,33	—	—	—	—	—	—
Wasser	1,44	2,61	0,98	1,80	1,75	1,28	0,92	0,88	0,77
Verlust	5,85	—	2,22	1,38	3,00	5,16	4,30	0,96	1,70

Die Beschaffenheit und Bedeutung dieser 9 Sorten von Galmei ergiebt sich aus dieser Uebersicht von selbst, wenn man sich bei ihrer Durchmusterung daran erinnert, dass ein für den medicinischen Gebrauch allein nur zulässiger Galmei im Wesentlichen *kohlensaures Zinkoxyd* mit nur so viel Eisen oder Mangan etc. seyn soll, dass er sich in Salzsäure unter Aufbrausen vollständig auflöst und die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak einen im Ueberschuss völlig wieder löslichen Niederschlag hervorbringt, und dass er auch beim Auflösen in Salzsäure (anstatt stark zu Brausen) keine galtertartige Kieselsäure zurücklässt oder nach einer gewissen Verdunstung abscheidet, in welchem Falle er sonst Willemite seyn würde.

Keine der untersuchten Proben würde also diesen Anforderungen völlig entsprechen, selbst nicht die ersten 3, weil sie eine für

die Wiederauflösung des Niederschlags in kohlen-saurem Ammoniak zu grosse Menge von kohlen-saurem Kalk enthalten.

Als neu und sehr merkwürdig erscheinen die 6 letzteren, indem sie als unreine *Schwerspathsorten* auftreten, die sich mithin nur einem geringen Theil nach in Salzsäure lösen.

Was Davis über den speciellen Ursprung dieser 9 Proben dann noch anführt, glaube ich hier übergehen zu können.

Zincum valerianicum. Das *valeriansaure Zinkoxyd* bereitet Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 361) auf die Weise, dass er eine concentrirte Lösung von eisenfreiem Zinkchlorür mit einer concentrirten Lösung von valeriansaurem Natron im richtigen Verhältniss vermischt. 1 Theil der ersteren Lösung von 1,410 spec. Gew. gebrauchen dazu 2 Theile der letzteren Lösung von 1,143 spec. Gewicht. Es entsteht dann beim Vermischen derselben ein dicker weisser Brei, den man in so vielem kaltem Wasser löst, als dazu erforderlich ist, worauf man die Lösung filtrirt und verdunstet, bis sich eine starke Salzhaut zeigt. Das Salz schießt dann zwischen $+ 76^{\circ},5$ und $15^{\circ},5$ reichlich in grossen und glänzenden Schuppen daraus an. Unter $+ 15^{\circ},5$ darf man die krystallisirende Flüssigkeit nicht erkalten lassen, weil sich sonst das Salz theilweise wieder auflöst, indem es bekanntlich in Wasser um so löslicher ist, je kälter dasselbe. Die Mutterlauge gibt nach weiterem Verdunsten noch mehrere Male dasselbe Salz unter denselben Umständen. Das gesammelte Salz wird abtropfen gelassen, mit etwas kaltem Wasser abgespült und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Sticht findet diese Bereitungsweise vortheilhafter, wie die durch Sättigen der Valeriansäure mit Zinkoxyd (Jahresb. für 1845 S. 129 und für 1857 S. 112), weil man dazu das bei der Behandlung von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltene valeriansaure Natron (Jahresb. für 1845 S. 152) gleich direct anwenden kann, natürlich wenn man dabei das valeriansaure Amyloxyd nicht mit Kali, sondern mit Natron zersetzt. Inzwischen sollte (Jahresb. für 1853 S. 105) die Valeriansäure aus Amyl-Alkohol eigentlich nicht zu medicinischen Präparaten verwandt werden.

Cuprum. Kupfer.

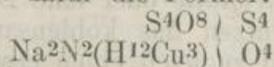
Vorkommen des Kupfers im Thierreiche. Im vorigen Jahresberichte S. 129 habe ich mitgetheilt, wie Ulex das Kupfer, wie wohl nur in kleinen Mengen, so ausserordentlich verbreitet gefunden haben wollte, dass seine Angaben darüber allgemeine Aufmerksamkeit erregen mussten und dann auch hervorgerufen haben. Inzwischen zeigt jetzt Lossen (Journ. für pract. Chemie XCVI, 460), dass die von Ulex aufgestellten Resultate dadurch kein Vertrauen verdienen, dass derselbe eine illusorische Prüfungsmethode dabei in Anwendung gebracht habe, indem man nach derselben durch kupferhaltige Apparate das Kupfer in die Untersuchungsobjecte

bringe und daher dasselbe finde, wenn es auch gar nicht darin enthalten war, wie Lossen durch Versuche nach dem Verfahren von Ulex unter denselben und unter verbesserten Umständen beim Ochsenfleisch und bei Eiern ausser Zweifel setzt.

Darum kann in dem einen oder anderen der von Ulex untersuchten Gegenstände das Kupfer wohl immerhin vorhanden gewesen sein, aber seine Versuche können dafür noch nicht als beweisend angesehen werden, und würden sie daher sämmtlich, wenn man darüber Gewissheit haben wollte, erst noch nach einer fehlerfreien Methode darauf untersucht werden müssen.

Neue Oxydationsstufe des Kupfers. Eine solche ist von Siewert (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 363) hervorgebracht und nach der Formel $\text{Cu}^3\text{O}^2 + 2\text{H}$ zusammengesetzt gefunden worden, so dass man sie dem Eisenoxydoxydul = Fe^2Fe analog und als das Hydrat vom

Kupferoxydoxydul = $\text{CuCu} + 2\text{H}$ betrachten kann. Zu ihrer Herstellung löst man Kupferchlorür = CuCl in unterschwefligsaurem Natron = NaS auf, lässt die Lösung 6—8 Tage lang stehen, filtrirt das während der Zeit abgeschiedene Schwefelkupfer ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniakliquor im starken Ueberschuss. Es scheiden sich dann schön glasglänzende, dunkelblaue, rhombische Krystalle daraus ab, die kaum in Wasser löslich sind, sich aber beim Erhitzen in verdünntem Ammoniakliquor mit blauer Farbe lösen, und welche nach der Formel $\text{Na}^2\text{Cu}^3\text{N}^2\text{H}^{12}\text{S}^8\text{O}^{12}$ zusammengesetzt sind, welche rationell verschieden gedeutet werden kann. Während Peltzer für das auf ähnliche Weise schon vor 3 Jahren erhaltene Salz die Formel $\text{CuS} + \text{CuS} + 2\text{NaS} + 2\text{NH}_3$ aufstellt, gibt Siewert dafür die Formel:



Wird nun dieses Salz zerrieben und bis zur völligen Zersetzung mit verdünnter Kalilauge erwärmt, so scheidet sich das neue Oxyd des Kupfers oder das Kupferoxydoxydulhydrat daraus ab, worauf man es mit Wasser, dann Alkohol und zuletzt mit Aether auswäscht und den Aether davon abdunsten lässt.

Wie dieses Hydrat gefärbt auftritt, ist nicht angegeben worden, sondern es wird davon nur angeführt, dass es sich frisch bereitet leicht in Salzsäure löse und durch Kali wieder ausgefällt werde, dass es dagegen nach dem Trocknen im luftleeren Raume, wobei es sich in $\text{CuCu} + \text{H}$ verwandelt, nicht mehr von der Salzsäure aufgenommen und beim Kochen damit zersetzt würde. Die Verbindung dieses neuen Oxyds mit einer Säure wollte nicht gelingen.

Kupfersuperoxyd = Cu . Dieses schon von Thénard dargestellte Superoxyd scheidet sich nach Weltzien (Compt. rend. LXIII, 519) als Hydrat in Gestalt eines olivengrünen Niederschlags unter reichlicher Entwicklung von Sauerstoffgas ab, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak mit Was-

serstoffsperoxyd versetzt. Dieses Hydrat trocknet darauf an der Luft zu einer grünlich braunen Masse ein, und diese ist dann CuH . Mit verdünnter Salzsäure gibt es eine Lösung, welche Kupferchlorid und Wasserstoffsperoxyd enthält, also ganz analog, wie Bariumsperoxyd mit Salzsäure eine Lösung von Chlorbarium und Wasserstoffsperoxyd gibt.

Cuprum sulphuricum. Für das krystallisirte *schwefelsaure Kupferoxyd* = $\text{CuS} + 7\text{H}$ hat Gerlach (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1084) eine Tabelle bearbeitet, woraus man den Procent-Gehalt an diesem Salz in einer Lösung desselben in Wasser erfahren kann, wenn man das specif. Gewicht derselben bei $+ 15^\circ$ kennt oder bestimmt:

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,007	1	1,062	9	1,129	18
1,013	2	1,069	10	1,137	19
1,020	3	1,076	11	1,144	20
1,027	4	1,084	12	1,152	21
1,033	5	1,091	13	1,160	22
1,040	6	1,099	14	1,169	23
1,048	7	1,106	15	1,177	24
1,055	8	1,114	16	1,185	25
		1,121	17		

Plumbum. Blei.

Plumbum oxydatum s. *Lithargyrum praeparatum.* Bekanntlich fordern die neueren Pharmacopoeen zur Bereitung des Bleiessigs eine *präparirte Bleiglätte* oder eine Bleiglätte, in der man durch angemessenes Erhitzen das kohlen-saure Bleioxyd in reines Bleioxyd verwandelt und zugleich einen etwaigen Gehalt an Kupferoxyd in Bleizucker unlöslich gemacht hat.

Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 384) hat nun gefunden, dass diese Vorbereitung der Bleiglätte leichter gesagt als gethan sey, weil, wenn man zu wenig erhitzt, nicht alle Kohlensäure weggehe und, wenn man zu stark feure, das Bleioxyd schmelze und sich theilweise in Bleisuperoxyd verwandele.

Da nun bekanntlich das kohlen-saure Bleioxyd sich nicht im Innern der Bleiglätte-Schuppen sondern nur an der Oberfläche derselben erzeugt und an dieser lose anhaftet, so rath er, von der Bleiglätte den grössten Theil des kohlen-sauren Bleioxyds auf einem Siebe kräftig abzurütteln und sie erst dann ungestossen in einem eisernen Kessel unter Umrühren zu erhitzen, bis eine Probe davon keine Kohlensäure mehr ausweist. Es ist dann nicht nöthig, bis zum nachtheiligen Schmelzen zu erhitzen, weil die noch restirende Kohlensäure von dem Bleioxyd an der Oberfläche der Bleiglätte viel leichter weggeht, als wenn man dieselbe zerrieben hat.

Die so hergestellte Bleiglätte bildet mit dem Bleizucker unter den vorgeschriebenen Umständen gleichwohl Bleiessig, nur geht

die Auflösung ein wenig langsamer vor sich, als wenn man sie fein gerieben anwendet. Wo es sich also nicht um grosse Eile handelt, kann auch das lästige Zerreiben unterbleiben.

Plumbum oxydatum crystallisatum. Das *Bleioxyd* ist von Payen (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 575) in 2 verschiedenen Formen krystallisirt dargestellt worden:

a. *Wasserfrei* wird es erhalten, wenn man 100 Volumen einer bei $+ 15^\circ$ gesättigten Lösung von Pb^3A in Wasser mit 50 Volumen Wasser verdünnt, einige Augenblicke im Sieden erhält, den Kolben in siedendes Wasser einsenkt, nun 30 Volumen Ammoniakliquor zufügt und noch mit 20 Volumen Wasser verdünnt, worauf sehr bald darin eine grosse Menge von gelblichen rhomboidalen Krystallblättchen niederfallen, die sich mit einem ihrer spitzen Winkeln zu runden und concentrisch strahligen Gruppen vereinigen. Diese Krystallblättchen sind glänzend, durchscheinend und betreffen reines Bleioxyd.

b. *Wasserhaltig* = Pb^3H wird es erhalten, wenn man 100 Volumen der bei $+ 15^\circ$ gesättigten Lösung von Pb^3A in Wasser mit 50 Volumen Wasser verdünnt, unter Umschütteln 20 Volumen Ammoniakliquor hinzufügt, mit 30 Volumen Wasser noch verdünnt und das Gemisch gut verschlossen bei $+ 20$ bis 25° ruhig stehen lässt. Das Pb^3H scheidet sich dann nach einigen Stunden an den Wänden des Gefässes in octaëdrischen Krystallen ab, deren Lichtbrechungsvermögen so gross ist, dass sie im Sonnenlichte oder künstlichem Lichte in den Farben des Spectrums glänzen.

Das *zweibasische essigsäure Bleioxyd* = Pb^3A bereitet Payen dazu auf die Weise, dass er 100 Volum einer bei $+ 30^\circ$ gesättigten Lösung von Bleizucker in Wasser in 100 Volumen siedendes Wasser eingiesst, dann ein Gemisch von 80 Volumen $+ 60^\circ$ warmem Wasser und 20 Volumen Ammoniakliquor dazu setzt, das Gefäss verschliesst und erkalten lässt. Es erzeugen sich dann weisse atlasglänzende und zu concentrisch-strahligen Gruppen vereinigte nadelförmige Prismen, anfangs an den Seitenwänden des Glases und später auch im Innern der Flüssigkeit, und entsprechen dieselben der Formel $\text{Pb}^3\text{A} + 2\text{H}$. (Vergl. den nachher folgenden Artikel „Plumbum aceticum“).

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass bei allen diesen 3 Darstellungen kohlenstoffsaures Wasser und Ammoniak angewandt werden muss.

Plumbum carbonicum. Die Frage, wie das bei der Bereitung von Kali aceticum (S. 188) und Ammonium aceticum (S. 194) abfallende *kohlensäure Bleioxyd* am zweckmässigsten verwerthet werden könne, ist von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 226) zu beantworten gesucht worden.

Durch Versuche hat sich Hager überzeugt, dass der mit Bi- oder Sesquicarbonaten von Alkalien aus Bleizucker erhaltene Nie-

derschlag wirklich der Formel $Pb\ddot{O}$ entspricht, und er lässt es dahin gestellt seyn, ob der durch einfach-kohlensaure Alkalien entstehende Niederschlag, wie angegeben worden sey, = $6Pb\ddot{O} + PbH$ ist. Aber wie dem nun auch seyn mag, so ist der Niederschlag in beiden Fällen doch kein

Bleiweiss = $2Pb\ddot{O} + PbH$ und als solches verwendbar, und findet er es am zweckmässigsten, den Niederschlag in dieses zu verwandeln, und zwar dadurch, dass man ihn nach vollständigem Auswaschen mit einer angemessenen Menge von verdünnter Natronlauge oder Ammoniakliquor behandelt, welche beide nach Hager's Versuchen, im Widerspruch mit früheren Angaben, unter angemessenen Umständen einen Theil der Kohlensäure daraus wegnehmen und unter Ersetzung von Wasser ein schönes Bleiweiss zurücklassen.

Will man Natronlauge anwenden, so bereitet man davon für den Niederschlag von allemal 5 Theilen Bleizucker eine Lauge von 2 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron, $\frac{1}{2}$ Theil Kalk und 16 Theilen Wasser in bekannter Weise, und lässt dieselbe durch den Niederschlag, nachdem derselbe auf einem Filtrum gesammelt und mit Wasser ausgewaschen worden ist, filtrirend durchgehen, wäscht ihn darauf völlig mit Wasser aus und lässt ihn trocknen.

Da aber das Bleiweiss sich auch etwas in der Natronlauge auflöst, und ausserdem dasselbe einen unauswaschbaren Gehalt an Natron bekommt, so wählt man zur Herstellung eines völlig reinen Bleiweisses jedenfalls Ammoniakliquor. Der Niederschlag von allemal 2 Theilen Bleizucker bedarf zu seiner Verwandlung einer Mischung von 1 Theil des officinellen Ammoniakliquors und 3 bis 4 Theilen Wasser, und die Behandlung mit dieser Mischung ist dann ganz dieselbe, wie die mit Natronlauge.

Auf diese Weise erhält man aus allemal 3 Theilen Bleizucker durchschnittlich 2 Theile Bleiweiss, welches, wie Hager hinzufügt, bei Anwendung von Ammoniakliquor stets der Formel $3Pb\ddot{O} + PbH$ zu entsprechen scheine (demnach also das bekanntlich von Stringh geheimnissvoll fabricirte Bleiweiss repräsentirt).

Für die so zweckmässige Bereitung von Emplastrum Cerussae mit dem durch Fällung hergestellten kohlensauren Bleioxyd dürfte aber eine solche Verwandlung in wahres Bleiweiss wohl nicht vorher erforderlich seyn, indem dabei ja die zu viele Kohlensäure von selbst ausgetrieben wird, wenn man nur das gefällte kohlensaure Bleioxyd völlig durch Auswaschen von essigsäurem Kali oder essigsäurem Ammoniak befreit anwendet. (Inzwischen ist diese Verwendung doch sehr beschränkt, indem das Bleiweisspflaster nur noch wenig gebraucht wird).

Plumbum aceticum. Die Verbindungen zwischen Essigsäure = $C^4H^6O^3$ oder $\bar{A} = 637,92$ und Bleioxyd = $Pb = 1394,0$ sind von Löwe (Journ. für pract. Chem. XCVIII 406) einer genau prüfenden Revision unterworfen worden, um dadurch die Unsicherheiten zu beseitigen, welche über die Verbindungen von 1 Atom Es-

sigsäure mit mehr als mit 1 Atom Bleioxyd auch nach den Untersuchungen von Berzelius, Wittstein (Jahresb. für 1844 S. 109), Schindler etc. noch übrig geblieben waren.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass bis auf Weiteres nur die 3 Verbindungen: $\text{Pb}\bar{\text{A}}$, $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ und $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ als sicher nachweisbar angenommen werden können, die übrigen aufgestellten Verbindungen: $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ und $\text{Pb}^6\bar{\text{A}}$ aber als nicht existirend zu betrachten sind, wie solches von $\text{Pb}^6\bar{\text{A}}$ auch schon Wittstein nachgewiesen hatte.

Jene 3 Bleisalze, welche bekanntlich in Wasser und die beiden ersteren auch in Alkohol leicht löslich sind, werden in ihren Lösungen durch salpetersaures Kali in essigsäures Kali und in die entsprechenden salpetersauren Salze von Bleioxyd umgesetzt, wovon die beiden basischen so schwer löslich sind, dass sie sich bei dem Vermischen niederschlagen, und durch die Analyse dieser Niederschläge bestimmte Löwe die Zusammensetzung der in den Lösungen vorhanden gewesenen basisch essigsäuren Bleisalze.

Aus der Abhandlung hebe ich nun folgende, eine pharmaceutische Bedeutung habende Verhältnisse hervor:

1. *Plumbum aceticum neutrale* = $\text{Pb}\bar{\text{A}}$ oder krystallisirt $\text{Pb}\bar{\text{A}} + 3\text{H} = 2369,36$ ist der allgemein und wohlbekannte *Bleizucker*. Derselbe setzt sich in einer Lösung mit salpetersaurem Kali wohl in essigsäures Kali und salpetersaures Bleioxyd um, aber da letzteres bekanntlich in Wasser nicht schwer löslich ist, so erfolgt nur dann eine krystallinische Ausscheidung desselben, wenn die Flüssigkeit zu concentrirt ist und nicht die zur Lösung hinreichende Menge von Wasser besitzt. — Der einfacheren Uebersicht wegen lasse ich hier jetzt erst das für die Pharmacie nur ein beiläufiges Interesse gewährende

2. *Plumbum aceticum bibasicum* = $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ folgen. Diese Verbindung erzeugt sich: a) wenn man die Lösung von 1 Atom Bleizucker (z. B. 6 Theile) mit 2 Atomen ganz reinem Bleioxyd (7,06 Theilen) bis zur völligen Lösung desselben behandelt, welche sowohl kalt als auch, wiewohl etwas rascher, in der Wärme erfolgt, und kann ich es dabei als selbstverständlich voraussetzen, einerseits dass man bei der Behandlung die Luft auszuschliessen hat, weil die Kohlensäure derselben sonst kohlen-saures Bleioxyd aus der Lösung ausfallen würde und andererseits dass, wenn man gewöhnliche Bleiglätte verwendet, von dieser so viel mehr angewandt werden muss, als wie dieselbe bekanntlich kohlen-saures Bleioxyd und andere fremde Körper enthält, wovon auch das kohlen-saure Bleioxyd nicht von dem Bleizucker angegriffen wird, und zur richtigen Erzielung einer Auflösung der Verbindung = $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ ist es überhaupt rathlich, in allen Fällen einen Ueberschuss von Bleioxyd anzuwenden, weil dieser nicht schadet, indem damit, wie schon Wittstein fand und jetzt auch Löwe sicher nachgewiesen hat, keine weitere Lösung von Bleioxyd und also auch nicht die Bildung eines basischeren Salzes als $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ erzielt werden kann. b)

wenn man eine Lösung von Bleizucker in Ammoniakliquor so eintröpfelt, dass der letztere im Ueberschuss vorhanden bleibt, also wenn man allemal 5 Volumen einer bei + 12 bis 15° gesättigten Lösung von Bleizucker in 1 Volum Ammoniakliquor von 0,960 unter Schütteln eingiesst, und das Resultat ist dasselbe, auch wenn man die Menge von Ammoniakliquor noch ansehnlich vermehrt. Setzt man aber umgekehrt das Ammoniak allmählig zu dem Bleizucker, so bekommt das auch dann entstehende $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ eine Beimengung von Bleioxydhydrat dadurch, dass das Ammoniak da, wo es zuerst hinkommt, $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ erzeugt, was sich dann mit noch unberührtem Bleizucker in $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ umsetzt, und dass das nachfolgende Ammoniak aus diesem das Bleioxydhydrat abscheidet, was aber wieder mit Wasser zu entfernen ist, indem sich darin das $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ löst, während das Oxydhydrat darin ungelöst bleibt. Ein $\text{Pb}^6\bar{\text{A}}$ kann daher nicht existiren, sondern nur ein Gemisch von $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ und $3\text{Pb}^2\bar{\text{H}}$ gewesen sein.

Beide nach a) und b) erhaltenen Lösungen enthalten nur $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ und geben daher durch Vermischen mit Salpeter krystallinische Ausscheidungen von dem entsprechenden salpetersauren Bleisalz = $\text{Pb}^3\bar{\text{N}}$ + $\bar{\text{H}}$.

Das Salz $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ ist gegen Kohlensäure sehr empfindlich, in Wasser schwer löslich und setzt sich aus der nach b) mit Ammoniak versetzten Bleizuckerlösung daher sehr bald von selbst und aus der nach a) erhaltenen Lösung erst nach einer gewissen Verdunstung nach dem Erkalten reichlich ab und zwar in seideglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln, die nach Wittstein = $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ + $\bar{\text{H}}$ sind. Von Alkohol wird es dagegen wenig oder nicht aufgelöst, so dass man es damit auch aus einer Lösung in Wasser ausfällen und dadurch selbst von dem folgenden basischen Salz, wenn sich dasselbe damit gemengt oder daneben in einer Lösung befinden sollte, scheiden kann. Kali- und Natronlauge scheiden daraus $\text{Pb}^2\bar{\text{H}}$ ab.

3. *Plumbum aceticum monobasicum* = $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ wird erzeugt: a) wenn man eine Lösung von 1 Atom Bleizucker (z. B. 6 Theile) mit 1 Atom reinem Bleioxyd (= 3,5 Theile) bis zur völligen Auflösung behandelt, und auch hier ist es erforderlich sowohl bei der Behandlung die Luft oder vielmehr die sonst Bleiweiss erzeugende Kohlensäure derselben auszuschliessen, als auch von gewöhnlicher Bleiglätte so viel mehr anzuwenden, als dieselbe Bleiweiss etc. enthält, jedoch hier nicht in einem unnöthig grösseren Ueberschuss, weil dieser natürlich sonst eine entsprechende Menge von $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ hervorbringen würde. b) Wenn man Bleizucker und das vorhergehende $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ zu gleichen Atomgewichten in Wasser auflöst, worauf die Lösung in Folge der dann stattfindenden Ausgleichung von $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ und $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ zwei Atome $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ enthält. c) Wenn man eine Lö-

sung von Bleizucker mit nur so viel von entweder Ammoniakliquor oder von Kali- und Natronlauge versetzt, dass dadurch genau die Hälfte der Essigsäure des Bleizuckers gebunden werden kann.

Alle 3 Flüssigkeiten enthalten dann nur = Pb^2A und geben daher mit Salpeter vermischte krystallinische Ausscheidungen, welche das entsprechende salpetersaure Salz = $\text{Pb}^2\ddot{\text{N}}$ sind und mit Kali- oder Natronlauge eine Ausscheidung von Bleioxydhydrat = Pb^2H .

Das Pb^2A ist aber so leicht in Wasser und in Alkohol löslich, dass man es aus den Lösungen in Wasser nicht durch Alkohol ausscheiden kann (sollte durch den Alkohol nach längerem Stehen eine krystallinische Ausscheidung erfolgen, so würde diese nur einen Gehalt von Pb^3A ausweisen), und dass dieselben erst nach starkem Einengen zur Krystallisation gebracht werden können. Wie das Pb^2A dann anschießt, hat Löwe nicht angegeben, und er bemerkt nur, dass es ihm unbegreiflich erscheine, wie Thénard dasselbe in Blättchen erhalten zu haben angebe.

Aus diesen und einigen anderen gleich nachher anzuführenden Resultaten folgert nun Löwe, dass der sogenannte *Bleiessig* oder der nach Pharmacopoen officinelle

Liquor Plumbi subacetici meist nur eine Lösung von Pb^2A sey, gemengt mit etwas neutralem essigsäurem Bleioxyd, je nach den angewandten Verhältnissen von Bleizucker und Bleioxyd und je nach der Behandlungsweise derselben, und glaubt er daher die folgende Bereitungsweise eines constanten Bleiessigs auch für Apotheken als zweckmässig empfehlen zu können:

Man löst 1 Theil reines neutrales essigsäures Bleioxyd in 4 bis 5 (für den officinellen Liquor natürlich in den von Pharmacopoen geforderten) Theilen reinem und kohensäurefreiem Wasser auf, setzt 2 Theile $\text{Pb}^3\text{A} + \text{H}$ dazu, und bewirkt dann auch dessen Lösung in einem verschlossenen Gefässe durch Umschütteln und nöthigenfalls in eiligen Fällen durch gelindes Erwärmen. — Das dazu nöthige $\text{Pb}^3\text{A} + \text{H}$ wird erhalten, wenn man allemal 100 Volumen einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Lösung von Bleizucker mit 30 bis 36 Volumen Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht vermischt und 24 Stunden ruhig stehen lässt. Das verlangte Salz hat sich dann reichlich abgeschieden; man lässt es auf Leinwand abtropfen, wäscht es mit wenig reinem kaltem Wasser nach, presst es zwischen der Leinwand und darauf zwischen Löschpapier, trocknet dasselbe und verwahrt es luftdicht verschlossen.

Allein wie sehr sich auch ein so hergestellter constanter Bleiessig für chemische Zwecke eignen mag, so glaube ich nicht, dass wir ihn ohne Weiteres überall in Apotheken aufnehmen dürfen, indem die verschiedenen Pharmacopoen ungleiche Vorschriften haben und die Producte nach denselben offenbar eben so vielfach verschieden seyen und zum Theil selbst, wie aus dem Folgenden

hervorgehen wird, sehr ungleich auftreten müssen. Als bekannt setze ich hier voraus, dass alle neueren Pharmacopoeen zu diesem Präparat eine Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte behandeln lassen, aber in nicht völlig gleicher Art und mit ungleich viel Wasser und Bleiglätte.

Löwe behandelte eine Lösung von 6 Theilen Bleizucker in 30 Theilen Wasser mit 7 Theilen fein geriebener gewöhnlicher Bleiglätte in einer gut verschlossenen Flasche bei mittlerer Temperatur und unter öfterem Durchschütteln, bis der ungelöste Schlamm ganz weiss geworden. In dem dann entstandenen Liquor fand er nur Pb^2A , und dasselbe war auch der Fall, wenn die Behandlung der Mischung 4 Tage lang in einem Wasserbade vorgenommen worden war. Der ungelöste weisse Schlamm war dagegen eine Mischung von dem schwerlöslichen $\text{Pb}^3\text{A} + \text{H}$, kohlensaurem Bleioxyd und anderen fremden Substanzen aus der Bleiglätte.

Wurde der so hergestellte und also nur Pb^2A enthaltende Liquor mit neuer Bleiglätte sowohl kalt als warm in ähnlicher Weise hinreichend lange behandelt, so fand sich das Pb^2A darin in Pb^3A verwandelt, und es ist also klar, dass der Liquor je nach der Menge von Bleiglätte und deren Beschaffenheit, je nach der Art und der Dauer der Behandlung und je nach der Menge von Wasser grössere oder geringere Mengen von Pb^3A enthalten kann, dass er aber den grösseren Theil davon in der Ruhe absetzt und verhältnissmässig nur wenig und um so weniger davon aufgelöst zurückhält, je weniger Wasser zu seiner Bereitung gefordert wird. Ein Gehalt an Pb^3A darin kann, wie schon oben erwähnt, durch starken Alkohol daraus ausgefällt und dadurch darin entdeckt werden.

Nun aber können sich 6 Theile Bleizucker schon mit 3,5 Theilen reinem Bleioxyd vollkommen in Pb^2A verwandeln, während Löwe von der Bleiglätte 7 Theile, also doppelt so viel anwandte. Aber so viel kohlensaures Bleioxyd und andere fremde Körper dürfte wohl keine Bleiglätte enthalten, und würde daraus nur folgen, dass von den 7 Theilen Bleiglätte und damit auch von dem Bleizucker eine nicht unbedeutende Menge in Gestalt von Pb^3A in den ungelösten weissen Schlamm über- und damit verloren gehe.

In den neueren Pharmacopoeen finden wir ferner (der einfacheren Vergleichung wegen berechnet) auf 6 Theile Bleizucker nur 4 oder 3 und selbst 2 Theile Bleiglätte gefordert, was wird nun damit hervorgebracht?

Mit 4 Theilen Bleiglätte wird, wenn sie nicht zu schlecht war und wenn gut gearbeitet wurde, ein Liquor mit Pb^2A hervorgebracht werden können, sonst würde er nach Löwe's Angabe ein wenig unveränderten Bleizucker behalten, bei Anwendung von 3 Theilen Bleiglätte würde der Gehalt an Bleizucker noch grösser ausfallen, bei Anwendung von nur 2 Theilen gewöhnlicher Bleiglätte würde er die Hälfte und bei Anwendung von 2 Theilen prä-

parirter Bleiglätte (welche die Preuss. Pharmacopoe fordert) würde er nicht ganz die Hälfte betragen müssen, weil die Hälfte von 3,5 (welche 6 Theile Bleizucker in $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ verwandeln können) 1,75 Theile beträgt.

Offenbar aber haben die neueren Pharmacopoeen, welche auf 6 Theile Bleizucker nur 2 Theile Bleiglätte fordern, die allgemein angenommene Existenz von einem

Plumbum aceticum sesquibasicum = $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ als eine ausgemachte Thatsache betrachtet, eine Lösung desselben für den wahren Bleiessig genommen und daher die Bildung dieser Verbindung ihren Vorschriften zu Grunde gelegt, dieselbe durch diese auch ziemlich erreicht, indem die 6 Theile Bleizucker dazu nicht 2 sondern $1\frac{3}{4}$ Theile reines Bleioxyd bedürfen, so dass bei Anwendung von 2 Theilen Bleioxyd der Liquor, wenn die Verbindung $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ wirklich existirte, schon eine kleine Menge von $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ enthalten müsste.

Die Existenz der Verbindung $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ ist jedoch jetzt durch Löwe in Frage gestellt; Derselbe nimmt sie nicht an, sondern erklärt, wie oben schon angeführt, dass der Liquor in demselben Grade unveränderten Bleizucker enthalte, als man ihn mit weniger Bleiglätte hergestellt habe, wie zur Verwandlung des Bleizuckers in $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ erforderlich sey.

Inzwischen hat Löwe die 6 Theile Bleizucker nicht mit weniger als mit 7 Theilen Bleiglätte behandelt, und daher auch durch Versuche nicht sicher nachgewiesen, was der Liquor enthält, wenn man dazu z. B. nur 4 oder 2 Theile Bleiglätte auf 6 Theile Bleizucker verwendet.

Dagegen hat Löwe die von Wöhler angegebene Bereitung der Verbindung = $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ einer experimentellen Prüfung unterworfen, zufolge welcher man Bleizucker schmelzen und dann in einer Temperatur von $+ 280^\circ$ erhalten soll, bis er sich in eine weisse, trockne und dem Alumen ustum ähnlich aufgeschwollene poröse Masse verwandelt hat. Es soll dann bekanntlich aus 3 Atomen Bleizucker, ausser dem Krystallwasser, 1 Atom Essigsäure (meist in Gestalt von Aceton und Kohlensäure) weggegangen und der Rückstand also $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ seyn. Löwe fand, wie vorauszusehen, das Weggehen von Aceton und Kohlensäure ganz richtig, aber die Untersuchung des Körpers, der nun $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ seyn sollte, führte zu einem ganz anderen Resultat, indem er fand, dass er nur $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ und, wenn das Erhitzen länger und stärker geschehen war, entweder nur $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ oder ein Gemenge von $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$ und $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$ betraf.

Ob aber nach diesen Versuchen die so allgemein angenommene Existenz von einem $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ entschieden geläugnet werden kann, muss ich dem Urtheil der Leser überlassen. Mir will es scheinen, wie wenn erst noch weiter gehende Versuche angestellt werden müssten, ehe man sicher sagen dürfte, diese Verbindung = $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$ existire gar nicht, und da sie gerade ein officinelles Präparat

betrifft, worüber man gegenwärtig schon alle Acten als geschlossen ansah, so wäre es sehr wünschenswerth, wenn diese Versuche nicht lange mehr auf sich warten liessen.

Emplastrum Lithargyri simplex. Wegen der Bereitung dieses Pflasters glaubt Graf (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 94) einige erleichternde und daher der Mittheilung werthe Handgriffe gefunden zu haben, die aber wohl jeder aufmerksame und erfahrene Laborant schon selbst einsehen und realisiren dürfte. Sie bestehen in einer Verhinderung des Klümperns der Bleiglätte und zweckmässigen Entfernung der ungelösten Bleiglätte von dem fertigen Pflaster,

Beide practischen Vortheile werden nach ihm einfach und leicht erreicht, wenn man die Bleiglätte mit Wasser als Brei in ähnlicher Art wie Malerfarbe präparirt und diesen Brei dann in das erhitzte Fett einträgt etc. Zu beachten ist dabei nur, dass beim jedesmaligen Eintragen des Breis ein Spritzen entsteht, wogegen man seine Hände zu schützen hat.

Die Bleiglätte löst sich dann völlig auf, und es ist also nun nicht mehr erforderlich, das fertige Pflaster von ungelöster Bleiglätte nach Vorschriften der Pharmacopoeen zu trennen, sei es durch Absetzenlassen und Abgiessen, sei es durch Abschneiden nach dem Erkalten etc., wodurch der Zweck bekanntlich weder genügend noch ohne Verlust erreicht werden kann.

Jodetum plumbicum. Die von Schönbein bemerkte grosse Empfindlichkeit eines mit *Jodblei* und Stärkekleister bestrichenen Papiers gegen Sonnenlicht mit Blaufärbung des letzteren ist von Schmid (Poggend. Annal. CXXVII, 493) in Betreff der Bedingungen und des chemischen Verlaufs erforscht worden und hat sich dabei Folgendes herausgestellt:

Trocknes Jodblei zersetzt sich nicht im Sonnenlichte, während sich dasselbe aber im feuchten Zustande dadurch verwandelt, wenn die Luft dabei Zutritt hat, und zwar unter Freiwerden von Jod zu kohlen-saurem Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Setzt man das Jodblei bloß befeuchtet dem Sonnenlichte aus, so erfolgt diese Verwandlung sehr langsam, aber ungleich rasch und selbst fast augenblicklich, wenn auch noch Körper vorhanden sind, die das Jod binden können, wie z. B. der Kleister, wiewohl bei deren Gegenwart die Verwandlung in diffusum Lichte auch nicht oder doch nur sehr langsam erfolgt.

Jeannel (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXII, 485) hat durch Versuche nachgewiesen, dass 1 Theil Jodblei zu seiner Auflösung 1562,5 Theile Wasser bei $+ 20^{\circ}$ erfordert, also viel mehr, wie chemische Werke gewöhnlich angeben, nämlich 1235 Theile. Während ferner das Jodblei, wie meist angegeben wird, sich ähnlich wie Quecksilberjodid in einer Lösung von Jodkalium auflösen soll, hat Jeannel dasselbe darin ganz unlöslich gefunden, selbst wenn die Lösung des Jodkaliums auch ganz verdünnt ist.

Bismuthum. Wismuth.

Im vorigen Jahresberichte S. 131 habe ich an die von Vitali & Pedrolì empfohlene Entfernungsweise des Arsens aus Wismuth die Bemerkung geknüpft, dass ihre Entdeckung nicht ihnen sondern Rieckher zuerkannt werden müsse. Aus einer Notiz, womit Haaxmann die Mittheilung von Vitali's & Pedrolì's Angaben in seiner „Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie 4 Ser. II, 31“ begleitet, erfahren wir nun, dass auch Rieckher nicht die Priorität der Entdeckung gebührt, sondern offenbar J. de Loos, indem derselbe schon 1852 in jener Holländischen Zeitschrift S. 195—203 ungefähr ganz dasselbe Verfahren erfolgreich gefunden hat. Man soll nämlich nach J. de Loos die mit Wismuth gesättigte reine Salpetersäure längere Zeit ruhig stehen lassen, bis die Lösung ganz klar geworden ist und nichts mehr absetzt, und dann soll die von dem Bodensatze abgeklärte Lösung schon frei von Arsenik sein. Inzwischen hatte derselbe auch schon gefunden, dass die Abscheidung des arseniksauren Wismuths sehr beschleunigt werden kann, wenn man der Lösung so viel Wasser zusetzt, als sie bis zur beginnenden Trübung verträgt, was danach ganz mit Rieckher's Angaben übereinstimmt.

Bringt man ein etwa erbsengrosses Körnchen von Wismuth in schmelzende *Phosphorsäure*, so wird, wie Braun (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 282) gezeigt hat, unter Bildung von phosphorsaurem Wismuthoxyd ein entsprechender Theil der Phosphorsäure zu Phosphor reducirt, in Folge dessen ringsum des Wismuthstückchens kleine Phosphorflämmchen hervorbrechen, die sich bis zum Umherschleudern von kleinen glühenden Wismuthpartikelchen steigern können, so dass darin ein recht hübsches chemisches Experiment besteht, wenn man einfach das Vorkommen von Phosphor in der Phosphorsäure demonstrieren will.

Oxychloridum bismuthicum = $\text{BiCl}_3 + 2\text{Bi} + 3\text{H} (?)$. Nach Mielck (Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 275) ist das *Wismuthbioxychlorid* in Russland die beliebteste weisse Schminke, wiewohl dort im Handel auch weisse Schminkwürfel feil geboten werden, welche dasselbe oft nur spurweise enthalten. Da nun die dort übliche Bereitungsweise jenes Oxychlorids darin besteht, dass man Wismuth in Salpetersäure bis zur Sättigung auflöst, die Lösung mit vieler Chlornatriumlösung versetzt und dann daraus das verlangte Präparat durch Wasser niederschlägt, diese Darstellung aber ziemlich kostspielig wird, so hat Mielck die folgende, namentlich zur Gewinnung grösserer Mengen angeblich vortheilhaftere Methode ermittelt und empfohlen:

Man löst 5 Theile zerkleinertes Wismuth, unter den für die Lösung in blosser Salpetersäure wohlbekanntem Handgriffen durch portionsweises Eintragen, in einer Mischung von 16 Theilen roher Salzsäure von 1,13 bis 1,14 spec. Gew. und 3 Theilen roher Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. anfangs unter gelindem und zuletzt

stärkerem Erhitzen auf, giesst die klare Lösung von einem noch rückständigen Gemisch von metallischem Wismuth und glimmerartig krystallisirtem Wismuthoxychlorid klar ab, verdünnt sie mit 40 bis 50 Theilen Wasser, giesst sie nun in 1000 Theile Wasser, wäscht das gefällte Wismuthoxychlorid einige Male aus und lässt es trocken werden. Man erhält 119 bis 124 Theile davon.

Aus der sauren Flüssigkeit kann man, wenn man will, das darin aufgelöst gebliebene Metall als Oxyd durch Kalkmilch fällen, was aber kaum die Mühe belohnen soll.

Bei Operationen im kleineren Maassstabe geschieht das Lösen des Metalls in einem Glaskolben oder einer Retorte. Da aber darin bei Behandlung grösserer Massen das so nöthige häufige Durchschütteln oder Umrühren nicht möglich ist, so wählt man für dieselben entsprechend grosse Töpfe von Porcellan oder Steingut, in welchen das häufige Durchrühren ohne Sorge für ein Durchstossen geschehen kann, und wo möglich mit einem einfallenden Deckel, von dessen Rande die aufspritzen Säure wieder zurücktropfen kann. Zum Füllen grösserer Mengen kann ein hölzernes Fass angewendet werden.

Bismuthum subnitricum praecipitatum. Die Prüfung dieses Präparats auf Arsenik im Marsh'schen Apparate betrachtet Glénard (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. I, 217) als eben so zeitraubend und umständlich wie schwierig in der Ausführung, und er empfiehlt daher die Entdeckung des Arseniks auf dessen Verwandlung in Kakodyl $C^4H^{12}As$ dadurch zu gründen, dass man eine Prise des Präparats auf Platinblech oder einer dünnen Porcellanschale oder in einer Glasröhre der nöthigen Glühhitze aussetzt, um alle Salpetersäure auszutreiben, dann ein stecknadelknopfgrosses Stück von entwässertem essigsauerm Kali hinzufügt, nun wieder angemessen erhitzt und dabei den bekanntlich eben so charakteristischen als übeln Geruch des entstehenden und weggehenden Kakodyls beobachtet. Ist kein Arsenik vorhanden, so erkennt man nur den brenzlich sauren Geruch des sich zersetzenden essigsauern Kali's.

Durch das bis zum völligen Entfernen der Salpetersäure unterhaltene Erhitzen soll sich das arseniksaure Wismuthoxyd zugleich auch zu arsenigsauerm Wismuthoxyd reducirt haben, und soll man daher nach Glénard eine abgewogene (5 bis 10 Grammen) und dann so erhitzte Portion des Wismuthpräparats auch in der Weise zu einer quantitativen Bestimmung des Arseniks verwenden können, dass man sie in einer geeigneten kleinen Destillations-Geräthschaft mit ihrer halben Gewichtsmenge trocknen Kochsalzes vermischt, allmählig concentrirte Schwefelsäure dazu fliessen lässt und die dabei anfangs von selbst und nachher durch Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe in einer Uförmig gebogenen und mit ein wenig Wasser gefüllten Röhre auffängt. Wenn dann keine Dämpfe mehr übergehen, so enthält das Wasser in der Röhre freie Salzsäure und, wenn Arsenik vorhanden war, auch Arsenikchlorür, in Folge dessen

dasselbe nach dem Herausgiessen und Nachspülen mit reinem Wasser durch Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsenik abscheidet, was man sammeln, trocknen, wägen und auf Arseniksäure berechnen kann.

Freie Arseniksäure spaltet sich allerdings beim Erhitzen in Sauerstoff und in arsenige Säure, aber arsenigsaures Kali giebt beim Erhitzen bekanntlich (Jahresber. für 1854 S. 86) umgekehrt unter Angabe von metallischem Arsenik arsenigsaures Kali. Sind also Glénard's Angaben richtig, so muss sich die Arseniksäure in ihrer Verbindung mit Wismuthoxyd anders, d. h. eben so, wie im freien Zustande, verhalten. Dies verdient untersucht zu werden, um Glénard's Bestimmungswiese von den dadurch bedingten Einwürfen zu befreien.

Dieses Präparat scheint in Russland viel reichlicher gebraucht zu werden, als anderswo, indem Waeber (Pharmac. Zeitschrift f. Russland V, 20) ein Verfahren zu ermitteln sich bestrebt und nach Auffindung mitgetheilt hat, nach welchem dasselbe zu Pfunden bequem und von constanter Zusammensetzung erhalten werden soll, weil alle früheren Arbeiten von Phillips, Duflos, Herberger, Ullgren, Dulk, Becker und Janssen noch zu keinem genügenden Resultat geführt hätten, indem die von denselben angegebenen Bereitungsweisen von einander abweichend wären und daher auch in der Zusammensetzung verschiedene Präparate liefern müssten, und nur die Vorschrift von Janssen (Jahresb. für 1854 S. 109) soll ein Präparat von constanter Zusammensetzung geben, aber dadurch für die Bereitung grösserer Mengen unausführbar seyn, dass man das dazu dargestellte Salz fein zerreiben müsse.

Die den erwähnten Chemikern hier gemachten Vorwürfe sind aber wohl nur in so fern zutreffend, dass die ersteren Chemiker sich nur bemühten, eine practische Bereitungsweise zu ermitteln, ohne sicher zu wissen und zu erforschen, welche Verbindung das eigentlich ursprüngliche, allgemein erprobte und daher allein nur officinelle Präparat betreffe. Dagegen scheinen mir aber die beiden letzteren Chemiker den Gegenstand doch dadurch wohl ausgezeichnet erschöpft zu haben, dass sie zeigten, welche Verbindungen zwischen Wismuthoxyd, Salpetersäure und Wasser existiren, wie sie alle der Reihe nach sicher bereitet werden können, und welche davon die ursprünglich in Gebrauch gezogene, dann bis in die neueste Zeit angewandte und eben dadurch gewiss von jedem Arzt stillschweigend verstandene, also der wahre Magisterium Bismuthi ist. Man hat sich daher erst klar zu machen, welche Verbindung unter denselben man für das richtige Mittel hält, und dann wird man dazu auch in den Vorschriften dieser beiden Chemiker eine sichere Bereitungsweise finden, ob aber dieselbe nun für die Praxis noch Verbesserungen fähig ist, müssen natürlich weitere Versuche ergeben. Indem ich nun noch darin erinnere, dass nach Becker & Janssen der wahre Magisterium Bismuthi der Formel $\text{Bi}\overset{\text{N}}{\text{N}}^3 + 3\text{BiH}^3$ entspricht, dass aber einige neuere Pharmacopoen, so viel

mir bekannt, ohne Vorwissen der Aerzte, die Verbindung $\text{BiN}^{\text{III}}_3 + 2\text{BiH}^3$ darzustellen fordern, wollen wir nun sehen, wie Waeber das officinelle Präparat zusammengesetzt ansieht und wie er die Bereitung desselben verbessert zu haben glaubt.

Von seinem Präparat giebt Waeber an, dass es sehr weisse, perlmutter- bis fast silberglänzende, feine und zarte Schuppen bilde, und dass es nach der Formel $2(4\text{BiO}^3 + \text{NO}^5) + (\text{BiO}^3 + \text{NO}^5 + 3\text{H})$ zusammengesetzt sey. — Nach seiner Bereitungsweise und Beschreibung kann es jedoch wohl nur $\text{BiN}^{\text{III}}_3 + 2\text{BiH}^3$ seyn, aber die von Waeber aufgestellte Formel passt dazu eben so wenig, wie zu einer anderen wahrscheinlichen Verbindung.

Die angeblich verbesserte Bereitung besteht nun darin, dass man durch Schmelzen mit Salpeter völlig von Arsenik befreites Wismuth in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht unter den wohlbekanntesten Regeln und zuletzt mit Unterstützung von Wärme auflöst, die Lösung so weit mit Wasser verdünnt, als sie ohne Trübung verträgt, dann unter Umrühren in ihre 16fache Menge reinen Wassers eingiesst, den entstandenen Niederschlag, nach dem Absetzen und Abgiessen der klaren sauren Lauge, auf ein Filtrum bringt, abtropfen lässt, durchaus nicht auswäscht, sondern mit vielfach zusammengelegten Löschpapier umgeben gelinde auspresst und dann trocknet. Das Papier zu dem Filtrum und zu dem innersten Blatt für das Auspressen muss aus reinem Zellstoff bestehen oder schwedisches Filtrirpapier seyn, weil gewöhnliches Filtrirpapier immer Schwefel enthalten und dadurch der Presskuchen an der Aussenseite eine gelbliche Färbung bekommen soll.

Meiner Ansicht nach liegt in dieser Bereitungsweise nichts anderes Neues, als die Forderung eines schwefelfreien Filtrirpapiers und die Rückkehr zur früheren Bereitung, nachdem man in neuester Zeit zur vermeintlichen Entfernung des Arsens die Bereitung des krystallisirten Salzes empfohlen und in Pharmacopoeen aufgenommen hat. Aber Becker (Jahresb. für 1848 S. 105 und 113 und für 1854 S. 117) hat schon gezeigt, dass in der Herstellung des krystallisirten Salzes kein practischer Vortheil liegt, und dass bei dem Auflösen des Metalls in Salpetersäure ein Erwärmen sehr unzweckmässig ist.

Was Waeber dann noch über die Behandlung des krystallisirten Salzes oder der directen Lösung mit Wasser unter anderen Umständen, namentlich mit Hinzuziehung von Wärme sagt, kann ich als bekannt voraussetzen, aber erwähnen will ich noch, dass er die von dem Präparat abgeschiedene saure Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron auszufällen vorschlägt, um so nebenbei das ebenfalls als Schminke allgemein in Gebrauch gekommene

Bismuthum carbonicum zu gewinnen, was besonders schön und voluminös, so wie nach der Formel $\text{BiC} + \text{H}$ zusammengesetzt erhalten werden soll, wenn man die saure Flüssigkeit in eine Lösung von *doppelt* kohlen-saurem Natron bis zum nicht völligen Verbrauch

des letzteren eingiesst, den Niederschlag kalt auswäscht und ohne Wärme trocknet, während der Niederschlag durch gewöhnliches *einfach* kohlen-saures Natron viel weniger locker ausfällt und der Formel $\text{Bi}\bar{\text{C}}$ entspricht, also dasselbe Präparat ohne Wasser ist. — Diese Formeln scheinen mir noch nicht ihre Richtigkeit zu haben, obschon beide Producte in ihrer Zusammensetzung gewiss verschieden sind.

Bismuthum aceticum. Nach den früheren Versuchen von Morveau scheidet sich bekanntlich ein nach der Formel $\text{Bi}\bar{\text{A}}^3$ zusammengesetztes *essigsäures Wismuthoxyd* in talkartigen Schuppen ab, wenn man eine concentrirte und erwärmte Lösung von essigsaurem Kali mit einer warmen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd angemessen versetzt und die Mischung erkalten lässt. Eben so ist es bekannt, dass sich Wismuthoxyd in concentrirter Essigsäure auflöst, dass aber die Flüssigkeit sauer bleibt und nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Als nun Waeber (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 23) genöthigt war, essigsäures Wismuthoxyd darzustellen, scheint ihm das Verfahren von Morveau nicht bekannt gewesen zu sein, indem er angibt, dass er dasselbe auf keine andere Weise zu Stande zu bringen im Stande gewesen wäre, als auf dieselbe Weise, wie man valeriansäures Wismuthoxyd bereite. Er habe daher 3 Unzen Bismuthum subnitricum praecipitatum durch Digestion mit 10 Unzen Ammoniakliquor in Oxydhydrat verwandelt, dasselbe nach dem Auswaschen (nicht auch Trocknen?) fein zerrieben und so lange mit Essigsäurehydrat versetzt, bis kein Aufschwellen mehr sichtbar gewesen sei, wozu fast 3 Unzen Essigsäure nöthig gewesen wären. Zuletzt habe er das voluminös gewordene Pulver mit 3 Unzen Alkohol ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet.

So erhielt er ein sehr lockeres, zartes, blendend weisses und höchst abfärbendes Pulver, welches nach Essigsäure roch und diese bei gewöhnlicher Temperatur langsam und beim Erwärmen rascher abgab, indem es im gleichen Verhältnisse basischer wurde.

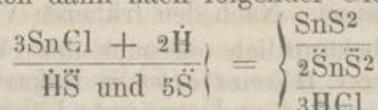
Eine Prüfung auf den Gehalt an Wismuthoxyd, Essigsäure und Wasser hat Waeber damit nicht angegeben, und wahrscheinlich ist es kein neutrales Salz gewesen. Ist aber nun einmal ein so hergestelltes essigsäures Wismuthoxyd angewandt und von Aerzten anerkannt worden, so mag es mit der erwähnten Bereitung sein Bewenden behalten, sonst möge man die Vorschrift von Morveau einmal prüfen, indem sie ein bestimmtes neutrales Salz geben soll. Inzwischen ist dem Ref. eine analoge Bereitung des valeriansauren Wismuthoxyds nicht bekannt, wie sie Waeber für das essigsäure angibt, sondern nur die von Righini (Jahresb. für 1846 S. 92) und die von Wittstein (Jahresb. für 1848 S. 113).

Stannum. Zinn.

Sulfidum stannicum. Das *Zinnsulfid* oder Musivgold kann nach Kletzinsky (Chemisches Centralblatt X, 368) auf nassem

Wege eben so einfach als schön in der folgenden Weise bereitet werden:

Man löst 4 Theile krystallisirtes Zinnchlorür in einer Mischung von 20 Theilen Wasser und 2 Theilen concentrirter Salzsäure oder 1 Theil Schwefelsäure, erhitzt bis zum anfangenden Sieden, sättigt die Flüssigkeit mit schwefliger Säure (wozu ungefähr die Menge erforderlich wird, welche 1 Theil Schwefel zu geben vermag). Das Zinnsulfid bildet sich dann nach folgender Gleichung:



und scheidet sich in dem Maasse seiner Bildung ab. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet ist es ein neapelgelbes Pulver, und erhitzt man dieses nun vorsichtig in einem geeigneten Glaskolben unter Ausschluss der Luft bis zu der Temperatur, in welcher es sich sublimirt, aber noch nicht in schwarzes SnS und in S spaltet, so erhält man es in grossen und so feurig goldglänzenden Schuppen, wie nach keiner anderen bekannten Methode.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Destilliren freie Salzsäure und als Rückstand schwefelsaures Zinnoxid.

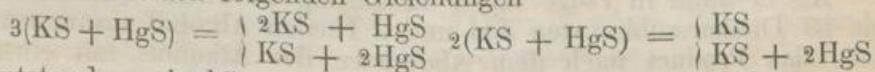
Hydrargyrum. Quecksilber.

Hydrargyrum nitricum oxydulatum. Der in einer Lösung von *salpetersaurem Quecksilberoxydul* bekanntlich durch Platinchlorid entstehende reichliche Niederschlag ist von Commaile (Compt. rend. LXIII, 553) untersucht worden und hat er sich nach der Formel $\text{PtCl} + \text{HgCl} + 2\text{Hg} + 5\text{H}$ zusammengesetzt herausgestellt. Derselbe ist beim ersten Erscheinen blassgelb, wird aber rasch kastanienbraun. Setzt man die Lösung zu dem Platinchlorid und filtrirt wiederholt, so sieht man diese partiellen Fällungen der Reihe nach sich immer langsamer braun färben, so dass sie zuletzt hellgelb sind und sich auch so gefärbt fast vollständig erhalten. Durch Kali und Natron werden diese Niederschläge rasch schwarz. Versetzt man das Platinchlorid heiss mit der Quecksilberoxydullösung, so scheidet sich metallisches Platin aus, und bleibt dieses auch ungelöst, wenn man jenen in der Kälte gemachten gelben Niederschlag mit Salzsäure behandelt. Kochende Salpetersäure löst sowohl den gelben als auch schon braun gewordenen Niederschlag langsam auf. Beim Erhitzen verwandelt sich der gelbe Niederschlag unter Ausgabe von Wasser in metallisches Platin und in ein weisses, stellenweise röthliches Sublimat. In den vorhin erwähnten partiellen Fällungen nimmt der Gehalt an Quecksilber allmählig ab, dagegen der von Platin entsprechend zu.

Hydrargyrum sulphuratum rubrum. Bekanntlich erhält man bei der Bereitung des *Zinnober*s nach Kirchhoff's Methode auf nassem Wege durch Behandeln von Quecksilber und Schwefel mit

Kalilauge eine Flüssigkeit, welche nach dem Abfiltriren von dem entstandenen Zinnober beim Verdunsten zuerst unterschwefligsaures Kali in Krystallen gibt, und darauf eine aus farblosen und seidenglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse, die nach Brunner's Analyse ein nach der Formel $\text{KS} + \text{HgS} + 5\text{H}$ zusammengesetztes Schwefelsalz betrifft.

Schneider (Poggend. Annal. CXXVII, 488) hat nun gezeigt, dass sich dasselbe Schwefelsalz auch bildet, wenn man schwarzes Schwefelquecksilber mit einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium behandelt und dann in gelinder Wärme verdunstet. Derselbe hat ferner bestätigt, dass dieses Schwefelsalz sehr leicht und unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber durch Wasser, ja schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzbar ist, und dass es sich unter concentrirter Kalilauge lange Zeit unverändert aufbewahren lässt, dass es sich aber auch unter dieser, wiewohl sehr langsam und erst nach Jahren, wenn man das Präparat damit übergossen luftdicht verwahrt, allmählig in der Weise zersetzt, dass sich dem farblosen Schwefelsalz hell olivengrüne und perlmutterglänzende Krystallblättchen in immer grösserer Menge beimengen, und diese Krystallblättchen hat Schneider nach der Formel $\text{KS} + 2\text{HgS}$ zusammengesetzt gefunden, so dass sie nach einer der beiden folgenden Gleichungen



entstanden sein können, worüber Schneider noch nicht zu entscheiden wagt. Auch dieses, nach dem Sammeln und Auspressen dünne und mit dunkelgelber Farbe durchscheinende Blättchen bildende Schwefelsalz theilt sich mit Wasser sogleich in eine Lösung von Schwefelkalium und in sich abscheidendes schwarzes Schwefelquecksilber. In Betreff anderweitiger Eigenschaften verweise ich auf die Abhandlung.

Chloretum hydrargyrum. Ueber das Quecksilberchlorür hat ein Apotheker N. (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 317) einige Ansichten vorgelegt, welche gar nicht mehr in dem Sprechsaale der pharmaceutischen Literatur aufgetischt werden sollten, und daher auch gleich von der Redaction jener Zeitschrift die nöthigen Zurechtweisungen erfahren haben. Nachdem er nämlich vorgetragen, wie das auf nassem Wege (durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Salmiak, Kochsalz etc.) bereitete Quecksilberchlorür rein weiss und durch Auswaschen auch sonst leicht rein zu erhalten sey, während das nach allen gesetzlichen Vorschriften durch Sublimiren von Quecksilberchlorid mit Quecksilber hergestellte Quecksilberchlorür schmutzig gelblich wäre und häufig noch Quecksilberchlorid enthalte, räth er seinen Collegen, wie er selbst, das auf nassem Wege dargestellte Präparat in ihre Officinen einzuführen, um so nette weisse Pulver etc. damit dispensiren zu können.

N. hat selbst gefunden, dass ein auf nassem Wege bereitetes Quecksilberchlorür am Lichte nicht schwarz wird, und hätte er

sich schon daraus selbst sagen sollen, dass das auf dem gesetzlichen Wege bereitete Präparat eine andere Bedeutung habe, als das auf nassem Wege hergestellte, gegen welches, gleichwie auch gegen jedes in anderer, als in der von alten Zeiten her eingeführten Art bereitete Chlorür intelligente Aerzte, der Ansicht von N. entgegen, sicher protestiren werden (vergl. auch Jahresb. für 1854 S. 120).

Jodetum hydrargyrosum. Bei der bekannten Reinigung des *Quecksilberjodürs* von Quecksilberjodid mit Alkohol (Jahresb. für 1846 S. 94) hat Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 382) die Erfahrung gemacht, dass der Alkohol fortwährend Quecksilberjodid aufnimmt, das Quecksilberjodür also auch zersetzt wird: in Jodid, was sich auflöst und in metallisches Quecksilber, wodurch das Jodür nach einer gewissen Fortsetzung des Waschens mit Alkohol eine graue Farbe bekommt.

Als er darauf die Bereitung des Jodürs durch doppelte Zersetzung von Quecksilberchlorür und Jodkalium zu gleichen Atomen unter Zusammenreiben mit Wasser versuchte, konnte er keine vollständige Zersetzung des Quecksilberchlorürs erzielen, wohl aber, wenn er für jedes Atom Quecksilberchlorür 2 Atome Jodkalium in Anwendung brachte.

Als er dann in Folge dieser Erfahrung 16 Theile Quecksilber mit 10 Theilen sublimirten Jod und 2 Theilen Alkohol zusammenrieb, das Product nach dem Abdunsten des Alkohols mit einer Lösung von 2 Theilen Jodkalium in 6 Theilen Wasser und darauf mit reinem Wasser völlig auswusch und nun bei $+ 20^{\circ}$ trocknete, bekam er 24 Theile schön gelbgrünes Quecksilberjodür, welches keine Spur von sowohl Quecksilberjodid als auch von Jodkalium enthielt. Die zum Waschen angewandte Jodkaliumlösung enthielt dagegen Quecksilberjodid aufgelöst.

Frederking hat dieses Verfahren weder besonders empfohlen noch als vorthellhaft erklärt, die Beurtheilung also jedem Practiker überlassen. Zweckmässiger, wie das Waschen mit Alkohol, ist sie, wie leicht einzusehen, jedenfalls, und vorthellhaft wird sie aber wohl nur dann seyn, wenn man jedesmal das Jodkalium wieder für neue Anwendungen fähig macht, z. B. wenn man daraus das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff fällt, filtrirt, den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt, exact mit Kali sättigt und verdunstet.

Argentum. Silber.

Argentum purum. Wegen der Reduction des Chlorsilbers gibt Hirschberg (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 71) an, dass wenn Mohr in seinem Commentar zur Preuss. Pharmacopoe die Methode des Schmelzens mit kohlenurem Natron wegen gewisser Uebelstände der Reduction durch Zink auch nachsetze (wie solches übrigens schon häufig genug von Anderen geschehen ist), ihm aus seiner Praxis doch Fälle erinnerlich seien, wo eine Reduction durch

Schmelzen mit kohlen saurem Natron von Werth gewesen wäre, allerdings unter Beihülfe von Borax. Durch den Borax soll nämlich das Aufspritzen und Versplittern von kleinen Metallkügelchen an den Seitenwänden des Tiegels ganz umgangen werden, wenn man der Mischung von Chlorsilber und kohlen saurem Natron etwas Borax zusetzt, das Gemenge in ein, am besten etwas bauchiges Medicinglas schüttet, dieses in einem hessischen Tiegel mit Sand umgibt und nun bis zur Reduction und zum Zusammenfließen des reducirten Silbers feuert. Wahrscheinlich tragen hier aber auch die glatten Wände des Glases das Wesentlichste für das Zusammenfließen der zerstreuten Metallkügelchen zum Regulus etwas bei.

Bewirkt man die Reduction des Chlorsilbers durch Zink, so rath Hirschberg ein vollständiges Auswaschen des schwammig reducirten Silbers an, weil man damit sonst einen schwefelgelben Höllenstein bekomme.

Endlich erinnert Hirschberg an die sehr einfache Reductionsmethode, nach welcher man das zu einem platten Kuchen zusammengeschnitzene Chlorsilber unter öfterem Befeuchten mit Wasser auf einer Eisenplatte liegen lässt, bis es völlig zu einem Silberschwamm reducirt worden ist, den man nur noch mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser auszuwaschen braucht.

Um das Silber aus photographischen Rückständen eben so einfach als billig zu gewinnen, gibt Monkhofen (Polyt. Centralblatt S. 471) die folgenden Verfahrensweisen an:

Aus *alten Büdern*: Dieselben werden filtrirt und mit Ammoniakliquor bis zur Wiederlösung des dadurch zuerst entstehenden Niederschlags versetzt. Nun leitet man schweflige Säure hinein oder setzt statt derselben unterschwefligsaures Ammoniak dazu und erwärmt eine Stunde lang, worauf man alles Silber metallisch und völlig rein abgeschieden findet, um es jetzt nur noch abzufiltriren, abzuwaschen etc.

Aus *Waschwassern*: Man fällt daraus das Silber mit einer Kupferplatte, löst es dann in Salpetersäure auf und behandelt die Lösung eben so wie vorhin, mit Ammoniakliquor etc.

Aus *Papieren*: Dieselben werden eingeäschert, die Asche mit Salpetersäure ausgezogen und die Lösung mit einer Kupferplatte etc. wie vorhin behandelt.

Aus *Chlorsilber*: Dasselbe kann sofort mit Ammoniakliquor behandelt und die Lösung, wie oben, mit unterschwefligsaurem Ammoniak erwärmt werden.

Die Fällung mit dem unterschwefligsauren Ammoniak liefert, wenn es nicht alt und verdorben ist, kalt in 24 und warm in $\frac{1}{2}$ Stunde chemisch reines Silber. — Sollte man davon nicht auch bei dem Reduciren des Chlorsilbers in Apotheken eine vortheilhafte Anwendung machen können?

Argentum nitricum fusum. Ein Höllenstein, der von Landerer (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 206) aus Frankreich bezogen worden war, zeigte sich im Aeusseren so glänzend schwarz,

dass er ihn genauer prüfte, wobei es sich herausstellte, dass er mit einer Schicht von Schwefelsilber überzogen war, wahrscheinlich in der Weise, dass man die fertigen Stangen in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas eine gewisse Zeitlang hatte verweilen lassen. Diese Behandlung ist allerdings ungebührlich, aber wenn Landerer die Chirurgen beschuldigt, dass dieselben ohne vernünftige Gründe einen stark geschmolzenen und dabei bekanntlich durch Silberoxyd gefärbten Höllenstein verlangten, so ist dieses nicht richtig, indem wir schon lange wissen, dass ein weisser Höllenstein viel mürber und zerbrechlicher ist, als der gefärbte, und dass sie diesen letzteren deshalb vorziehen (Jahresber. für 1855 S. 106), vielleicht aber wohl ohne den chemischen Grund davon zu wissen.

Landerer hat ferner ein von einem Photographen aus Frankreich bezogenes salpetersaures Silberoxyd (krystallisirtes?) untersucht und darin, ausser etwas Kali, 18 Proc. Zinkoxyd gefunden, was er mit Fug für eine Verfälschung erklärt, indem eine solche Menge davon nicht hineinkommen könne, wenn man das Silber dazu durch Zink aus Chlorsilber in einer auch ungeschickten Weise reducirt hätte (Jahresb. für 1857 S. 118 und für 1858 S. 131).

Eine schon früher vorgekommene Verfälschung des Höllensteins, nämlich mit salpetersaurem Kali, scheint auf's Neue wieder aufzutreten, indem Andrae (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866, S. 140) angibt, dass ihm ein aus dem französischen Handel bezogener Höllenstein einen Gehalt von 9,97, also nahezu 10 Proc. Salpeter herausgestellt habe. Dieser Höllenstein zeigte sich schon durch sein äusseres Ansehen und seine schwere Zerbrechbarkeit verdächtig. Derselbe war nämlich im Ansehen glanzlos und dem Porcellanbisquit ähnlich.

Die Prüfung geschah auf die Weise, dass er den Höllenstein in seinem gleichen Gewicht Wasser löste und die Lösung mit der 4 bis 6fachen Volummenge Alkohol von 0,852 versetzte und den dadurch sich dann ausscheidenden Salpeter wog. Besser prüft man aber wohl durch Ausfällung des Silbers mit Salzsäure und Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit, und wahrscheinlich würde sich der Gehalt an Salpeter dadurch noch etwas grösser herausgestellt haben, weil der Salpeter doch nicht ganz unlöslich in Alkohol ist.

Argentum nitricum crystallisatum. Commaille (Compt. rend. LXIII. 553) hat den reichlichen Niederschlag untersucht, welchen salpetersaures Silberoxyd in einer Lösung von Platinchlorid hervorbringt und gefunden, dass er eine Verbindung von Chlorsilber und Platinchlorür = $\text{AgCl} + 2\text{PtCl}$ ist. Dieser Niederschlag ist gelb gefärbt (die darüber stehende ebenfalls gelbliche Flüssigkeit entfärbt sich nach längerem Stehen oder gleich beim Erhitzen völlig) schwärzt sich nicht im Sonnenlichte, wird aber im zerstreuten Lichte langsam grau. Ammoniak zieht daraus Chlorsilber aus und lässt Platinchlorür zurück. Salzsäure regenerirt damit wieder eine Lösung von Platinchlorid unter Abscheidung von Chlorsilber.

Aurum. Gold.

Aurum metallicum. Zum Auflösen des *Goldes* hat Nicklés (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 340 und IV, 187) verschiedene neue Lösungsmittel gefunden.

Als solche sind hier zunächst Lösungen von *Superchloriden* und *Superbromiden* in Aether zu erwähnen, namentlich von Mangansuperchlorid und Mangansuperbromid, und es ist leicht einzusehen, dass sich diese dabei zu einem in Aether unlöslichen Chlorür oder Bromür reduciren und sich als solche ausscheiden, während Goldchlorid oder Goldbromid mit den ihnen eigenthümlichen Farben gelöst bleiben. Lösungen von Eisenchlorid und Eisenbromid wirken jedoch nicht auf Gold.

Wie schon bekannt, so wirkt Jod unter gewöhnlichen Umständen, wie auch Nicklés gefunden hat, nicht auf Gold ein, wirken aber Druck oder eine höhere Temperatur oder Sonnenlicht mit, so bildet sich nach seinen Versuchen Jodgold. Ebenso bildet sich eine Lösung von Jodgold oder Bromgold, wenn man das Gold mit einer Lösung von Eisenjodid oder Eisenbromid in Aether behandelt. Jodwasserstoffsäure löst Gold auf, wenn man ein Superoxyd oder Aether hinzubringt. Bromwasserstoffsäure wirkt unter diesen Umständen nicht auf Gold.

Nach Weltzien (Compt. rend. LXIII, 519) löst Salzsäure das Gold auf, wenn man Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt, und die dann entstehende Lösung enthält nur Goldchlorür.

Aurum oxydatum. In der Meinung, dass die Menge von Wasser, welche das Goldoxyd = Au zu einem Hydrat binden kann, in Gestalt dessen dasselbe bekanntlich früher auch wohl als Arzneimittel angewandt worden ist, noch nicht bestimmt worden sei, hat Wittstein (Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie XV, 21) diese Lücke auszufüllen gesucht.

Er bereitete das Hydrat auf die Weise, dass er eine verdünnte Lösung von Gold in Königswasser mit überschüssiger *Magnesia usta* $\frac{1}{2}$ Stunde lang gelinde digerirte, den aus Goldoxydhydrat und der überschüssigen *Magnesia* gemengten Niederschlag abfiltrirte, völlig auswusch, durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure von *Magnesia* befreite, wieder auswusch und bei gewöhnlicher Temperatur trocknen liess.

Das so erhaltene Goldoxydhydrat zeigte sich nach der Formel AuH^3 zusammengesetzt.

Ich habe hier die sonst wohl bekannte Bereitung des Goldoxydhydrats speciell angegeben, weil Figuier (Jahresbericht für 1845 S. 144 und für 1847 S. 164) das Goldoxydhydrat in anderer Weise bereitet und theils = AuH^8 und theils = AuH^{10} befunden hat, so dass es daher wohl möglich wäre, dass das Goldoxyd je nach der Bereitung ungleich viel Wasser chemisch bindet, wiewohl Figuier's Formeln gerade kein wahrscheinliches Ansehen haben.

Die Magnesia scheidet übrigens nicht alles Gold ab, so dass man, wenn das ungefällte Gold nicht verloren gehen soll, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und das Gold darauf mit Eisenvitriol metallisch ausfällen muss. Auch wäre es nach dem, was ich im vorigen Jahresberichte über das Verhalten des fein zertheilten Goldes gegen Salpetersäure angeführt habe, wohl möglich, dass die mit Salpetersäure bewirkte Lösung der Magnesia auch ein wenig Gold aufgenommen haben könnte, so dass man sie ebenfalls nicht ungeprüft und eventuell nicht unausbeutet beseitigen sollte.

D. Pharmacie organischer Körper.

I. Allgemeine Verhältnisse.

In der *Jodwasserstoffsäure* hat Mills (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. II, 153 und III, 319) ein eben so einfaches als vortreffliches Mittel entdeckt, um die sogenannten

Nitroverbindungen zu ihren ursprünglichen Materialien, z. B. *Nitroglycerin* zu Glycerin, *Knallmannit* zu Mannit etc. zu reduciren. Für die officinellen Körper der Art werde ich diese Reduction, so weit sie bei denselben bereits wirklich mit der Jodwasserstoffsäure ausgeführt worden ist, specieller vorlegen. Bemerken will ich hier nur noch im Allgemeinen, dass man die Nitroverbindungen für die Reduction mit einer Jodwasserstoffsäure von 1,5 bis 1,7 spec. Gewicht mehr oder weniger und höchstens auf $+100^{\circ}$ zu erhitzen hat, dass sich dabei die Jodwasserstoffsäure spaltet in Jod, was sich ausscheidet, und in Wasserstoff, der sich mit der Säurestufe des Stickstoffs in den Nitroverbindungen umsetzt einerseits zu Wasser, was theils in einer hinreichenden Anzahl von Atomen zur Regeneration der ursprünglichen Materialien eintritt und theils ausgeschieden wird, und andererseits entweder zu Stickoxyd oder zu Ammoniak, und will es dabei so ganz den Anschein gewinnen, dass \ddot{N} in den Nitroverbindungen existirt, bei denen der Wasserstoff ausser Wasser nur Stickoxyd = \ddot{N} erzeugt, aber \ddot{N} oder \ddot{N} in denen, bei welchen der Wasserstoff ausser Wasser das Ammoniak = NH^3 hervorbringt; denn dass nicht alle Nitroverbindungen, wie man meistens annimmt, \ddot{N} oder \ddot{N} einschliessen, sondern offenbar auch \ddot{N} , dafür spricht wohl schon ganz entscheidend das von Guignet (Jahresb. für 1864 S. 197) gefundene Verhalten der Schiesswolle = $C^{12}H^{14}O^7 + 3\ddot{N}$ gegen Ammoniak, welches damit viel salpetersaures Ammoniak erzeugt, was doch nicht stattfinden könnte, wenn N oder \ddot{N} darin enthalten wäre.

Ob eine Nitroverbindung \ddot{N} oder \ddot{N} und \ddot{N} enthält, würde man also aus den Zersetzungsproducten derselben mit Jodwasserstoff vielleicht sicher erfahren können.

2. Organische Säuren.

Entstehung der organischen Säuren. Darüber hat Persoz (Annal. de Ch. et de Phys. 4 Ser. VII, 323) eine sehr interessante Abhandlung herausgegeben, worin er die chemische Constitution und die damit im Zusammenhange stehende Bildung der organischen Säuren nach einem ganz neuen und seiner Ansicht nach völlig begründeten Princip vorlegt, und welche daher noch so ganz der speculativ forschenden Chemie angehört.

Acidum formicicum. Auf die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 139, mitgetheilten Erfahrungen über die practische Hervorbringung der *Ameisensäure* aus Oxalsäure hat Lorin (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. II, 292) die Resultate von Versuchen folgen lassen, welche derselbe auf Veranlassung von Berthelot in dem Laboratorium desselben anstellte, um die

Aether der Ameisensäure mit verschiedenen Aetheroxyden für ihre, namentlich technische Verwendung (Jahresb. für 1852 S. 182) viel einfacher und billiger herzustellen, als solches bisher möglich war, und ist ihm dieses angeblich auch vortrefflich und zwar dadurch geglückt, dass er die Erzeugung der Aether mit der der Ameisensäure zu einer Operation vereinigte, indem er diese Säure im Bildungsmomente auf die verschiedenen Alkohole einwirken liess, um sich damit in Wasser und die jenen Alkoholen entsprechenden Säure-Aether umzusetzen.

In der Praxis versetzt man also die Lösung der Oxalsäure in Glycerin mit dem Alkohol, dessen Säure-Aether man darstellen will, und man erhält diesen dann einfach durch Destillation der Mischung. Da allemal 2 Atome Oxalsäure nur 1 Atom Ameisensäure liefern, so setzt man auf jene Quantität von Oxalsäure auch nur 1 Atom von dem Alkohol zu, besser etwas weniger, weil sich eine geringe Menge von Oxalsäure der Verwandlung entziehen kann, um den Aether gleich möglichst frei von dem Alkohol zu erzielen. Zweckmässig ist es, wenn man die Mischung anfangs vorsichtig und so erhitzt, dass die Dämpfe immer wieder condensirt werden und zurückfliessen können, und die eigentliche Destillation nicht eher zu beginnen, als bis die Oxalsäure in der Mischung völlig verwandelt worden ist. Die Reinigung des übergegangenen Säureäthers geschieht schliesslich in der gewöhnlichen Weise.

Nach diesem Verfahren bekam Lorin z. B. mit Amyl-Alkohol nahezu eben so viel

Ameisensaures Amyloxyd = $C^{10}H^{22}O + C^2H^2O^3$, als er von dem Amyl-Alkohol angewandt hatte.

Stinde (Polyt. Centralblatt 1866, S. 1399) bereitet den Ameisenäther für den Handel (d. h. zur Fabrikation von Rum, Arac, Wein etc.) auf die Weise, dass er eine Mischung von 9 Pfund Stärke und 29 Pfund Braunstein (der wenigstens 85 Proc. Superoxyd enthält) mit einer erkalteten Mischung von 28 Pfund Schwefel-

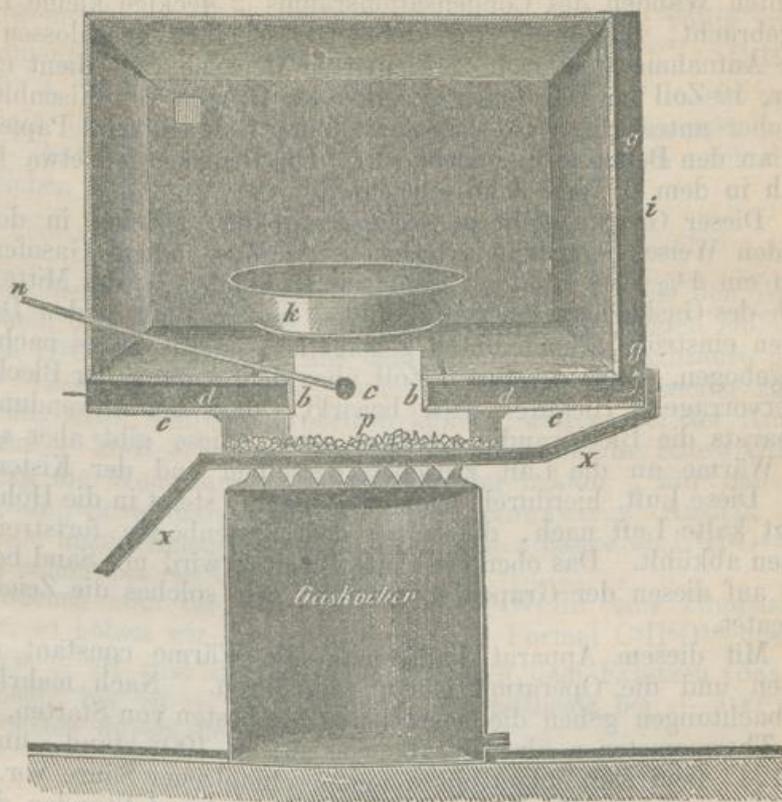
felsäure, 5 Pfund Wasser und 15 Pfund 84procentigem Alkohol übergiesst und destillirt das Gemisch in einem geeigneten Apparat mit denselben Vorsichtsregeln, wie bei der Ameisensäure, und ist die Destillation einmal vorsichtig in den Gang gebracht, so geht sie auch hier, wie bei jener, von selbst und bis zur gänzlichen Ueberführung des Ameisensäure-Aethers vor sich, so bald nur der Apparat die gehörige Construction dazu hat, und treibt man, wenn die Selbstdestillation aufhört, noch etwas durch Erhitzung über, was man aber mit Natron sättigt und durch Abdunsten zu ameisen-saurem Natron verarbeitet, weil es zu viele freie Ameisensäure enthält.

Die von selbst übergegangene Flüssigkeit ist der Ameisenäther des Handels; er enthält etwas freie Ameisensäure und etwas unveränderten Alkohol, die man wohl noch daraus entfernen könnte, die ihn aber zu den erwähnten technischen Anwendungen eher zweckmässiger als schlechter machen sollen.

Hier ist also die Erzeugung des Ameisenäthers mit der der Ameisensäure in eine Operation vereinigt, gleichwie im Vorhergehenden nach Lorin, aber welche Erzeugung der Ameisensäure dazu die vortheilhaftere ist, ob also direct aus Oxalsäure mit Alkoholen oder aus Stärke etc. darüber kann natürlich nur die Praxis im Grossen entscheiden.

Acidum benzoicum. In einer käuflichen, schwach gelblich grauen und daher noch nicht völlig reinen, auf nassem Wege bereiteten *Benzoesäure* hat Casselmann (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 357) auf die Weise einen Gehalt an Zimmetsäure gefunden, dass er eine Lösung derselben mit der Lösung von übermangansaurem Kali versetzte, worauf sogleich der charakteristische Geruch nach Bittermandelöl (vergl. Jahresb. für 1861 S. 34) auftrat. Er ist daher der Ansicht, dass ein solcher Gehalt wohl öfterer gefunden werden dürfte. Darin liegt eine Aufforderung an die Apotheker, ihre vorräthige Benzoesäure darauf zu prüfen.

Für die *Bereitung* der Benzoesäure aus der Benzoe durch Sublimation hat Brauns (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 214) einen augenscheinlich noch zweckmässigeren Apparat, wie Matekowitz nach Wittstock (Jahresb. für 1858 S. 139), erprobt und für Operationen im Kleinen als auch im Grossen empfohlen, weil er in beiden Fällen in Rücksicht auf Quantität und Qualität sehr gute Resultate hat erzielen lassen, und weil er einen an dem Wittstock'schen Apparate noch vorhandenen Mangel abhilft, welcher darin besteht, dass die Abkühlung und Condensirung der Benzoesäure wegen der kalten Luft, die durch die zwei seitlichen Löcher in den Raum zwischen den beiden Böden des Auffange-Apparats eindringt, nur unvollkommen erreicht wird. — Der neue Apparat stellt sich in der folgenden Figur vor:



Derselbe besteht aus einer dünnwandigen, 12^o Zoll hohen, 16 bis 18 Zoll breiten und 12 Zoll tiefen Holzkiste. In der Mitte des Bodens befindet sich ein 4eckiges Loch C von 5 Zoll Durchmesser, welches durch 1 Zoll lange Seitenwände bb mit einem zweiten Boden zusammenhängt. Dieser zweite Boden ist mit dem eigentlichen Boden der Kiste ausserdem noch an den Breitseiten durch Holzleisten dd dicht verbunden. Auf der rechten Seite ragt der äussere Boden ee etwa $\frac{3}{4}$ Zoll hervor und trägt auf beiden Seiten mit der Kiste fest verbunden $\frac{3}{4}$ Zoll breite Leisten gg; diese beiden Leisten werden nun mit dem äusseren Doppelboden ee durch ein dünnes Blech i verbunden, so dass der mit der Atmosphäre in Verbindung stehende Luftraum zwischen den Doppelböden mit dem zwischen diesem Blech und der Wand des Condensationsraums communicirt. Innerhalb der Kiste wird über die 4eckige Oeffnung C ein Dreifuss von Glas gestellt und auf diesen wiederum eine Porcellanschale k von 10 Zoll Durchmesser, um zu verhindern, dass die am Deckel der Kiste sich ansetzenden Krystalle in den Benzoeграpen p zurückfallen. Ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll über dem oberen Boden der Kiste wird ein Thermometer n schräg eingesteckt, damit derselbe auf der Wand der 4eckigen Oeffnung C aufliegend die Temperatur $1\frac{1}{2}$ Zoll über dem Benzoecharze angebe. Um den Gang der Operation genau zu beobachten, sind in den 2 langen senk-

rechten Wänden des Condensationsraums 2 4eckige kleine Lucken angebracht, die durch angeklebte Glasscheiben geschlossen sind. Zur Aufnahme des grob zerkleinerten Benzoeharzes dient ein flacher, 10 Zoll im Durchmesser haltender Grapen von Eisenblech P, welcher unterhalb der 4eckigen Oeffnung C vermittelst Papierstreifen an den Boden e angeklebt wird. Die Benzoe wird etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hoch in dem Grapen flach ausgebreitet.

Dieser Grapen steht in einem Sandbade, welches in der folgenden Weise hergestellt worden ist: Ueber einem Gasofen legt man ein $1\frac{1}{2}$ Fuss breites Eisenblech x, welches in der Mitte oberhalb des Gaskochers horizontal, links, wo die Luft in den Doppelboden einströmt, nach unten geneigt ist, rechts ist es nach oben zu gebogen, damit es etwa 1 Zoll über dem Anfang der Blechwand i hervorrage. Hiedurch wird bewirkt, dass bei Anwendung des Apparats die Blechwand i erwärmt wird, diese gibt aber schnell die Wärme an die Luft zwischen derselben und der Kistenwand ab. Diese Luft, hierdurch leichter gemacht, steigt in die Höhe und saugt kalte Luft nach, die unter dem Kistenboden fortstreichend diesen abkühlt. Das oben erwähnte Blech x wird mit Sand bedeckt und auf diesen der Grapen so gestellt, wie solches die Zeichnung andeutet.

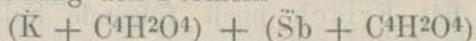
Mit diesem Apparat kann man die Wärme constant unterhalten und die Operation genau controliren. Nach mehrfachen Beobachtungen gehen die Operationen am besten von Statten, wenn das Thermometer n über der Benzoe auf $+ 100^\circ$ stand, und bei $+ 124^\circ$ fand sich schon ein wenig geschmolzener Säure vor. Bei $+ 100^\circ$ wurden mit diesem Apparate in 3 bis 4 Stunden durchschnittlich 10,5 bis 11 Procent einer tadelfreien, glänzend weissen und grossblättrigen Säure aus der Benzoe erzielt, und wenn also der Wittstock'sche Apparat 20 bis 22 und selbst 25 Procent geliefert hat, so muss darin damals eine ganz vorzügliche Benzoe bearbeitet worden seyn.

Dass aber der neue Apparat den Gehalt an Säure aus der Benzoe möglichst vollständig liefert, wurde dadurch constatirt, dass Brauns die bei der Sublimation zurückgebliebene Benzoeharzmasse nach 2 Methoden auf nassem Wege behandelte, und dass er dadurch nur noch 1 Procent Benzoessäure daraus abzuschneiden vermochte.

Acidum tartaricum. Ueber die schon oft ventilirte Frage: ist Weinsäure eine einbasische Säure = $C^4H^4O^5$ oder eine zweibasische Säure = $C^6H^8O^{10}$? sind von Frisch (Journal für pract. Chemie XCVII, 278) einige Versuche angestellt worden mit Resultaten, welche dem in neuester Zeit von den meisten Chemikern angenommenen zweibasischen Character der Säure nicht günstig erscheinen, sondern ihr vielmehr das Attribut einer sogar vierbasischen Säure vindiciren.

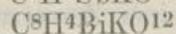
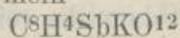
Zu dieser Erforschung wählte Frisch zunächst das schon früher von Schwarzenberg dargestellte und dem allbekanntem

Brechweinstein = $(\dot{K} + C^4H^4O^5) + (\ddot{S}b + C^4H^4O^5)$ völlig analog zusammengesetzte weinsaure Wismuthoxyd-Kali = $(\dot{K} + C^4H^4O^5) + (\ddot{B}i + C^4H^4O^5)$, weil dasselbe schon bei $+ 100^\circ$ in ein analoges Salz übergeht, wie es Berzelius aus dem Brechweinstein erst bei $+ 200^\circ$ bekam. Beide Salze zeigen sich nämlich nach dieser ungleichen Erhitzung den Formeln

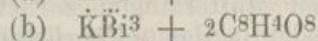
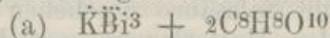


entsprechend zusammengesetzt, woraus Berzelius für den Brechweinstein den Schluss zog, dass die Weinsäure in beiden einfachen Salzen H^2O oder 1 Atom aus dem Complex der Weinsäure gebildetes Wasser verloren habe, welches sie sich aber wieder zu der ursprünglichen Säure incorporiren könne, weil er bei der Analyse des auf $+ 200^\circ$ erhitzten Brechweinsteins nicht die Säure $C^4H^2O^4$ sondern die Weinsäure = $C^4H^4O^5$ wieder bekam. Für das Wismuthsalz würde daher im Sinne von Berzelius' Ansicht ganz dasselbe anzunehmen seyn, die Bildung der Säure = $C^4H^2O^4$ aber darin schon bei $+ 100^\circ$ erfolgen.

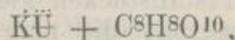
Nimmt man die Weinsäure = $C^4H^4O^5$ für eine zweibasische Säure, so haben wir ihr Atom durch die Formel $C^8H^8O^{10}$ oder = $C^8H^4O^8 = 2\dot{H}$ und die beiden Salze nach dem Erhitzen (das Antimonsalz bis zu $+ 200^\circ$ und das Wismuthsalz bei $+ 100^\circ$) am einfachsten durch die Formeln



auszudrücken, und nach der letzteren Formel fand auch Frisch das bis zu $+ 100^\circ$ erhitzte Wismuthsalz zusammengesetzt. Wie schon Schwarzenberg fand nun auch Frisch, dass sich dieses Wismuthsalz mit Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt, und als er dann diese Zersetzungsweise gründlich verfolgte, fand er, dass das Wasser nur saures weinsaures Kali aufgelöst enthielt ohne Spur von Wismuthoxyd, und dass das ungelöste angeblich basische Salz nach dem Trocknen bei $+ 100^\circ$ (a) und bei $+ 200^\circ$ (b) den folgenden Formeln



entsprach, wonach er es als ein zweibasisches Salz betrachtet. — Dann bereitete Frisch in ähnlicher Weise wie beim Brechweinstein, aus Weinstein und Uranoxyd ein Doppelsalz und fand dasselbe nach der Formel



zusammengesetzt, die wir auch = $(\dot{K} + C^4H^4O^5) + (\ddot{U} + C^4H^4O^5)$ schreiben können, um deutlich zu erkennen, dass sie völlig der des Brechweinsteins entspricht.

Nun stellte Frisch ein schon von Erdmann und von Heintz erhaltenes Salz der Weinsäure mit 4 Atomen Bleioxyd dar, jedoch in einer anderen Weise, welche die Annahme der Bildung eines

basischen Salzes ausschliesst, nämlich dadurch, dass er saures weinsaures Kali mit der Lösung von Bleizucker 8 bis 12 Stunden lang kochte und das dann gebildete ungelöste Bleisalz analysirte, wobei er es nach der Formel $Pb^4 + C^8H^4O^8$ zusammengesetzt fand. Durch ein nicht so lange fortgesetztes Kochen hatte sich ein Bleisalz von der Formel $Pb^3 + C^8H^6O^9$ gebildet.

Endlich so hat Frisch noch folgende Salze dargestellt: $Zn^4 + C^8H^4O^8 + H$, $Ba^2 + C^8H^8O^{10} + H$ und $Ca^2 + C^8H^8O^{10} + H$.

Ob aus diesen Resultaten die vierbasische Beschaffenheit der Weinsäure folgt, möge jeder Leser selbst daraus auffassen. Für unsere pharmaceutische Praxis hält Ref. es für einfacher, nach wie vor die Weinsäure mit $C^4H^4O^5$ und dem Atomgewicht = 825,44, das Kali mit der Formel KO oder \bar{K} und dem Atomgewicht = 588,86, den Brechweinstein mit der Formel $(\bar{K} + C^4H^4O^5) + (\bar{S}b + C^4H^4O^5) + H$ oder kürzer $\bar{K}\bar{T} + \bar{S}b\bar{T} + H$, und in gleicher Art auch andere weinsaure Salze auszudrücken, indem diese Formeln positiv ausweisen, was wir in Händen haben, und lasse es dahin gestellt seyn, welche Veränderungen die weinsauren Salze beim Erhitzen etc. erfahren und welche Erklärung man darüber für gut findet.

Acidum citricum. Die Erfahrung der Citronensäure-Fabrikanten, dass auch der citronensaure Kalk, wie er aus dem Saft der Citronen hergestellt wird, um dann die reine krystallisirte *Citronensäure* daraus zu bereiten, einer Zersetzung unterworfen ist, hat Perret (Bullet. de la Soc. chimique 1866) zu Versuchen veranlasst, die Kalkerde dabei durch Magnesia zu ersetzen, und zwar angeblich mit gutem Erfolg. Natürlich geschieht die Behandlung des Citronensafts mit der Magnesia in der Wärme, um die unlösliche citronensaure Magnesia (Jahresb. für 1865 S. 113) hervorzubringen. Aber wie dann die Citronensäure aus diesem Salz wieder abgeschieden werden soll, ist nicht angegeben worden. Hager, welcher diese angebliche Verbesserung in seiner „Pharmac. Centralhalle VII, 209“ mittheilt, ist der Meinung, dass diese Abscheidung doch wohl nur mit Salzsäure geschehen könne, indem man die zuletzt noch in den Mutterlaugen zurückbleibende Citronensäure mit Magnesia wieder in das schwerlösliche Salz verwandele, so dass am Ende darin nur noch Chlormagnesium übrig bleibe (vergl. Jahresb. für 1863 S. 130).

Bei der Citronensäure kommt es ferner in neuerer Zeit nicht selten vor, dass in den Krystallstücken kleine dunkle Partikelchen von metallischem Blei einsitzen, die man schon beim genaueren Ansehen darin bemerken kann, offenbar hineingekommen durch die Gefässe von Blei, worin man das Krystallisiren im Grossen auszuführen angefangen hat, was also der Beachtung zu empfehlen ist. Dieser Gehalt ist auch schon anderweitig bemerkt worden, und so sandte mir der aufmerksame Apotheker Ommen auf Nordernei vor einiger Zeit solche Krystalle zu, worin die Bleipartikelchen

deutlich zu sehen waren. Natürlich wird dadurch eine Prüfung auf citronensaures Blei, was man an den Krystallen direct nicht sehen kann, in bekannter Weise nicht ausgeschlossen.

Acidum lacticum. Das über die *Milchsäure* Mitzutheilende betrifft für dieses Mal nur die sogenannte

Milchsäure-Gährung. Bekanntlich (Jahresb. für 1844 S. 135) findet diese Gährungsart, so wie auch die unmittelbar darauf folgende

Buttersäure-Gährung statt, wenn man Glucosine (Jahresb. für 1858 S. 152 oder andere Kohlehydrate, welche sich unter denselben Umständen zunächst in Glucosine verwandeln, dem gleichzeitigen Einfluss von Käse und Kreide aussetzt, und hat man der Kreide keine andere Function dabei zugeschrieben, als dass sie die aus den Glucosinen entstehende Milchsäure und später Buttersäure neutralisire, weil man glaubte, dass diese Säuren, wenn davon eine gewisse Menge entstanden, die weitere Gährung verhinderten. Bechamp (Compt. rend. LXIII, 451) glaubt nun einen anderen Grund dieses für die Gährung nothwendigen Zusatzes der Kreide gefunden zu haben. In der Kreide selbst will er nämlich unter einem Mikroskop nicht allein unorganische Reste von mikroskopischen Geschöpfen erkannt haben, sondern auch ganze Generationen von noch lebenden Organismen, welche er

Microzyma Cretae nennt, und welche viel kleiner, als wie alle bisher bekannt gewordenen, sein sollen. Dieselben Organismen will er ferner als Begleiter anderer Fermente, in gewissen Mineralwässern und in cultivirten Erbsen aufgefunden haben. In mit Wasser angerührter Kreide sollen sie unter einem Mikroscope als zahlreiche, glänzende und in lebhaft zitternder Bewegung befindliche Punkte erscheinen. Bei einer weiteren Prüfung hinterliess die Kreide beim Auflösen in Salzsäure 1,15 Proc. Rückstand, der wiederum aus 90,36 Proc. Mineralstoffen, 2,47 Proc. Wasser und 7,17 Proc. organischer Substanz gemengt war, und welcher bei der Elementar-Analyse 1,053 Proc. Kohlenstoff, 0,74 Proc. Wasserstoff und 0,128 Proc. Stickstoff auswies, welche Grundstoffe als von den lebenden Organismen herrührend betrachtet werden.

Diese lebenden Organismen sollen einerseits fähig sein, sich von den verschiedenartigsten organischen Substanzen zu ernähren, und andererseits das kräftigste Ferment betreffen, was also auch als solches bei der Milchsäure-Gährung eine so wesentliche Rolle spielt, wie sie Béchamp aus den Resultaten der folgenden Versuche nachgewiesen zu haben glaubt:

Zunächst machte er eine Mischung eines aus 20 Grammen Stärke und 420 Grammen Wasser bereiteten Kleisters mit 30 Grammen Kreide und 4 Tropfen Kreosot, und eine zweite Mischung derselben Art aber, anstatt mit Kreide, mit reinem künstlichen kohlen-sauren Kalk. Am folgenden Tage waren beide Mischungen noch unverändert, am dritten Tage die mit künstlichem kohlen-sauren Kalk auch noch, aber die mit Kreide bereits schon ganz flüssig,

und nun ging diese letztere mit Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff in Gährung über, nach welcher sie Alkohol, Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure enthielt, worauf sie aber erst nach $1\frac{1}{2}$ Jahren geprüft wurde.

Dann machte Béchamp eine Mischung von Rohrzucker, Kreide und Kreosotwasser, und nach etwa 6—7 Wochen enthielt dieselbe ebenfalls Alkohol, Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure, während unter diesen Umständen mit reinem künstlich bereitetem kohlen-sauren Kalk diese Producte nicht entstanden, wenn dabei die Luft abgeschlossen war; inzwischen soll es Fälle geben, wo das Kreosot die Gährung nicht verhindert, und daraus zu folgern sein, dass in der Luft auch Organismen existiren, welche selbst in Kreosotwasser leben können.

Die angestellten und mit ihren Ergebnissen vorgeführten Versuche mögen immerhin thatsächlich richtig sein, dass aber die angeblich in der Kreide aufgefundenen lebenden Organismen keine nothwendige Bedingung sind, und dass die Abstumpfung der entstehenden Milchsäure durchaus erforderlich ist, folgt schon aus der Erfahrung, dass die Gährung wohl beginnt, aber bald wieder aufhört, wenn man die Säure nicht von Zeit zu Zeit sättigt, und dass man die Kreide auch durch kohlen-saures Natron (Jahresb. für 1844 S. 135) gleichwohl ersetzen kann, es sei denn, dass diese *Microzyma Cretae* auch den Käse begleitet und das eigentliche Milchsäure-Gährungs-Ferment oder Pasteur's Milchsäurehefe (Jahresber. für 1858 S. 138) wäre.

Acidum uricum. Wie schon Fritzsche gezeigt hat, scheidet sich aus einer Lösung der *Harnsäure* in warmer concentrirter Schwefelsäure eine

Schwefelsaure Harnsäure in ziemlich grossen und derben Krystallen ab. Diese Krystalle sind nun von Löwe (Journ. für pract. Chemie XCVII, 108) genauer untersucht worden. Löwe stellte diese merkwürdige Verbindung auf die Weise her, dass er die in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzte Harnsäure allmählig und unter Umrühren mit Schwefelsäurehydrat versetzte, bis sie sich völlig aufgelöst hatte. Nach einigen Tagen der Ruhe hatte sich dann die neue Verbindung reichlich in Gestalt einer derben Krystallmasse daraus abgesetzt. Die immer noch Harnsäure aufgelöst enthaltende saure Lauge darüber wurde nun möglichst davon abfliessen gelassen, die Krystallmasse auf porösen und wiederholt gewechselten Thonplatten im Exsiccator liegen gelassen, bis sie völlig trocken geworden war.

Nach den nun damit ausgeführten Analysen ist die schwefelsaure Harnsäure nach der Formel $C^{10}H^8N^4O^6 + 4H\ddot{S}$ zusammengesetzt, während Fritzsche darin gerade doppelt so viel Schwefelsäurehydrat gefunden zu haben angab, jedoch mit dem Bemerkten, dass der Gehalt daran wahrscheinlich zu hoch gefunden sei, zumal die frei anhängende Schwefelsäure sehr schwer davon ganz zu trennen wäre.

Diese schwefelsaure Harnsäure zieht aus der Luft begierig Wasser an und zersetzt sich damit in abgeschiedene Harnsäure und in verdünnte Schwefelsäure. Zugesehtes Wasser bewirkt daher diese Verwandlung sofort. Sie schmilzt ohne Gewichtsverlust schon bei $+ 60$ bis 70° und erstarrt darauf beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Aber bei $+ 110$ bis 115° färbt sich die geschmolzene Verbindung gelblich, indem sich daraus gasförmige schweflige Säure entwickelt. Nach 4stündiger Behandlung in jener Temperatur erstarrte das rückständige Liquidum zu einer dunkelgelben Masse, woraus Wasser noch 41 Proc. Harnsäure abschied und nach einer 12stündigen Behandlung zu einer orangefarbigem und amorphen Masse, woraus Wasser ein gelbes Pulver abschied, mit welchem Löwe verschiedene Versuche anstellte, ohne aber über die chemische Bedeutung desselben völlige Aufklärung zu gewinnen.

Auf der Bildung dieser schwefelsauren Harnsäure beruht nun die kurz vorher (Journ. für pract. Chemie XCVI, 408) von Löwe angegebene

Bereitung der Harnsäure aus Peru-Guano, zu welchem Endzweck man 1 Theil englischer Schwefelsäure in einer Porcellanschale auf einem Wasserbade erhitzen und dann 1 Theil des bei $+ 100^\circ$ getrockneten und zerriebenen Peru-Guano's in kleinen Portionen und unter Umrühren eintragen soll. Dabei entwickeln sich viel Kohlensäure- und Salzsäuregas, und man erhält den entstandenen Brei so lange auf dem Wasserbade, als sich noch diese Gase daraus entwickeln. Nun verdünnt man ihn mit der 12 bis 15fachen Menge Wasser und lässt die Flüssigkeit ruhig stehen, wobei sich die Harnsäure als ein gelbes Pulver daraus absetzt. Zur weiteren Reinigung kann man dieselbe nach dem Abfiltriren und Auswaschen entweder in Kalilauge lösen und durch Salzsäure wieder ausfällen, oder sie aufs Neue in concentrirter Schwefelsäure auflösen und durch Wasser daraus wieder ausfällen, nun aber mit nur so viel Wasser, dass sie sich gerade daraus niederschlägt, weil sie bei mehr Wasser sonst gelblich ausfällt, indem sich dann auch der Farbstoff wieder mit ausscheidet.

Aus den besseren Peru-Guano-Sorten kann man auf diese Weise 14 bis 20 Procent von einer noch etwas gelblichen, bei $+ 100^\circ$ getrockneten Harnsäure erhalten.

3. Organische Basen.

Diagnose organischer Basen. Das Verhalten des Ammoniaks und 5 organischer Basen gegen mehrere Reagentien ist von Mayer („Americ. Journ. of Pharmac. XXXVII, 209“ und Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 233) geprüft und nach dem Befunde übersichtlich aufgestellt worden:

Das *Ammoniak* in Gestalt von Liquor entfärbt *Kaliumbijdodid*, verändert aber dasselbe nicht in Gestalt von Salzen; *Gerbsäure* verändert (soll wohl „fällt“ heissen, indem sich bekanntlich eine

solche Mischung rasch braun färbt) Ammoniakliquor nicht, bringt aber in concentrirten Lösungen von Ammoniaksalzen einen Niederschlag hervor; *Quecksilberchlorid* fällt Ammoniaksalze weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* fällt Ammoniakliquor allein nicht, aber mit einem Zusatz von Kalilauge orangebraun, dagegen eine Lösung von Ammoniaksalzen weissgelb; *Bleizucker* wird durch Ammoniakliquor weiss gefällt; der Ammoniakliquor wird durch *salpetersaures Silber* bräunlich, durch *Goldchlorid* röthlich gelb und durch *Platinchlorid* gelb und in Wasser sehr löslich gefällt.

Das *Trimethylamin* wird sowohl frei, als auch in Gestalt von Salzen durch *Kaliumbijdodid* orange gelb gefällt; *Gerbsäure* bildet nur in neutralen oder alkalischen Salzlösungen einen weissen käsigen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* fällt die Lösung der Base in Wasser weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* bringt in der Wasserlösung einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag, aber in Salzlösungen eine aus blassgelben Krystallen bestehende, lockere, in Jodkalium und Kalilauge leicht auflösliche und durch Wasser zersetzbare Ausscheidung hervor; *Bleizucker* fällt die Wasserlösung weiss, *salpetersaures Silberoxyd* graulich (in Salpetersäure löslich), *Goldchlorid* graulich gelb (in Salzsäure löslich) und *Platinchlorid* gelblich und in Wasser sehr löslich.

Das *Coniin* gibt sowohl frei, als auch in Gestalt von Salzen mit *Kaliumbijdodid* einen blass braunrothen und mit *Gerbsäure* einen weisslichen, in Säuren löslichen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* fällt die Wasserlösung weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* gibt in der Lösung sowohl der freien Base als auch ihrer Salze einen gelblichen, im Ueberschuss schwer, aber in Kalilauge leicht löslichen Niederschlag; durch *Bleizucker* wird die Wasserlösung weiss, durch *salpetersaures Silberoxyd* weiss und bald braun werdend, durch *Goldchlorid* weisslich, in Salzsäure unlöslich, und durch *Platinchlorid* gelblich, auf Wasser schwimmend und darin wenig löslich gefällt.

Das *Nikotin*, in Wasser frei oder in Gestalt von Salzen aufgelöst, gibt mit *Kaliumbijdodid* einen braunrothen, mit *Gerbsäure* einen weissen in Säuren löslichen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* fällt die Wasserlösung weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* bildet in der Lösung sowohl der freien Base als auch ihrer Salze einen gelblichen, im Ueberschuss schwer, aber in Kalilauge leicht löslichen Niederschlag; *Bleizucker* fällt die Wasserlösung der freien Base weiss, *salpetersaures Silberoxyd* erst beim Erwärmen bräunlich schwarz, *Goldchlorid* gelblich, käsig, in Salzsäure unlöslich, und *Platinchlorid* gelblich, in Wasser untersinkend und darin nur wenig löslich.

Das *Lobelin* wird in der Lösung sowohl der freien Base als auch ihrer Salze durch *Kaliumbijdodid* braunroth, durch *Gerbsäure* weiss in Ammoniak löslich, dagegen nicht durch *Quecksilberchlorid* gefällt, aber *Kalium-Quecksilberjodid* bildet darin einen blassgelben, im Ueberschuss oder in Kalilauge wenig löslichen Niederschlag; die Lösung der freien Base in Wasser wird durch *Blei-*

zucker weiss, durch *salpetersaures Silberoxyd* weiss, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich, durch *Goldchlorid* blassgelb, in Salzsäure unlöslich, und durch *Platinchlorid* gelblich, auf Wasser schwimmend und darin wenig löslich gefällt.

Das *Anilin* in Wasser gelöst gibt mit *Kaliumbiodid* eine braune Färbung (nach längerem Ruhen auch wohl eine braune Ausscheidung), mit *Gerbsäure* und mit *Quecksilberchlorid* keine Fällung, aber mit *Kalium-Quecksilberjodid* einen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss und in Jodkalium löst und dann durch Kalilauge wieder erscheint und im Ueberschuss davon auf's Neue gelöst wird; die Lösung des Anilins in Wasser wird durch *Bleizucker*, *salpetersaures Silberoxyd* und *Goldchlorid* nicht gefällt, aber *Platinchlorid* bildet darin einen gelblichen, auf Wasser schwimmenden und in demselben wenig löslichen Niederschlag.

Den Reagentien, wodurch man im Allgemeinen die Gegenwart von organischen Basen erkennen, diese aber dann nicht weiter bestimmt unterscheiden kann, wozu bekanntlich Alkalien, Gerbsäure, Jod, Platinchlorid, Phosphormolybdänsäure, Kalium-Quecksilberjodid etc. gehören, hat ferner Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 82) ein neues und, wie es scheint, sehr beachtenswerthes Reagens hinzugefügt, nämlich das früher von Arppe dargestellte

Kalium-Wismuthjodid = $\text{BiJ}_3 + 2\text{KJ}$ in einer Lösung, die mit überschüssigem Jodkalium versetzt worden ist, und Dragendorff bereitet dieses Reagens auf die Weise, dass er zunächst das Jodwismuth = BiJ_3 nach Schneider's Vorschrift aus einem innigen Gemenge von 32 Theilen Schwefelwismuth und 47,5 Theilen Jod in einer an einem Ende zugeschmolzenen und mit dem anderen etwa 2 Zoll höher liegenden Ende in eine tubulirte Vorlage mündenden Glasröhre durch ähnliches Erhitzen von Vorn nach Hinten, wie bei einer organischen Analyse, sublimirt darstellte, das dann in der Vorlage condensirte Jodwismuth zerrieb, mit einer concentrirten Lösung von Jodkalium im Wasserbade bis zur Sättigung digerirte, den ungelösten Rest abfiltrirte und das Filtrat mit einem gleichen Volum einer concentrirten Lösung von Jodkalium vermischte.

Dieses Reagens ist eine orangefarbige Flüssigkeit, die sich unverändert aufbewahren lässt, aber nach dem Verdünnen mit Wasser langsam orangefarbige Flocken absetzt, deren Abscheidung jedoch durch ein wenig verdünnter Schwefelsäure verhindert wird. Will man nun mit dieser Flüssigkeit eine Reaction auf organische Basen machen, so löst man von denselben z. B. 1 Milligramm in 10 Cub. Centimeter Wasser mit 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf und setzt zu dieser Lösung eine angemessene Menge von dem Reagens. Mit den folgenden Basen:

Coniin	Caffein	Hyoscyamin
Nikotin	Chinin	Delphinin
Morphin	Chinidin	Physostigmin
Narkotin	Cinchonin	Chelidonin

Codein	Atropin	Piperin
Thebain	Aconitin	Curarin
Strychnin	Berberin	Colchicin
Brucin	Bebeerin	

entsteht fast momentan ein flockiger und dem Goldschwefel ähnlich gelbroth gefärbter Niederschlag, der bei keiner jener Basen krystallinisch ist oder wird, der ferner von allen Basen sich beim Erhitzen etwas zusammenballt und dann langsam ganz auflöst, worauf er beim Erkalten theilweise wieder ausgeschieden wird. Beim Strychnin hat sich Dragendorff überzeugt, dass dasselbe vollständig in den Niederschlag übergeht. Eine Analyse der Niederschläge von diesen Basen hat Dragendorff nicht gemacht, aber er hat gezeigt, wie man die Basen daraus auf die Weise abscheiden und gewinnen kann, dass man sie mit Ammoniakliquor oder Kalilauge oder Natronlauge bis zur Zersetzung schüttelt und nun die dadurch freigemachten Basen mit Benzin, oder Amyl-Alkohol oder Aether oder Chloroform durch Schütteln in bekannter Weise auszieht, und zweckmässig ist es, diese Ausscheidung nicht zu lange auszusetzen, weil die Verbindungen der Basen mit dem Wismuth und Jod einer langsamen Selbstzersetzung unterliegen, wie solches ja auch bei den Niederschlägen von Basen mit Kalium-Quecksilberjodid der Fall ist.

So bestimmt für die organischen Basen redende Reactionen, wie z. B. die Phosphormolybdänsäure hervorbringt, gibt jedoch dieses Reagens nicht, indem

Veratrin	Papaverin	Theobromin
Solanin	Narcein	Digitalin

nur eine sehr geringe Trübung damit hervorbringen, und endlich die folgenden Körper:

Ammoniak	Harnstoff	Asparagin
Kali	Alloxan	Hippursäure
Natron	Kreatin	Glycocoll
Propylamin	Kreatinin	Mekonin

gar nicht dadurch gefällt werden.

Was die Empfindlichkeit der Reaction auf die oben genannten Basen mit dem neuen Reagens anbetrifft, so führt Dragendorff nach seinen Versuchen an, dass von *Strychnin* $\frac{1}{50000}$ Gramm eine schwache und $\frac{1}{25000}$ Gramm eine deutliche Trübung, von *Brucin* $\frac{1}{25000}$ Gramm eine schwache Trübung und $\frac{1}{10000}$ Gramm einen flockigen Niederschlag, von *Atropin* $\frac{1}{16000}$ Gramm eine schwache Trübung und $\frac{1}{10000}$ Gramm einen flockigen Niederschlag, von *Morphin* $\frac{1}{5000}$ Gramm eine schwache Trübung und $\frac{1}{2500}$ Gramm einen geringen Niederschlag, und vom *Chinin* $\frac{1}{50000}$ Gramm eine starke Trübung damit hervorbringe.

Zur Vermeidung von Irrthümern ist es endlich nach Dragendorff erforderlich, dass die mit dem neuen Reagens angemessen zu versetzende Lösung 1 Milligramm der Base auf 10 C. C. Wasser und 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die letztere also in einem bestimmten Ueberschuss enthält, und dass in der Lösung

auch keine grössere Mengen von Alkohol, Aether und ähnlichen Substanzen vorkommen.

Dragendorff hat ferner auch *Iridiumchlorid-Chlorammonium*, *Iridiumsesquichlorid-Chlorammonium* und *Rhodiumchlorid-Chlorkalium* als Reagentien auf organische Basen angewandt, und es will den Anschein gewinnen, dass weitere Erforschungen darüber auch noch brauchbare Resultate geben könnten, während eine Lösung von Antimonjodid in überschüssigem Jodkalium keinen befriedigenden Erfolg herausstellte.

Ueber die Erkennung und Unterscheidung der giftigen organischen Basen und neutralen Stoffe auf mikroskopischem Wege ferner hat Erhard (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 129—144; 193—202; 283—293; XXVI, 9—20; 129—157) unter Beihülfe von Leibendinger eine eben so interessante als wichtige Untersuchung ausgeführt und mitgetheilt.

Die für diese Untersuchung angewandten Materialien waren aus der Fabrik des Herrn Merck in Darmstadt bezogen und wurden nicht bloss die reinen Substanzen, sondern auch die wichtigsten ihrer Verbindungen mit Säuren untersucht: 1) auf ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol, 2) auf ihre Krystallform unter einem Mikroscope und 3) auf die Beschaffenheit des Rückstandes unter einem Mikroscope, welchen ein Tropfen der Lösung beim Verdunsten auf einer Glasplatte hinterlässt.

Diese Untersuchung geschah bei allen Basen und Salzen derselben a) im durchgehenden Lichte; b) in auffallendem Lichte; c) im polarisirten Lichte; d) bei verschiedenen Temperaturen; e) bei ungleicher Vergrösserung; f) gleich nach der Verdunstung des Tropfens; g) mehrere Tage nach der Verdunstung, und h) die Krystalle mit dem Mikrometeroculare.

Zu diesen Untersuchungen diente ein Mikroskop von Oberhäuser grösster Gattung (grand modèle N^o 5) mit Camera clara, Polarisations-Apparat, Compressorium, Beleuchtungslinse und Mikrometeroculare.

Für sämtliche Beobachtungen ist nicht bloss speciell das Verfahren angegeben, sondern es sind auch allen denselben die Gesichtsfelder unter dem Mikroscope in schönen Holzschnitten versinnlicht hinzugefügt worden.

Mit diesen Nachweisungen über den Inhalt dieser werthvollen Arbeit muss ich mich hier leider begnügen, weil sie zu umfangreich ist und wegen der so zahlreichen Holzschnitte zu kostspielig werden würde, um sie hier in diesem Jahresberichte unverkürzt aufnehmen zu können, und weil sie nur in ihrer Ganzheit mit allen Einzelheiten und Holzschnitten den, besonders bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in Betracht kommenden Nutzen gewähren kann, der mit ihr beabsichtigt wurde. Es ist daher recht sehr zu wünschen und zu hoffen, dass der Verfasser dieser Abhandlung und der Redacteur der genannten Zeitschrift einen Separat-Abdruck derselben aus dieser herstellen lassen und in den Buchhandel bringen, um denselben zur bequemen Benutzung allen Denen in

die Hände zu geben, welche derartige Untersuchungen auszuführen haben. Denselben Wunsch habe ich S. 110 in der Pharmacognosie auch wegen einer Arbeit von Deane & Brady über das Opium ausgesprochen.

In № 8 der „L'Union pharmaceutique von 1866“ hat endlich Maury in ähnlicher Art, wie man für unorganische Substanzen die Reactionen derselben tabellarisch so zusammenstellt, um jene aus diesen zu erkennen, die wichtigsten Reactionen der gebräuchlichsten Alkaloide in einer Flüssigkeit, theils wenn nur eins und theils wenn mehrere darin enthalten sind, tabellarisch aufgestellt. Inzwischen glaube ich nicht, dass hiermit bei den Alkaloiden dieselbe Sicherheit erzielt werden kann, wie bei den unorganischen Körpern, und weise ich daher hier auf die Abhandlung hin.

Eine ähnliche, aber beschränktere systematisch-tabellarische Aufstellung ist auch von Kletzinsky (Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 1866 S. 100) verfasst und vorgelegt worden.

Abscheidung und Darstellung organischer Basen. Zu diesem Endzweck hat Scheibler (Journ. für pract. Chemie LXXX, 211) in der *Metawolframsäure* schon vor 6 Jahren ein Reagens nachgewiesen, welches dann kaum beachtet worden zu seyn scheint (offenbar wegen der beiläufigen Angabe in seiner Abhandlung über die wolframsauren Salze mit unorganischen Basen) sich nun aber bei der Darstellung des Corydalins (S. 101) schon glänzend bewährt hat, in Folge dessen ich Veranlassung habe, über die Bereitung des betreffenden Reagenzes und die allgemeinen Angaben davon nachträglich zu referiren.

Die *Metawolframsäure* betrifft eine in Wasser lösliche Modification von der gewöhnlichen darin unlöslichen Wolframsäure, so dass, wenn man diese letztere mit αW bezeichnet, jene mit βW auszudrücken seyn würde.

Die Metawolframsäure entsteht aus der gewöhnlichen Wolframsäure auf mehrfache Weise und am besten für diesen Zweck, wenn man das Hydrat der Wolframsäure in Natronlauge auflöst, einen Ueberschuss von dem Hydrat zusetzt, nun anhaltend oder so lange kocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Säuren weiss oder gelb gefällt wird, und filtrirt. Das Filtrat ist dann eine Lösung von metawolframsauren Natron, welches beim Verdunsten in schönen Octaëdern krystallisirt, und zur Ausscheidung des Corydalins wandte Wicke eine Lösung dieses Salzes an.

Versetzt man nun eine warme concentrirte Lösung dieses metawolframsauren Natrons mit einer angemessenen Menge von Chlorbarium, so schießt daraus beim Erkalten metawolframsaurer Baryt in schönen, grossen, fettglänzenden und schweren octaëdrischen Krystallen an, und fällt man aus deren Lösung in warmem Wasser den Baryt mit Schwefelsäure genau aus, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit eine Lösung von reiner freier Metawolframsäure, und von dieser Lösung sagt Scheibler, dass sie ein vortreffliches Fällungsmittel für alle organischen Basen sey, indem sie sämmtlich dadurch

in weissen Flocken gefällt würden; ferner dass sie in ihrer Empfindlichkeit die Phosphormolybdänsäure übertreffe und z. B. in sauren Lösungen von $\frac{1}{200000}$ Chinin oder Strychnin noch eine Trübung und nach 24 Stunden eine Abscheidung von Flocken bewirke. Zu diesen Reactionen ist nach Scheibler selbst die freie Metawolframsäure nicht rein erforderlich, sondern man kann auch jedes Salz derselben lösen und die Lösung mit einer Mineralsäure ansäuern, ja auch eine Lösung von wolframsaurem Natron mit Phosphorsäure so lange versetzen, als sich die ausscheidende Wolframsäure noch wieder löst, weil nach seinen Versuchen die Phosphorsäure dem Salz einen Theil der Base entzieht und dadurch ein metawolframsaures Salz erzeugt, was auch mit jeder anderen starken Mineralsäure erfolgt.

Auch hat Wicke anstatt des reinen metawolframsauren Natrons der Einfachheit wegen später eine Lösung von phosphorwolframsaurem Natron mit demselben Erfolge angewandt, die erhalten wird, wenn man die Lösung des rohen metawolframsauren Natrons so lange mit phosphorsaurem Natron versetzt, bis die Flüssigkeit durch Säuren nicht mehr getrübt wird. — Aber bei der Anwendung hat man nach Wicke immer dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit, woraus man damit eine Base fällen will, stark sauer ist und bleibt, weil nur dadurch diese Art der Fällung einen Vorzug vor anderen Fällungsmethoden zu bieten scheine.

Wie dann die Base aus dem Niederschlage mit Kreide abzuschcheiden ist, so kann die Bereitung des erwähnten Corydalins als Norm dafür dienen.

Zur Abscheidung, quantitativen Bestimmung und Nachweisung der festen und nicht flüchtigen organischen Basen hat ferner Wagner (Journ. für pract. Chemie XCVII, 510) das folgende und, wie es scheint, alle Beachtung verdienende Verfahren erprobt und sowohl für gerichtlich chemische Untersuchungen als auch zu pharmaceutischen Darstellungen empfohlen.

Man versetzt nämlich die extractive organische Körper enthaltende aber völlig klare Flüssigkeit (z. B. klares Bier, einen filtrirten Auszug von Pflanzentheilen etc.), worin man eine Base entdecken und abscheiden will, angemessen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, wodurch sich die Base niederschlägt (bekanntlich in Gestalt eines kermesfarbigen Substitutionsproducts), besonders wenn man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert hat. Man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag, löst ihn in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (wodurch die Base von Jod befreit und regenerirt wird), filtrirt, fällt wieder durch überschüssige Jodlösung, sammelt den Niederschlag, löst ihn in etwas überschüssig bleibender schwefliger Säure wieder auf und verdunstet (die Base war also noch einmal in das kermesfarbige Substitutionsproduct und dieses wieder durch die schweflige Säure in Jodwasserstoff und schwefelsaures Salz der Base verwandelt) wobei daher der Jodwasserstoff und die überschüssige schweflige Säure weggehen und die

Base als reines schwefelsaures Salz zurückbleibt, so dass sie dann durch ihre Reactionen sicher nachgewiesen werden oder auch bei Darstellungen grösserer Mengen nach allgemeinen Regeln daraus rein abgeschieden und zu anderen Salzen verarbeitet werden kann.

Bei der Anwendung zu Darstellungen im grösseren Maasstabe kann man natürlich aus der ersten Flüssigkeit, woraus die Base durch Kaliumbijdodid gefällt worden war, durch Verdunsten das Jodkalium wieder gewinnen.

Ausmittlung und Bestimmung organischer Basen. Die im vorigen Jahresberichte S. 38 und 142 speciell für Strychnin und Brucin aufgestellte Abscheidung und quantitative Bestimmung erscheint nach weiteren Mittheilungen von Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 77) auch für viele andere organischen Basen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen in gleicher Art anwendbar. Nachdem nämlich Derselbe die Methode von Graham & Hoffmann (durch Uebertragung der Basen auf Kohle und Wiederausziehung aus derselben), von Stas (Jahresb. für 1856 S. 126; für 1857 S. 131, und von Erdmann & v. Uslar (Jahresber. für 1861 S. 146 und 150; für 1862 S. 148) in ihrer Ausführung und in ihren Mängeln besprochen, gibt er nach seinen Erfahrungen der von Erdmann und v. Uslar allerdings den Vorzug, jedoch mit der Abänderung, dass man darin den Amyl-Alkohol durch ein echtes und so beschaffenes Benzin ersetzt, wie ich dasselbe weiter unten beim „Benzinum“ characterisiren werde und im Uebrigen damit völlig gleich verfährt. Auch abgesehen von dem widrigen Geruch und der reizenden Einwirkung auf die Respirationsorgane etc. hat der Amylalkohol einen so hohen Siedepunkt, dass dieser bei Gegenwart von flüchtigen organischen Basen sehr in Betracht gezogen werden muss, und dass er bei einer langsamen Verdunstung möglicherweise auch feuerbeständige Zersetzungsproducte (aus ihm selbst oder aus den organischen Basen?) in Gefolge haben könnte, so dass, wenn man ihn doch wählen würde, die Verdunstung jedenfalls bei Abschluss der Luft vorgenommen werden müsse. Das Benzin dagegen besitzt diese Uebelstände nicht und soll ausserdem noch andere Vorzüge haben.

Bei dieser Gelegenheit bespricht Dragendorff auch noch 1) einige Reactionen des Strychnins, die ich nachher bei dieser Base aufführen werde und 2) die Beschaffenheit der Härchen auf den Brechnüssen, in so fern dadurch in organischen Untersuchungsmassen nachgewiesen werden kann, ob dieselben etwa gefundenes Strychnin als solches oder in Gestalt von Pulvis nucum vomicarum eingeschlossen enthalten. Die Beschaffenheit der Härchen habe ich schon S. 73 im Artikel „Strychnos Nux vomica“ mitgetheilt.

In einer zweiten mit „Ueber Abscheidung von organischen Basen bei forensisch-chemischen Untersuchungen, insonderheit über die Ermittlung des Strychnins“ überschriebenen und in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland V, 85—92“ ganz speciell mitgetheilten Abhandlung, der sich dann von S. 92 bis 104 auch

noch eine ausführliche Untersuchung über die Abscheidung des Atropins (Daturins), Hyoscyamins und Aconitins angeschlossen findet, hat Dragendorff nun schon ganz bestimmt angegeben, welche organischen Basen nach der Methode von Erdmann & v. Uslar, aber mit Benzin (anstatt mit Amyl-Alkohol) sicher ausgezogen erhalten und dann nachgewiesen werden können. Dieselben sind:

Coniin.	Codein.	Aconitin.
Nikotin.	Thebain.	Chinin.
Atropin.	Narkotin.	Chinidin.
Veratrin.	Papaverin.	Cinchonin.

Erforderlich ist es jedoch, das Ausziehen mit Benzin in einer Temperatur von + 50 bis 60° vorzunehmen, wenigstens beim Atropin und namentlich beim Cinchonin, indem dieses letztere z. B. zwar leicht in warmem, aber so schwer in kaltem Benzin löslich ist, dass es aus einer heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirt.

Dagegen können die folgenden Basen etc. mit Benzin in gleicher Weise nicht ausgezogen erhalten werden:

Morphin.	Colchicin.	Caffein.
Narcein.	Curarin.	Theobromin.
Solanin.	Berberin.	Piperin u. Cubebin,

weil 1) Morphin, Solanin und Theobromin in Benzin fast ganz unlöslich sind, 2) weil Curarin, Narcein und Berberin aus der Flüssigkeit nicht in das Benzin übergehen und 3) weil Caffein, Colchicin, Piperin und Cubebin schon aus einer nicht zu sauren Flüssigkeit in das Benzin und zwar in die dritte und vierte Extraction so rein übergehen, dass sie beim Verdunsten schon als reine Basen zurückbleiben. (Man würde also diese letzteren 4 verlieren, wenn man die saure Lösung zur Reinigung mit Benzin schüttelnd behandeln, dann die Base darin frei machen und nun erst mit Benzin ausziehen wollte). Wegen des Curarins sehe man auch S. 74 dieses Berichts den Art. „Strychnos gujanensis“ etc.

Ein specielles Referat über diese sehr wichtige und beachtenswerthe Arbeit muss ich übrigens hier der Toxicologie überweisen.

Eine weitere Verfolgung dieser Abscheidung der organischen Basen mit Benzin von Kubly ist in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 457 bis 473“ mitgetheilt worden. Auch sie gehört so ganz in den Bereich der Toxicologie.

Anilinum. Die verschiedenen Methoden von Bolley, Nicholson und Gilbee (Jahresb. für 1863 S. 138), das von diesem Anilin derivirende und im Wasser unlösliche

Anilinblau durch Behandlung mit einer Schwefelsäure von 1,842 specif. Gewicht bei + 130 bis 150° in die *in Wasser lösliche Modification* zu verwandeln, sind von Vogel (Journal für pract. Chemie XCVII, 87) geprüft worden, und es hat sich dabei herausgestellt, dass man es dadurch nur einem, je nach der Menge von Schwefelsäure, Dauer und Temperatur der Behandlung, ungleich grossen Theil nach in die lösliche Form verwandelt bekommt. Da-

gegen hat er gefunden, dass es durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure seiner ganzen Quantität nach in Wasser auflöslich gemacht werden kann.

Zu diesem Endzweck löst man 1 Theil des unlöslichen Anilinblaus in 8 Theilen rauchender Schwefelsäure auf und setzt die Lösung 6 Stunden lang einer Temperatur von $+ 130^{\circ}$ aus. Wird dann die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, die Säure mit Natron gesättigt und mit Kochsalz versetzt, so scheidet sich das lösliche Anilinblau daraus ab. Wie es dann aber von den Bestandtheilen der Flüssigkeit völlig befreit werden kann, ist nicht bemerkt worden. Vogel giebt an, dass das Anilinblau durch die Schwefelsäure eine geringe Veränderung erfahren habe und daher nicht mehr so schön blau sey, wie vorher, aber ganz in Wasser löslich. Eine andere Behandlung, als die mit Schwefelsäure, soll nach ihm noch nicht entdeckt worden seyn, um das unlösliche Anilinblau in das lösliche zu verwandeln.

Inzwischen bemerkt Jacobsen (Journal für practische Chemie XCVII, 191) in Bezug auf obige Angaben von Vogel, dass die Bereitung des löslichen Anilinblaus mit rauchender Schwefelsäure wohl noch nicht in der Journal-Literatur mitgetheilt worden wäre, dass sie aber den Fabrikanten nicht mehr unbekannt sey, und dass dieselben nach dem folgenden Verfahren das lösliche Anilinblau darstellten:

Es wird 1 Theil gut ausgetrocknetes Anilinblau mit 4 bis 6 Theilen rauchender Schwefelsäure unter stetem Umrühren auf $+ 120$ bis 130° 1 bis 2 Stunden oder so lange erwärmt, bis die Masse als ein gleichförmiger und keine Körnchen von Anilinblau mehr zeigender Syrup erscheint, von dem eine kleine abgenommene Probe mit einer zur Neutralisation der Schwefelsäure mehr als ausreichenden Menge von kohlensaurem Natron in Wasser gebracht und zum Sieden erhitzt sich möglichst ganz auflöst. Dann giesst man das syrupförmige Liquidum in eine grössere Menge von Wasser, erhitzt das Ganze noch einmal kurze Zeit, lässt völlig sedimentiren und sättigt die klar abgeschiedene Flüssigkeit möglichst genau mit kohlensaurem Natron, wobei sich das lösliche Anilinblau daraus abscheidet, was man dann absetzen lässt und nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit gut auspresst und trocknet.

Ungeachtet ein Theil des Anilinblaus durch die Schwefelsäure dabei zerstört wird und abgesehen davon, dass ein Theil des entstandenen Glaubersalzes in dem löslichen Anilinblau zurückbleibt, weil man dieses wegen seiner Löslichkeit in Wasser nicht auswaschen kann, so erhält man doch mehr lösliches Anilinblau als unlösliches davon angewandt wurde, und hat dieses darin seinen Grund, dass das lösliche Product keine isomerische Modification von dem unlöslichen ist, sondern ganz so, wie unter denselben Umständen der Indigo das bekannte indigoschwefelsaure Natron liefert, ein analoges

Anilinblauschwefelsaures Natron betrifft, welche Entdeckung Hofmann gemacht und deren Mittheilung derselbe Jacobsen er-

laubt hat. Je nach der Beschaffenheit des angewandten unlöslichen Anilinblaus und je nach der Vorsicht, mit welcher die Behandlung mit Schwefelsäure geleitet wird, fällt das anilinblauschwefelsaure Natron mehr oder weniger gut, röthlicher oder weniger roth, reiner oder schmutziger im Farbenton aus, und ein völlig rothfreies Nachtblau, wie man solches ohne Schwierigkeit als nur in Alkohol löslich erhalten kann, scheint auf diese Weise nicht darstellbar zu seyn, wenigstens wollte es Jacobsen nicht glücken.

Morphinum. Die im Jahresberichte für 1864, S. 174, nach Dragendorff mitgetheilte Reaction auf *Morphin* durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bei Gegenwart von metallischem Kupfer ist von Demselben bei weiteren Versuchen (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 414) als von dem Morphin unabhängig und daher dasselbe nicht kennzeichnend befunden worden, indem die prächtig blaue Farbe auch eben so schön auftritt, wenn man 8 C. C. reiner Schwefelsäure mit 4 bis 6 Tropfen Salpetersäure vermischt, einen Streifen Kupferblech hineinbringt, bis zur starken Gas-Entwicklung erhitzt und nach dem Aufhören derselben ruhig stehen lässt, wobei sich dann in der Mischung allmählig ebenfalls schön königsblaue Streifen entwickeln, ohne dass also Morphin dieselben bedingt.

Die Ursache dieser Färbung sucht Dragendorff in einer ähnlichen Reaction oder einer Verbindung des Stickoxyds mit schwefelsaurem Kupferoxyd, wie sie das Stickoxyd bekanntlich mit Eisenoxydulsalzen (Jahresber. für 1856 S. 108) hervorbringt, weil die Färbung beim Erhitzen sogleich verschwindet, und weil schon Desbassins beobachtet hat, das Stickoxydgas, wenn man es in eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol in Schwefelsäurehydrat leitet und davon absorbiren lässt, dieselbe schön blau färbt. Jacquelaïs konnte zwar unter diesen Umständen die blaue Färbung nicht hervorbringen, aber schon Gmelin und nun auch Dragendorff haben sie wieder ganz richtig befunden.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Reactionen, welche Morphin bekanntlich mit Jodsäure, Salpetersäure, Mangansuperoxyd, Chromsäure etc. hervorbringt, auf einer Oxydation des Morphins und einer damit zusammenhängenden Reduction des Reagens beruhen, und dass daher auch andere noch nicht angewandte reducibare Körper vielleicht charakteristische Reactionen auf Morphin geben könnten, versuchte ferner Fröhde (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 54) zunächst die *Molybdänsäure* in geeigneter Weise darauf wirken zu lassen, und hat er auch damit eine eben so empfindliche als charakteristische Reaction auf Morphin gefunden.

Für die Verwendung der Molybdänsäure zu diesem Endzweck benutzt man eine Lösung derselben in Schwefelsäurehydrat, welche weder zu stark noch zu verdünnt seyn darf, und welche am zweckmässigsten erhalten wird, wenn man allemal 5 Milligrammen molybdänsaures Natron in 1 Cub. Centimeter Schwefelsäurehydrat = H₂S auflöst.

und Tropft man nun diese Lösung auf festes Morphin, mag dasselbe frei seyn oder in Gestalt von essigsauerm, schwefelsauerm oder salzsaurem Salz vorliegen, so erzeugt sich eine *prächtig violette Färbung*, welche später in Blau und dann in Schmutziggrün übergeht, zuletzt aber fast farblos wird. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man durch sie die kleinsten Spuren und selbst kaum bemerkbare Stäubchen von Morphin entdecken kann. Bei deutlicheren Mengen, besonders vom salzsauren Morphin, geht die violette Färbung in Schwarzgrün oder Olivengrün, an einzelnen Stellen in ein schönes Grasgrün über. Besonders schön werden diese Färbungen erhalten, wenn man die Lösung allmählig auf das Morphin oder dessen Salze fließen lässt, oder wenn man eine geeignete Mischung von Morphin so wie dessen Salze und molybdänsauerm Natron tropfenweise mit Schwefelsäurehydrat zusammenbringt.

Man kann das Morphin in Schwefelsäure auflösen und 1 Tropfen dieser Lösung mit 1 Tropfen der molybdänsäurehaltigen Schwefelsäure versetzen, um in kurzer Zeit eine violettrothe Färbung entstehen zu sehen, selbst noch erkennbar, wenn man 4 Milligrammen essigsaueres Morphin in 1 Cub. Centim. Schwefelsäure auflöst und von dieser Lösung einige Tropfen mit gleich vielen Tropfen von der molybdänsäurehaltigen Schwefelsäure versetzt.

Bringt man ferner die schwefelsaure Lösung des Morphins auf feste *salpetersaure Salze* (z. B. von Kali, Natron, Silberoxyd und Quecksilberoxyd, aber auch, wiewohl weniger zweckmässig, von Baryt, Strontian etc.), so bildet sich nach einiger Zeit eine blutrothe Zone um das Salzstückchen, eine Reaction, die aber nicht ganz so empfindlich ist, wie die mit der Molybdänsäure.

Bringt man die Lösung des Morphins in Schwefelsäure zu einer Lösung der salpetersauren Salze von Kali, Natron, Silberoxyd und den Quecksilberoxyden, so entstehen je nach der Concentration der Lösungen violette, braunrothe oder braungelbe Färbungen in dem Gemisch, und nimmt man von beiden Lösungen immer nur einzelne Tropfen, so kann man auch mit einer sehr geringen Menge von Morphin sehr viele Reactionen ausführen.

Kaliumeisencyanid und *Nitroprussidnatrium* geben sowohl fest als gelöst violett- oder blutrothe Zonen oder Färbungen.

Zinnoxid bekommt beim Befeuchten mit der Lösung des Morphins in Schwefelsäure eine violette Zone.

Fröhde behält sich vor, diese Reactionen, namentlich die mit der Molybdänsäure, auch bei anderen Basen zu verfolgen.

Auf einen eigenthümlichen und nicht leicht erwarteten, aber doch gewiss sehr wichtigen Fall, in welchem man Morphin nachweisen will und dabei auf Schwierigkeiten und Unsicherheiten stossen kann, macht Haselden (*Pharmac. Journ. and Transact.* 2 Ser. VIII, 252) aufmerksam, darin bestehend, dass Nelken einige Bestandtheile (Oel, Gerbsäure, Harz) enthalten, welche mit Salpetersäure und Eisenchlorid ganz ähnliche Reactionen geben, wie das Morphin, und dass man dadurch um so mehr getäuscht werden

könne, als die Nelken so vielfach als Gewürz benutzt würden. — Das kann alles gewiss nicht in Abrede gestellt werden, aber dann könnte man auch wohl noch mehrere andere Dinge auffinden, wodurch eine solche Täuschung vorkommen würde, und wollen wir daher zur Vermeidung irgend einer solchen Täuschung an dem Princip festhalten, nach welchem wir ein Gift, welches wir nachweisen wollen, erst völlig rein isoliren und dasselbe erst dann durch Reactionen constatiren.

Strychninum. Die Bereitung des *Strychnins*, wie ich sie im vorigen Jahresberichte, S. 143, nach Bouis, Boutron etc. vorgelegt habe, ist von Wittstein (Vierteljahresschrift XV, 19) praktisch geprüft worden, und hat sie sich dabei so unausführbar herausgestellt, dass derselbe Andere vor deren Anwendung warnt. Die Unausführbarkeit hat ihren Grund in einem so grossen Gehalt an Bassorin in den Brechnüssen, dass dieselben, wenn man sie nach dieser Vorschrift zerkleinert und 2 Stunden lang mit blossem Wasser kocht, einen so gallertartigen Schleim hervorbringen, wie der Traganth, und der sich weder filtriren und pressen lässt, noch bei mehrtägiger Ruhe absetzt und klärt.

Nachdem ferner Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift f. Russland V, 80) darauf aufmerksam gemacht hat, wie *Strychnin* durch die schon öfter besprochene Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder den Superoxyden von Mangan und Blei (Jahresbericht für 1861 S. 151 und für 1862 S. 152) gegenwärtig aus dem Grunde nicht mehr sicher festgestellt werden könne, weil auch das Curarin (Jahresb. für 1865 S. 37) damit eine bis zum Verwechsell ähnliche Färbung hervorbringe, bezeichnet er die Reactionen auf Strychnin mit den folgenden Reagentien als charakteristische: 1) Mit *Kalium-Quecksilberjodid* (Jahresber. für 1863 S. 135 und für 1865 S. 38), welches in einer von Alkohol, Essigsäure und Ammoniak freien Lösung des schwefelsauren Strychnins einen amorphen gelben Niederschlag hervorbringt. 2) Mit *Gerbsäure*, die darin eine weisse amorphe Fällung bewirkt. 3) Mit *Platinchlorid* und *Goldchlorid*, wodurch darin eine grauliche Abscheidung erfolgt, und 4) mit *Chlorwasser*, welches darin einen weissen Niederschlag bildet.

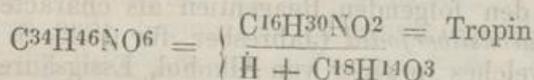
Im Jahresberichte für 1862, S. 154, endlich ist angeführt worden, wie Morphin die Reaction auf Strychnin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure undeutlich machen und ganz verhindern kann. Rodgers (Journ. de Méd. de Bruxelles; Mars 1866 p. 247) rath daher in einem solchen Falle, wo man Strychnin mit Morphin vor sich zu haben glaubt, das vermuthete Gemisch mit Benzin zu behandeln, welches das Strychnin daraus auflöse und beim Verdunsten frei von Morphin zurücklasse, während das Morphin fast ganz unlöslich in Benzin sey und daher ungelöst zurückbleibe.

Atropinum. Kruijsse (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. 4 Ser. II, 437) hat die verschiedenen Methoden der Darstellung des Atropins aus der Belladonnawurzel einer vergleichenden

Prüfung unterworfen und dabei gefunden, dass man nach der ursprünglichen Vorschrift von Mein sicher ein gutes Resultat erhält und zwar allemal eine Drachme eines reinen und krystallisirten Atropins aus 1 Pfunde Belladonnawurzeln, dieselbe also offenbar den anderen Vorschriften vorgezogen zu werden verdient. Er empfiehlt jedoch die ersteren Operationen darin rasch nach einander auszuführen und, wenn man damit so weit gekommen, dass aus der concentrirten Lösung des schwefelsauren Atropins durch etwas kohlen-saures Kali fremde Stoffe ausgeschieden und diese abfiltrirt worden sind, nun in folgender Art fortzufahren:

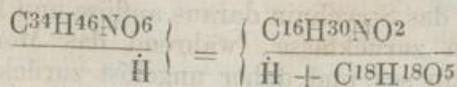
Man vermischt die Flüssigkeit, welche bis dahin von 224 Theilen Belladonnawurzel erhalten worden, mit 2 Theilen Chloroform und einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali, schüttelt die Mischung während einiger Stunden häufig gut durch einander, scheidet das nun Atropin-haltige Chloroform völlig ab, behandelt die Masse noch einmal so mit Chloroform, fügt diese Portion der ersteren zu, destillirt die Hälfte des Chloroforms ab, und lässt die andere Hälfte freiwillig abdunsten. Dabei wird eine bräunlich gelbe, glasartige Masse erhalten, die man nun in Alkohol löst, die Lösung durch Thierkohle (wendet man hier nicht besser frisches reines und noch feuchtes Schwefelblei an?) entfärbt und dann nach dem Filtriren freiwillig verdunsten lässt.

Im vorigen Jahresberichte S. 147 habe ich ferner nach Mittheilung der Resultate, welche Kraut bei einer neuen Erforschung der Verwandlungsproducte vom *Atropin* durch Alkalien und Säuren erhalten hatte, eine kurze vorläufige Notiz von Lossen hinzugefügt, worin Derselbe angibt, dass bei der Zersetzung des Atropins neben dem Tropin nach



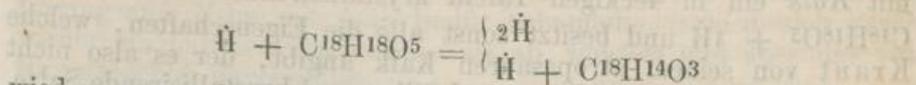
nicht, wie Kraut nur gefunden hatte, bloss eine einzige Säure, nämlich die interessant erscheinende

Atropasäure = $\text{H} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}_3$ entstehe, sondern dass er dabei die Erzeugung von drei Säuren beobachtet habe, und darüber gibt nun Lossen (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVIII, 230) ausführliche und thatsächliche Nachweisungen, woraus klar hervorgeht, dass Kraut's Atropasäure allerdings dabei auftreten kann, dass sie aber kein directes Spaltungsproduct ist, was in ungewöhnlicher Weise aus dem Atropin ohne Mitbetheiligung von Wasser auftreten sollte, sondern dass dabei das Atropin sowohl durch den Einfluss von Alkalien als auch von Salzsäure zunächst nach



mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser umgesetzt wird in das *Tropin* = $\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{NO}_2$ und in eine neue Säure, welche Lossen

Tropasäure = $\text{H} + \text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}_5$ nennt, und dass erst diese Säure dann durch einen weiteren Einfluss von Alkalien oder von Salzsäure nach



wiederum gespalten wird in 2 Atome Wasser und in den Complex $\text{H} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}_3$, welcher nun je nach den Umständen in Gestalt von 2 isomerischen Modificationen auftreten kann, nämlich als Kraut's Atropasäure oder als eine nur in den Eigenschaften davon verschiedene Form, welche Lossen

Isatropasäure nennt, die erstere vorzugsweise, wenn die Verwandlung des Atropins durch Barythydrat geschieht und diese Isatropasäure vorwaltend, wenn die Verwandlung durch Salzsäure bewirkt wird, und ist es klar, dass diese 3 Säuren: Tropasäure, Atropasäure und Isatropasäure bei der Zersetzung des Atropins neben dem Tropin immer, aber je nach den Umständen in ungleichen relativen Verhältnissen erhalten werden können und müssen, und die Trennung derselben geschieht dann auf folgende Weise:

Hat man das Atropin in der im vorigen Jahresberichte näher angegebenen Art durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf $+ 120$ bis 130° völlig verwandelt, so findet sich die Masse in 2 flüssige Schichten getheilt: die untere halbflüssige enthält die Säuren und die obere das salzsaure Tropin und einen Theil der Säuren, welche beim Verdünnen mit Wasser daraus auch noch ausgeschieden werden, aber so, dass doch ein Theil der Tropasäure neben dem salzsauren Tropin aufgelöst bleibt. Aus dieser Flüssigkeit kann man dann durch schüttelndes Behandeln mit Aether die Tropasäure ausziehen und durch Verdunsten des Aethers isoliren. Löst man ferner jenes ausgeschieden erhaltene Säuregemisch in einer verdünnten Lösung von kohlsaurem Natron und übersättigt dann die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich die in Wasser fast unlösliche Isatropasäure ab, welche man sammelt. Aus der davon abgeschiedenen Kochsalz-haltigen Flüssigkeit werden die beiden anderen Säuren durch Schütteln mit Aether ausgezogen und davon dann beim Verdunsten zurückgelassen, und wird ihr Gemenge mit einem unter $+ 100^\circ$ siedenden Benzin behandelt, so löst sich darin die Atropasäure, welche nun beim Verdunsten des Benzins krystallinisch zurückbleibt und dann durch Umkrystallisiren mit Wasser weiter gereinigt wird, gleichwie man auch die vom Benzin ungelöste Tropasäure durch Umkrystallisiren mit Wasser reinigt. Die vorhin erhaltene Isatropasäure reinigt man durch Waschen mit wenig Aether, Auflösen in Alkohol, Versetzen der Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung und ruhiges Hinstellen, wobei sie dann daraus anschießt.

Die *Tropasäure* schießt aus einer heiss gesättigten Lösung in Wasser beim Erkalten in farblosen, prismatischen, concentrisch zu halbkugeligen und blumenkohlähnlichen Massen vereinigten Krystallen an, schmeckt schwach sauer, löst sich in Alkohol, Aether

und in 49 Theilen Wasser von $+ 14,5$. Sie schmilzt bei $+ 117$ bis 118° , zersetzt sich dann und ist also nicht flüchtig. Sie bildet mit *Kalk* ein in 4eckigen Tafeln krystallisirendes Salz = $\text{Ca} + \text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^5 + 4\text{H}$ und besitzt sonst alle die Eigenschaften, welche *Kraut* von seinem atropasäuren *Kalk* angibt, der es also nicht war. Auch gibt sie mit *Baryt* und *Silberoxyd* krystallisirende Salze.

Die *Atropasäure* besitzt alle die Eigenschaften, welche *Kraut* für seine Säure dieses Namens angegeben hat. *Lossen* hat sie auch direct durch Erhitzen der reinen *Tropasäure* mit *Baryt* hervorgebracht. Mit *Kalk* bildet sie ein Salz = $\text{Ca} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^3 + 2\text{H}$, welches nicht in Tafeln anschießt, sondern erst nach einer starker Verdunstung theilweise in kleinen Nadeln auskrystallisirt, worauf der Rest der Flüssigkeit zu einer undeutlichen Krystallmasse austrocknet.

Die *Isatropasäure* unterscheidet sich von der mit ihr isomerischen *Atropasäure* schon dadurch, dass sie sich in kaltem Wasser fast gar nicht und selbst in siedendem Wasser nur wenig auflöst, dass sie von *Aether* nur schwierig und auch von *Alkohol* viel schwieriger aufgelöst wird. Während ferner die *Atropasäure* bei $+ 106^\circ$ schmilzt und wenig darüber sich sublimirt, kann die *Isatropasäure* stundenlang auf $+ 120^\circ$ erhitzt werden, ohne dass sie schmilzt oder am Gewicht verliert, und sie schmilzt erst bei $+ 200^\circ$. Wird ihre Lösung in *Alkohol* bis zur Trübung mit Wasser versetzt und ruhig gestellt, so setzt sie sich daraus in kleinen mikroskopischen rhombischen Blättchen ab. Dieselbe Säure hat *Lossen* auch direct aus der *Tropasäure* durch mehrstündiges Erhitzen mit *Salzsäure* auf $+ 140^\circ$ erhalten.

Aethyl-Atropin = $\text{C}^{34}\text{H}^{44}$, C^4H^{10} , NO^6 oder *Atropin*, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Atom *Aethyl* = C^4H^{10} ausgewechselt worden ist, hat *Lossen* (*Annal. der Chemie und Pharmac.* CXXXVIII, 239) dadurch dargestellt, dass er eine Lösung von *Atropin* und *Aethyljodür* = $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{J}$ in einer Mischung von *Alkohol* und *Aether* im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit erhitzte, wodurch zunächst

a) *Jodwasserstoffsäures Aethyl-Atropin* = $\text{C}^{34}\text{H}^{44}$, C^4H^{10} , $\text{NO}^6 + \text{HJ}$ entstand, was sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten krystallinisch abscheidet, und woraus er das entsprechende

b) *Chlorwasserstoffsäures Aethyl-Atropin* = $\text{C}^{34}\text{H}^{44}$, C^4H^{10} , $\text{NO}^6 + \text{HCl}$ durch Behandeln mit *Chlorsilber* hervorbrachte, dessen Lösung nach dem Abfiltriren des *Jodsilbers* mit *Platinchlorid* ein schwerlösliches Doppelsalz = $(\text{C}^{34}\text{H}^{44}, \text{C}^4\text{H}^{10}, \text{NO}^6 + 2\text{HCl}) + \text{PtCl}_2$ abscheidet und welches mit heissem Wasser zu orangefarbigem Blättchen umkrystallisirt werden kann, und woraus er nun endlich auch eine Lösung des

c) *Freien Aethyl-Atropins* dadurch bekam, dass er das jodwasserstoffsäures *Aethyl-Atropin* mit *Silberoxyd* digerirend zersetzte. Die abfiltrirte Flüssigkeit trocknete aber nur zu einem Syrup ein, ohne Krystalle von der neuen substituirt Base zu liefern, der

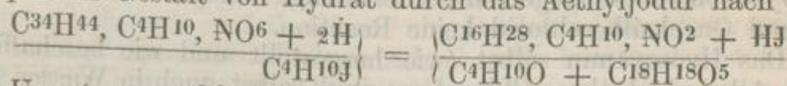
daher nur einem Hydrat von der Base zu entsprechen scheint = $C^{34}H^{44}, C^4H^{10}, NO^6 + 2H$.

Als Lossen dann dieses Product in Alkohol löste und die Lösung aufs Neue mit Aethyljodür behandelte, schied sich rasch wieder ein jodwasserstoffsäures Salz ab, welches nun aber das von Kraut schon dargestellte

Aethyl-Tropin = $C^{16}H^{28}, C^4H^{10}, NO^2$ enthielt; denn als er dasselbe mit Chlorsilber in das entsprechende salzsaure Salz verwandelte und dessen Lösung mit Platinchlorid versetzte, gab es erst auf Zusatz von Alkohol ein Platindoppelsalz, welches ganz die von Kraut angegebene Zusammensetzung des von ihm dargestellten

Salzsauren Aethyl-Tropin-Platinchlorids hatte, und welches völlig mit dem übereinstimmte, was jetzt auch Lossen nach der von Kraut angegebenen Methode aus Tropin zur Vergleichung bereitet hatte.

Lossen glaubt daher, dass bei der Behandlung des Aethyl-Atropins in Gestalt von Hydrat durch das Aethyljodür nach



eine Umsetzung erfolge zu jodwasserstoffsäurem Aethyl-Tropin, und zu tropasäurem Aethyloxyd, und dass man auf diesem Wege vielleicht die Tropasäure direct aus dem Atropin werde herstellen können, ohne sie weiter in Atropasäure und Isatropasäure zu verwandeln.

Hyoscyaminum. Ueber dieses *Hyoscyamin* sind, offenbar weil es als Heilmittel immer mehr Anerkennung zu finden und die Anwendung desselben nur durch seine schwierige und kostspielige Herstellung beschränkt zu werden scheint, mehrere namentlich die Bereitung desselben betreffende Arbeiten mitgetheilt worden, die jedoch sämmtlich noch kein recht befriedigendes Resultat gegeben haben.

Tilden (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 127) suchte es zunächst nach der von dem Entdecker Geiger angegebenen Methode aus Bilsensamen darzustellen, bekam aber dabei ein ganz zweifelhaftes Resultat. Dann versuchte er es aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten und durch Erhitzen und Filtriren von Eiweiss befreiten Saft der Pflanze durch phosphormolybdänsäures Natron auszufällen, um dann den Niederschlag mit Baryhydrat zu zersetzen, die dadurch frei gemachte Base mit Alkohol auszuziehen etc. Allein dabei machte Tilden die Erfahrung, dass durch den kaustischen Baryt das Hyoscyamin in Ammoniak etc. zersetzt worden und also kein Hyoscyamin daraus mehr zu erhalten war. Darauf versuchte er prüfend das folgende Verfahren:

Er löste $\frac{1}{2}$ Pfund frisch und sorgfältig bereitetes Bilsenkraut-extract (welches etwa 14 Pfund frischem Kraut entspricht) in $3\frac{1}{2}$ Pfund Wasser, dem eine kleine Menge Kalkmilch zugesetzt worden war, versetzte die filtrirte Flüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction mit kohlen-säurem Kali und zog sie dann durch schüttelnde

Behandlung mit Chloroform aus. Das dann wieder abgesonderte Chloroform hatte eine grüne Farbe. Nun entzog er demselben das Hyoscyamin durch Schütteln mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser, was dann nach der Abscheidung des Chloroforms mit phosphormolybdänsaurem Natron einen reichlichen Niederschlag gab, den er nun aber nach dem Auswaschen mit kohlen-saurem Kali (anstatt mit dem zersetzend wirkenden Barythydrat) alkalisch machte und durch Schütteln mit Aether auszog, der das Hyoscyamin nun ohne Färbung auflöste. Statt aber diese Lösung in Aether verdunsten zu lassen, behandelte er sie mit angesäuertem Wasser, in welches das Hyoscyamin aus dem Aether wieder als Salz überging. Nach dem Entfernen des Aethers gab diese Lösung in säurehaltigem Wasser nach dem Neutralisiren durch Kalibicarbonat mit *Gerbsäure* einen schmutzig weissen Niederschlag, der sich in Essigsäure löste; mit *Goldchlorid* eine gelbe Färbung; mit *Jodhaltiger Jodwasserstoffsäure* eine braune Ausscheidung, und mit *Chlorjod* einen orangegelben Niederschlag, dagegen mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid keine Reaction.

Das Hyoscyamin selbst (wie hergestellt und wie beschaffen?) ist in Alkohol, Aether, Chloroform und selbst auch in Wasser sehr löslich. Die Lösung in Wasser schmeckt sehr bitter und scharf und gibt das Hyoscyamin beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure unter einer Glocke zuweilen in sternförmig gruppirten Nadeln, gewöhnlich aber in Gestalt einer amorphen gummiartigen Masse. Es reagirt bestimmt alkalisch. Durch kaustische Alkalien und Erden wird es, besonders in der Wärme, leicht und mit Entwicklung von Ammoniak zerstört (was also bei allen weiteren Nachforschungen zu einer zweckmässigen und sicheren Bereitung sehr wohl zu berücksichtigen ist).

Da ferner die Bereitung des *Hyoscyamins* nach der von dessen Entdecker Geiger gegebenen Vorschrift sehr umständlich ist und dennoch, wie Derselbe auch selbst bemerkt, oft nur sehr wenig von dieser Base erzielen lässt, und da die Ursache dieser geringen Ausbeute möglicherweise in einer Veränderung derselben durch die dabei angewandten Reagentien begründet sein könnte, so hat Ludwig (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 102) von Kemper die Darstellung nach einer einfacheren und nicht so tief zersetzend eingreifenden Methode versuchen lassen, sowohl aus dem Kraut als auch aus dem Samen, mit dem Erfolge, dass man es nach derselben aus dem Samen krystallisirt, aber aus dem Kraut nur amorph erhalten kann. Die erhaltene Ausbeute ist in beiden Fällen nicht bestimmt worden.

Von dem getrockneten *Bilsenkraut* wurden 2 Pfund mit 85-volumprocentigem Alkohol extrahirt, von dem abgeschiedenen, sauer reagirenden Auszuge $\frac{1}{3}$ des Weingeists abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt, auf einem Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols erhitzt und nach dem Erkalten durch mit Wasser befeuchtetes Papier filtrirt. Das Filtrat wurde nun mit einer Lösung von 10 Grammen Kalihydrat in Wasser versetzt, wodurch

sich darin sogleich ein starker, dem Methylamin ähnlicher Geruch entwickelte, und dann 2 Mal nach einander mit 60 Grammen Chloroform gehörig durchgeschüttelt, dieses nach der Wieder-Absonderung gesammelt, von beiden Behandlungen vermischt und das Chloroform vorsichtig abdestillirt, wobei ein geringer Rückstand blieb, in welchem sich keine Krystalle bildeten. Derselbe wurde daher mit Salzsäure behandelt, der ungelöst bleibende, ölig harzige Rückstand entfernt, die Lösung mit Kalihydrat und Chloroform geschüttelt, das wieder abgesonderte Chloroform mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, und diese nach der Entfernung des dadurch erschöpften Chloroforms verdunstet. Der Zweck, auf diese Weise reines, salzsaures Hyoscyamin zu erhalten, wurde nicht erreicht, indem statt dessen ein syrupartiges Liquidum ohne Krystallbildung zurückblieb. Eine Lösung desselben in Wasser gab mit Platinchlorid einen flockigen und mit Goldchlorid einen starken, zähen Niederschlag und mit Jodwasser nur langsam eine dunkle Fällung.

Als jener amorphe Rückstand wieder mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt und das dann abgesonderte Chloroform verdunstet wurde, hinterliess es einen zähen, sehr brennend und hinten nach bitter schmeckenden Rückstand, von dem sich nur ein Theil in Aether und der Rest in Chloroform löste. Die Lösung in *Aether* liess beim Verdunsten hellbraune, stechend bitter schmeckende und nach Nikotin riechende Tropfen, deren Lösung in Wasser alkalisch reagierte und mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Gerbsäure, Pikrinsalpetersäure und Jodwasser starke Niederschläge gab. Die Lösung in *Chloroform* gab beim Verdunsten einen geruchlosen, aber sehr bitter schmeckenden Rückstand, welcher ähnliche Reactionen gab, wie der aus Aether. — Weitere Untersuchungen konnten mit der erhaltenen Menge von Base nicht ausgeführt werden.

Die durch Chloroform von dieser Base befreite alkalische Flüssigkeit scheint Methylamin zu enthalten, wenigstens wurde bei geeigneter Isolirung derselben eine salzsaure Lösung erhalten, die danach roch und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag gab, der 42,41 Proc. Platin enthielt. Salzsaures Methylamin-Platinchlorid verlangt nach der theoretischen Berechnung 41,7 und Platinsalmiak 44,3 Proc. Platin.

Von den *Bilsensamen* wurden ebenfalls 2 Pfund mit 85volumprocentigem Alkohol ausgezogen und von dem Auszuge $\frac{3}{4}$ des Alkohols abdestillirt, worauf sich der Rückstand in 2 Schichten trennt hatte. Derselbe wurde 4 Mal nach einander längere Zeit mit Wasser geschüttelt, und dieses jedesmal von der ölig-harzigen Schicht wieder abgesondert. Diese wässrigen Auszüge wurden vermischt, auf etwa 4 Unzen verdunstet, durch befeuchtetes Papier filtrirt, das Filtrat mit einer Lösung von 10 Grammen Kalihydrat vermischt und 3 Mal nach einander mit Chloroform tüchtig schüttelnd ausgezogen. Die 3 vermischten Auszüge gaben beim Abdestilliren des Chloroforms und nachherigem gelinden Austrocknen einen stark nach Taback riechenden, schwach gelb gefärbten und 0,7 Grammen betragenden Rückstand von noch unreinem Hyoscyamin.

min, was sehr scharf und bitter schmeckte und dessen Lösung in Wasser durch Gerbsäure einen starken flockigen, durch Goldchlorid einen gelblich weissen, durch Quecksilberchlorid einen weissen und durch Jodwasser einen kermesrothen Niederschlag hervorbrachte, aber durch Platinchlorid nicht gefällt wurde. Durch Auflösen desselben in Salzsäure und Verdunsten der Lösung lieferte das unreine Hyoscyamin einen unkrystallisirbaren Syrup, dessen Lösung durch molybdänsaures Ammoniak stark und weiss, so wie auch durch Kalilauge gefällt wurde. Wurde die Lösung der Base in Salzsäure mit Kalilauge versetzt und die dadurch frei gemachte Base wieder durch Schütteln mit Chloroform ausgezogen, so blieb beim Verdunsten des Chloroforms die Base fast farblos, aber noch immer nicht krystallisirt, sondern als eine zähe und wachsartige Masse zurück, die sich unzersetzt destilliren liess. Dieselbe löste sich in Benzol (Benzin) und aus dieser Lösung schoss die Base beim langsamen Verdunsten unter einer Glasglocke in schönen, weissen Krystallen an, welche alle die Eigenschaften besaßen, welche Geiger von dem Hyoscyamin angibt.

Man sieht also, dass das Hyoscyamin in dem Hyoscyamus niger so beschaffen existirt, wie Geiger dasselbe beschrieben hat, und dass es auf dem von Ludwig & Kemper eingeschlagenen neuen Wege daraus erhalten werden kann und, sollte man auch denken, seiner ganzen darin vorhandenen Quantität nach, aber, dies zugegeben, in so geringer Menge, dass es so kostspielig fällt, um kaum an eine medicinische Verwendung desselben denken zu können, und dass die Methode der Isolirung von Ludwig & Kemper vielmehr ein Interesse für gerichtlich-chemische Untersuchungen darbietet, weshalb ich sie so ausführlich mitgetheilt habe. Bei dem getrockneten Kraut dürfte man dadurch zu keinem klaren Resultat gelangen können, indem daraus nach dem neuen Verfahren eine befriedigende Isolirung nicht gelang. Aber möglich wäre es, dass das frische Kraut zu einem Resultat führen könnte, dass es sich also mit dem Hyoscyamin beim Trocknen des Krauts ungefähr eben so verhalten werde, wie mit dem Gentiopikrin in der Enzianwurzel (Jahresber. für 1862 S. 32—33), dass es sich also beim Trocknen der Blätter in eine amorphe Modification verwandelt, was wohl erforscht zu werden verdient.

Aus dem Bilsensamen erhielt Kemper ausser dem Hyoscyamin noch *ein fettes Oel* und einen chromgelben, stickstoffhaltigen harzigen *Farbstoff*, worüber das Weitere in der Abhandlung nachzulesen ist.

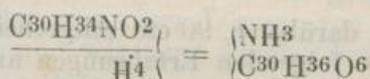
Kletzinsky (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866, S. 85) giebt endlich folgende Bereitungsweise des Hyoscyamins an:

Man zieht das zerstoßene frische Bilsenkraut mit rectificirtem Spiritus, dem 2 Procent Schwefelsäure zugesetzt worden sind, durch eintägige Digestion bei $+ 50^{\circ}$ aus, presst den Auszug ab, vermischt ihn filtrirt mit kaustischem Baryt bis zur schwach alkalischen Reaction, digerirt eine kurze Zeit, filtrirt wieder, fällt aus dem Filtrat den darin aufgelösten Baryt durch Schwefelsäure und

destillirt, damit noch schwach angesäuert, den Alkohol ab. Das rückständige nun Alkoholfreie Liquidum wird mit kohlen saurem Kali neutralisirt, der dabei entstehende Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat völlig mit kohlen saurem Kali übersättigt und wiederholt schüttelnd mit Aether ausgezogen. Die abgeschiedenen Aetherauszüge werden vermischt, der Aether davon abdestillirt, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit einer Mischung von 1 Theil Porcellanthon, 1 Th. Holzkohlenpulver und 2 Th. reiner Thierkohle zum Brei angerührt und dieser dünn ausgestrichen an der Sonne getrocknet. Der trockne Rückstand wird mit Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen, die Auszüge vermischt, filtrirt, durch Destillation der Aether davon abgezogen, der Rückstand gelinde bis zum Schmelzen erhitzt und dann mit siedendem Alkohol krystallisirt, wobei man das Hyoscyamin in schneeweissen und seideglänzenden Krystallen erhält, und nur auf die erwähnte Weise soll das Hyoscyamin nicht durch die Kohle zersetzt und überhaupt das angegebene Resultat erzielt werden können. Wie gross die Ausbeute von dem so schönen Hyoscyamin war, ist nicht bemerkt worden.

Das Hyoscyamin war bisher noch nicht analysirt worden, aber diese Lücke scheint jetzt Kletzinsky ausgefüllt zu haben, indem er nach der Verbindung des salzsauren Hyoscyamins mit Goldchlorid die Formel = $C^{30}H^{34}NO^2$ für das reine Hyoscyamin und das Atomgewicht für dasselbe = 2840,82 berechnet. Wegen Kletzinsky's Vergleichung dieser Formel mit denen des Atropins und Solanins siehe die letztere Base weiter unten.

Kletzinsky will auch gefunden haben, dass sich das Hyoscyamin, wenn man es mit reiner Natronlauge unter $1\frac{1}{2}$ Atmosphären-Druck anhaltend erhitzt, mit 3 Atomen Wasser gerade auf in Ammonik und in Santonin verwandelt, wie folgende Gleichung ausweist:



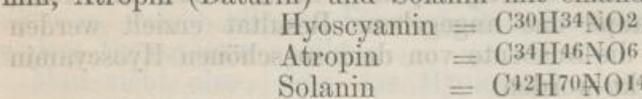
Das Santonin scheidet sich nach vollbrachtem Erhitzen durch Säuren aus der Natronlauge ab, und es soll dann alle Eigenschaften des Santonins aus Wurmsamen besitzen. Diese Umsetzung erscheint sehr interessant und fordert zu Versuchen auf, das Hyoscyamin auch umgekehrt aus Santonin und Ammoniak zu regeneriren, also daraus künstlich darzustellen.

Solaninum. Das *Solanin* = $C^{86}H^{140}NO^{32}$ ist von Kletzinsky (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866, S. 86) mit der doppelten Menge von starrem Natrium-Amalgam genau durch einander verrieben und die Mischung mit Wasser befeuchtet sich selbst überlassen worden. Allmählig entwickelte sie den Geruch nach *Nikotin* und nach einer gewissen längeren Zeit konnte diese Base von der Mischung abdestillirt werden, worauf der Rückstand einen Gehalt an *Buttersäure* herausstellte. Diese Producte sind interessant, aber es müssen sich daneben doch noch andere Körper bilden,

indem jene beiden Producte weniger betrogen, als eine wahrscheinliche einfache Spaltung des Solanins voraussetzt, was aber nicht weiter verfolgt wurde.

Als damit zusammenhängend giebt Kletzinsky ferner an, dass er eine Mischung von Zucker und Kreide mit faulem Käse und einem Zusatz von Solanin der sogenannten Buttersäure-Gährung (Jahresber. für 1844 S. 137) überlassen und dass er dabei ausser der Bildung der Buttersäure auch die gleichzeitige Erzeugung von Nikotin bestimmt erkannt habe, worin er nicht bloss eine Bestätigung einer früheren Angabe, zufolge welcher bei der faulen Gährung der Kartoffelkeime und Kartoffelschalen (Jahresber. für 1852 S. 47) auch Nikotin entstehen sollte, sondern auch einen chemischen Zusammenhang zwischen den beiden Pflanzengattungen *Solanum* und *Nicotiana* gefunden zu haben erklärt.

Kletzinsky hat endlich die Zusammensetzung von Hyoscyamin, Atropin (Daturin) und Solanin mit einander verglichen:



und er findet sie um die Atomgruppe $\text{C}^1\text{H}^{12}\text{O}^4$ in der Art homolog, dass das Atropin durch directe Vereinigung derselben mit 1 Atom Hyoscyamin erzeugt werde, und dass das Solanin wiederum aus dem Atropin durch Assimilation von 2 Atomen jener Atomgruppe hervorgehe, in Folge dessen also zwischen Atropin und Solanin noch ein Glied fehlt, welches durch Vereinigung von Atropin mit nur 1 Atom der Atomgruppe resultirt.

Inzwischen hat das Solanin nach Zwenger & Kind (Jahresb. für 1861 S. 155) eine Zusammensetzungsformel $= \text{C}^{86}\text{H}^{140}\text{NO}^{32}$, welche sich mit der von Kletzinsky dafür angenommenen $= \text{C}^{42}\text{H}^{70}\text{NO}^{14}$ in keiner Weise äquilibriren lässt.

Chinabasen. Den darüber S. 90 etc. mitgetheilten Verhältnissen habe ich hier noch die folgenden Erfahrungen anzuschliessen:

Erkennung und Unterscheidung der Chinabasen. Für diesen Endzweck hatte bekanntlich Delffs (Jahresb. für 1864 S. 172) als ein neues Reagens das Kalium-Platincyanür $= \text{KCy} + \text{PtCy}$ empfohlen, wiewohl dasselbe schon von Schwarzenbach (Jahresb. für 1857 S. 128 und für 1859 S. 114) für diese und auch noch andere Basen anwendbar befunden worden war, ohne aber dessen Angaben zu erwähnen.

Delffs wollte nämlich gefunden haben, dass durch das Kalium-Platincyanür die Salze von Cinchonin und Chinidin (β Chinin) gefällt, dagegen die von Chinin und Cinchonidin (β Cinchonin) nicht gefällt würden. Van der Burg (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 436) hat nun gefunden, dass diese Angabe unrichtig ist und dass alle jene 4 Chinabasen dadurch niedergeschlagen werden, und hat derselbe die Niederschläge von allen derselben dargestellt, beschrieben und analysirt (was Schwarzenbach nur mit dem Niederschlage vom Chinin — Jahresb. für 1859 S. 120 — und Delffs

mit dem vom Cinchonin gethan hatte. Auch Schwarzenbach hatte schon gefunden, dass die Chininsalze durch Kaliumplatincyanür gefällt werden.

1. *Neutrales Chinin-Platincyanür* = $(C^{40}H^{48}N^{2}O^4 + H\text{Cy}) + \text{PtCy} + 2\text{H}$ scheidet sich aus einer warmen und ohne Säurezusatz gemachten Lösung von salzsaurem Chinin durch Kaliumplatincyanür als eine ölig-harzige Masse ab, die sich wie frischer amorpher Schwefel zu dünnen fluorescirenden Fäden ausziehen lässt, und welche weder durch Auflösen in heissem Wasser noch in heissem Alkohol zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

2. *Saures Chinin-Platincyanür* = $(C^{40}H^{48}N^{2}O^4 + 2H\text{Cy}) + 2\text{PtCy} + 2\text{H}$ schlägt sich nieder, wenn man schwefelsaures Chinin in Wasser mit bekannter Beihülfe von Schwefelsäure auflöst, die Lösung erwärmt und mit Kaliumplatincyanür versetzt, in Gestalt einer harzigen Masse, welche nach dem Auflösen in heissem Wasser beim Erkalten in breiten, gestreiften, tafelförmigen Krystallen anschießt, die bei $+ 150^\circ$ noch kein Wasser verlieren, aber darüber zerstört werden. Dies ist offenbar das von Schwarzenbach beschriebene und analysirte Salz.

3. *Neutrales Chinidin-Platincyanür* = $(C^{40}H^{48}N^{2}O^4 + H\text{Cy}) + \text{PtCy} + 3\text{H}$ wurde aus salzsaurem Chinidin eben so dargestellt, wie das entsprechende Chininsalz und zeigte sich auch ganz ähnlich beschaffen.

4. *Saures Chinidin-Platincyanür* = $(C^{40}H^{48}N^{2}O^4 + 2H\text{Cy}) + 2\text{PtCl} + 3\text{H}$ ist ein krystallinischer in verdünnter Schwefelsäure nicht merklich löslicher Niederschlag, den Kaliumplatincyanür in einer mit Schwefelsäure bereiteten Lösung von schwefelsaurem Chinidin bildet.

5. *Neutrales Cinchonin-Platincyanür* = $(C^{40}H^{48}N^{2}O^2 + H\text{Cy}) + \text{PtCy}$ ist wasserfrei, mag man es bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze aus einer Lösung von einem neutralen Cinchoninsalze gefällt und selbst mit Alkohol krystallisirt haben, während Delffs darin 3H fand.

6. *Saures Cinchonin-Platincyanür* = $(C^{40}H^{48}N^{2}O^2 + 2H\text{Cy}) + 2\text{PtCy}$ scheidet sich aus einer heissen und mit etwas Schwefelsäure bereiteten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin durch Kaliumplatincyanür ab, in Gestalt einer ölig-harzigen Masse, welche aus einer Lösung in heissem Alkohol beim langsamen Erkalten in grossen und prächtig federartig vereinigten Parallelepipeden anschießt.

7. *Neutrales Cinchonidin-Platincyanür* = $(C^{40}H^{48}N^{2}O^2 + H\text{Cy}) + \text{PtCy} + (2\text{H}?)$ ist im Ansehen von dem neutralen Chinin- und Chinidin-Doppelsalze nicht zu unterscheiden.

8. *Saures Cinchonidin-Platincyanür* = $(C^{40}H^{48}N^{2}O^2 + 2H\text{Cy}) + 2\text{PtCy} + 3\text{H}$ ist theils harzig und theils krystallinisch, aber aus einer Lösung in heissem Alkohol vollständig krystallisirt.

Wie man sieht, so liegen in diesen Niederschlägen gerade keine sehr kennzeichnende Merkmale für die Chinabasen, dagegen schon

etwas mehr in ihrer ungleichen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether; zur Lösung bedarf nämlich

Das *neutrale Chininsalz* 1852 Theile kaltes, (18°) und 50 Theile siedendes *Wasser*, kaum 5 Theile 99procentigen *Alkohol* bei 18° und in der Siedhitze noch ungleich viel weniger, während *Aether* nur Spuren davon auflöst.

Das *saure Chininsalz* 1351,3 Theile kaltes und 20 Theile siedendes *Wasser*, 1270 Theile 99procentigen *Alkohol* bei + 19° und 834 Theile in der Siedhitze. Von *Aether* wird es weder kalt noch warm aufgelöst.

Das *neutrale Chinidinsalz* 2273 Theile kaltes (20°) und 91 Theile siedendes *Wasser*, kaum 3,5 Theile kalten 99procentigen *Alkohol* und in der Siedhitze noch ungleich viel weniger. Von *Aether* wird es dagegen weder kalt noch warm aufgelöst.

Das *saure Chinidinsalz* 1923 Theile kaltes (19°,5) und kaum 4 Theile siedendes *Wasser*, 2353 Theile kalten 99procentigen *Alkohol* und 1371 Theile in der Siedhitze, aber *Aether* löst es weder kalt noch warm.

Das *neutrale Cinchoninsalz* 10000 Theile kaltes (18°) und 204,5 Theile siedendes *Wasser*, 952,4 Theile kalten 99procentigen *Alkohol* und 198,5 Theile in der Siedhitze, während *Aether* kalt und warm nur Spuren davon auflöst.

Das *saure Cinchoninsalz* 909 Theile kaltes (16°) und 13 Theile siedendes *Wasser*, 6660 Theile kalten (17°) und 2000 Theile siedenden *Alkohol*, während kalter und heisser *Aether* nichts davon auflösen kann.

Das *neutrale Cinchonidinsalz* ist unlöslich in *Aether*, und die Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist nicht angegeben worden.

Das *saure Cinchonidinsalz* 961 Theile kaltes (20°) und kaum 4 Theile siedendes *Wasser*, 727,2 Theile kalten (19°) und 600 siedenden 99procentigen *Alkohol*, und wird von *Aether* weder kalt noch warm aufgelöst.

Chininum chloricum = $(C^{40}H^{48}N^2O^4 + H\ddot{E}l)^4 + 14H$ wird nach Tichborne (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 135) erhalten, wenn man 310 Theile chlorsauren Baryt in wenig heissem Wasser löst und diese Flüssigkeit mit einer ohne Säurezusatz gemachten Lösung von 60 Theilen schwefelsaurem Chinin in 360 Theilen Wasser von 90° vermischt, nach völliger Umsetzung die Flüssigkeit mit kohlenisaurem Baryt digerirt, bis auf der Oberfläche derselben ein dünnes öliges Häutchen erscheint, nun filtrirt und verdunsten lässt.

Das chlorsaure Chinin scheidet dann in pilzartigen, aus rein weissen und fadenförmigen Krystallen bestehenden Massen ab. Aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser scheidet sich das Salz in kleinen, die Flüssigkeit milchig machenden Tröpfchen ab, welche später erstarren. Von Alkohol wird es dagegen leicht aufgelöst, und schießt daraus das Salz leicht und mit demselben Wassergehalt an. Es schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen und

dann wird es zerstört, oft auch explosionsähnlich. Das Salz enthält 73,65 Procent Chinin.

Chinidinum (v. Heijningen's β Chinin). Nach einer brieflichen Mittheilung hat Prof. De Vrij bei seinen Versuchen das

Oxalsaure Chinidin auch auf die Löslichkeit in Wasser geprüft und gefunden, dass es sich bei $+ 16^\circ$ schon in 312,5 Theilen Wasser auflöst. Wenn es daher Stenhouse (Jahresber. für 1864 S. 73) in Wasser fast unlöslich fand, so ist dessen Angabe mit der von De Vrij zu berichtigen.

Chinoidinum. Ueber das *Chinoidin* sind von De Vrij (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie. 4 Ser. II, 33—40) mehrseitige sehr aufklärende Erfahrungen mitgetheilt worden, welche a) die *Reinigung* des käuflichen Chinoidins, b) den ungleichen *Gehalt* an β Chinin in demselben, c) die *Prüfung* des zuerst von Winckler aufgestellten reinen Chinoidins (amorphen Chinins), und d) die *Verbindung* des Chinoidins mit Chinovasäure betreffen, und wegen welcher ich hier in den folgenden 4 Sätzen referiren werde:

a. *Chinoidinum depuratum*. Da das Chinoidin des Handels wohl nur selten einmal die von Pharmacopoeen etc. mit Recht verlangten Attribute gehörig besitzt, so suchte De Vrij (am angef. Ort S. 33) eine Methode zu ermitteln, nach welcher dasselbe von nicht dazu gehörigen Beimischungen und Verfälschungen einfach, billig und vollständiger, als durch das empfohlene Auflösen in verdünnter Essigsäure und Wiederausfällen mit Ammoniakliquor zu erreichen seyn dürfte, befreit und dadurch vorschriftsmässig beschaffen gemacht werden könne, und indem er dabei von der schon von Pasteur (Jahresber. für 1853 S. 110) gemachten Erfahrung ausging, zufolge welcher Chinicin und Cinchonin selbst bei gewöhnlichen Temperaturen aus Ammoniaksalzen das Ammoniak auszutreiben und sich mit den Säuren derselben zu vereinigen vermögen, hat er auch in der Behandlung des nicht richtig beschaffenen Chinoidins mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak in Wasser eine vortreffliche Reinigungsmethode gefunden, weil sich ein richtig beschaffenes Chinoidin vollständig darin auflöst, die Chinabasen desselben mit der Oxalsäure also lösliche Salze bilden, und weil die Oxalsäure auch einen gewöhnlichen Gehalt an Kalk ausscheidet. Die Behandlung des Chinoidins mit der Lösung von oxalsaurem Ammoniak kann allerdings schon in der Kälte geschehen, indem man es pulverisirt mit derselben übergiesst und so lange oft wiederholt durcharbeitet, bis die Masse nicht mehr nach Ammoniak riecht, aber wegen der langen Dauer operirt man zweckmässiger in der Wärme auf folgende Weise:

Man übergiesst allemal 9 Theile des zu Pulver zerriebenen Chinoidins in einem eisernen Topfe (ist eine Porcellanschale nicht zweckmässiger?) mit der verdünnten Lösung von 2 Theilen oxalsaurem Ammoniak in Wasser und kocht damit so lange, bis sich aus der Flüssigkeit kein Ammoniak mehr entwickelt, indem man

von Zeit zu Zeit das wegduftende Wasser wieder ersetzt, damit die unlösliche, aus fremden Substanzen bestehende und sich harzig an die Seitenwände des Kochgefässes ansetzende Masse stets von der Flüssigkeit überdeckt bleibt und diese daraus alle dem wahren Chinoidin angehörigen Körper ausziehen kann. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem ungelösten fremden Rückstande abgeklärt, derselbe mit Wasser knetend nachgewaschen, die Lösung mit Wasser versetzt und damit so lange fortgefahren, als sich dadurch noch etwas ausscheidet, nun filtrirt und mit kaustischer Natronlauge ausgefällt. Das dadurch abgeschiedene Chinoidin wird mit der Flüssigkeit gelinde erwärmt, bis es darin zu einer klebrigen Masse zusammengeflossen ist, die Flüssigkeit davon abgegossen, mit Wasser knetend nachgewaschen und endlich in einer Wärme von + 100 bis 110° halb flüssig erhalten, bis es nach dem Erkalten hart und pulverisirbar geworden ist.

Offenbar kann das Chinoidin hierdurch von vielen fremden, theils in Wasser löslichen und theils sowohl darin, als auch in dem oxalsauren Ammoniak unlöslichen Beimischungen sehr schön befreit werden aber, wie es scheint, nicht von dem weiter unten erwähnten, gegenwärtig sehr häufigen, zu grossen und dadurch die Wirkungen des Chinoidins gewiss sehr beeinträchtigenden Gehalt an Cinchonin.

Um zu zeigen, wie verschiedene Fabriken das Chinoidin in einer für die medicinische Anwendung sehr beachtenswerthen Weise ungleich rein liefern, führt De Vrij an, dass dasselbe aus der Fabrik von Zimmer in Frankfurt nach seiner Reinigungsmethode nur 3,5, dagegen aus einer anderen Fabrik über 30 Proc. fremder Beimischungen herausgestellt habe, und fordert er daher, dass dasselbe immer und am besten nach seiner Methode gereinigt werde, wenn man es mit möglichst gleichem Erfolge als Arzneimittel anwenden wolle.

Bei dieser Gelegenheit glaube ich insbesondere daran erinnern zu sollen, dass das Chinoidin ein Gemisch betrifft, welches vom Anfang seines Auftretens an oft wiederholt ein anderes geworden und auch jetzt noch so wechselndes ist, um wohl nur nach vorgängiger Untersuchung für jede Probe einen einigermaassen gültigen Begriff darüber geben zu können, und dass absichtliche Verfälschungen ein noch viel bunteres Allerlei vorführen.

Für das Präparat, welches Sertürner 1829 unter dem Namen *Chinoidinum* als eine grosse Eroberung für die praktische Heilkunde proclamirte, gab derselbe in seinen „Annalen für das Universalsystem der Elemente. Bd. 3. Heft 2. S. 269“ eine seltsame Bereitungsweise an, die ich hier, da jene Zeitschrift selbst kaum bekannt geworden ist und ihr Inhalt über diesen Gegenstand meist nur eben so kurz als unsicher angedeutet wird, aus derselben wörtlich vorlegen will:

„20 Pfund gröblich zerstossene gelbe Chinarinde (worunter offenbar die schon damals von der Hannöverschen Pharmacopoe vorgeschriebene *China regia* verstanden werden muss W.) werden

mit gewöhnlichem Wasser zu einem dünnen Brei angemischt, und mit so viel Aetzkalilauge versetzt, dass die Flüssigkeit das Curcuma schwach braun färbt, dann eine Viertelstunde gelinde gekocht und sofort mit kaltem Wasser abgespült, um die anhängende mit Extractivstoff-Theilen geschwängerte Kalilauge zu entfernen. Diese Procedur wird, um die färbenden Theile möglichst zu entfernen, noch ein Mal wiederholt.“

„Die so mit Kalilauge erschöpfte Rinde wird hierauf mit 16 Theilen Wasser zum Kochen gebracht und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass die Flüssigkeit das Lakmus röthet, alsdann schnell gepresst und dieselbe Extraction mit Schwefelsäure noch 2 Mal wiederholt. Hierauf werden sämtliche Laugen gemischt und erwärmt so lange mit Kreide versetzt, als noch Aufbrausen erfolgt, worauf man, um ganz sicher zu gehen, noch eine gute Portion Kreide (ungefähr den 20 bis 30sten Theil der schon angewandten) zusetzt. Die Flüssigkeit wird so, wie sie ist und ohne die Kreide zu scheiden, noch warm mit frisch (aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Aetznatron) bereitetem Eisenoxydul (circa $\frac{1}{2}$ Unze des breiartigen Oxyduls auf 1 Pfund Chinarinde) versetzt, wodurch das Fluidum eine graue tintenartige Färbung erhält, und nun weder durch Absetzen noch durch Filtriren geklärt werden kann. Das Ganze wird daher kalt oder warm mit dem geschlagenen Eiweiss von 20 bis 40 Eiern versetzt und zum Sieden gebracht, wodurch die tintenartige Eisenverbindung mit dem geronnenen Eiweiss zu Boden fällt. Dass hier von keiner bloss mechanischen (netzartigen) Einwirkung des (alkalischen) Eiweisses die Rede ist, ergiebt sich daraus, dass die Klärung für sich nicht stattfindet, auch nicht durch wenig, sondern nur mit viel Eiweiss bewirkt werden kann. Denn wenn die Flüssigkeit nicht völlig klar erscheint und noch einen schwärzlichen Anstrich besitzt, so muss diese Behandlung erneuert werden. Hierauf wird durch Aetzkali präcipitirt und der Niederschlag ausgewaschen.“

„Dieser aus den verschiedenen Alkaloiden und Erden mit wenig färbenden Theilen bestehende Niederschlag wird noch feucht mit einer mit 5 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure so lange vorsichtig versetzt, bis die Auflösung und Zertheilung erfolgt, die Säure aber vorsticht. Ist dieses geschehen, so wird die durch Gyps etc. getrübe, syrupartige und schwach gefärbte Solution durch Kreide neutralisirt, und nach mehrstündiger Ruhe einige Male mit kleinen Portionen kaltem Wasser (und wiederholtem Reiben des geronnenen Salzes) behandelt, wodurch das sehr auflöslche schwefelsaure Chinoidin sich mit dem wenigen Wasser verbindet, und das mit Kreide, Gyps und schwefelsaurem Chinin und Cinchonin Verbundene, in kaltem Wasser schwer auflöslche zurückbleibt. Letztere Basen werden wie bekannt durch Kochen mit gesäuertem Wasser, abermaliger Sättigung mit Kreide und Krystallisation etc. gewonnen. Die erwähnte mit kaltem Wasser erhaltene Solution des schwefelsauren Chinoidins wird alsdann mit Aetzkali präcipitirt und der an freier Luft, nicht in der Wärme, getrocknete

Niederschlag in Alkohol aufgelöst, um noch erdige und färbende Theile zu trennen. Die Auflösung wird mit concentrirter Essigsäure neutralisirt und, mit einigen Pfunden Wasser versetzt, durch Destillation völlig von Alkohol befreit, der mit recht vielem Wasser verdünnte, durch Absetzen und Filtriren geklärte Rückstand aber durch Aetzkali präcipitirt, wodurch ein weisser Niederschlag erfolgt, der, wenn die Flüssigkeit nicht gehörig verdünnt, oder zu viel Hitze bei der ersten Behandlung mit schwefelsauren Salzen nicht vermieden worden war, nach Art der Harze eine grosse Neigung zum Zusammensintern (zu einem gelblichen Harze) zeigt, und welcher nun das unter dem Namen Chinoidinum einzuführende Arzneimittel repräsentirt.“

Sertürner betrachtete dieses Product als eine neu entdeckte, neben Chinin und Cinchonin in der *China regia* vorkommende, amorphe, zwar noch nicht ganz absolut, aber für den medicinischen Gebrauch völlig befriedigend reine Chinabase, welche in ihren Wirkungen gegen Wechselfieber höher stehe, wie Chinin und Chinarinde selbst, welche ferner stets sicher wirke und seltener Recidive aufkommen lasse, und welche auch nicht die dem Chinin und selbst der Chinarinde nachgesagten schädlichen Nebenwirkungen im Gefolge habe.

So viel mir bekannt, ist ein streng nach dieser, in allen Beziehungen offenbar sehr unpraktischen Vorschrift hergestelltes Präparat vielleicht Anfangs wohl nur stellenweise einmal medicinisch angewandt, aber niemals speciell chemisch auf seine Natur erforscht worden, sondern man hat nach einigen Versuchen damit, wie die Geschichte ausweist, sehr bald die schwarzbraune harzige und amorphe Masse, welche bekanntlich in Chininfabriken durch Ausfällen der Mutterlauge von schwefelsaurem Chinin und Cinchonin mit Ammoniakliquor oder kohlsaurem und gegenwärtig wohl allgemein mit ätzendem Natron als Nebenproduct erhalten wird, und welche sich damals in denselben wegen mangelnder Kenntniss irgend einer Verwendungsfähigkeit massenhaft angehäuft vorfand, mit dem Chinoidin von Sertürner als gleichwerthig betrachtet, die Wirksamkeit desselben bewährt gefunden und daher allgemein unter demselben Namen als ein eben so billiges wie schätzbare Fiebermittel in Gebrauch gezogen und auch bis jetzt erhalten, und in dieser Substitution dürfte auch wohl kein erheblicher Fehlgriff gemacht worden seyn, indem nach den Resultaten so überaus zahlreicher chemischer Bearbeitungen der Chinarinden und der darin gefundenen Bestandtheile die Annahme nicht ungerechtfertigt erscheint, dass nach Sertürner's Vorschrift ungefähr dasselbe Product erhalten werden müsse, nach derselben aber reiner, heller gefärbt und, insbesondere wegen der vorbereitenden Behandlung durch Kalilauge, mit grossem Verlust sowohl an dem Product selbst als auch an Chinin und Cinchonin.

Das auf die angeführte Weise in Fabriken erhaltene Nebenproduct ist demnach als das von Anfang an so gut wie allein nur therapeutisch angewandte und erprobte Präparat und daher allein

nur als das *officinelle Chinoidin* zu betrachten, und auf ein solches sind auch nur die Resultate über die Natur des Chinoidins zu beziehen, welche bei chemischen Erforschungen eines Chinoidin genannten Präparats erhalten und mitgetheilt worden sind: Winckler (Jahresb. für 1843 S. 299) kam bei seinen Untersuchungen ungefähr zu demselben Resultat, wie Sertürner, nur dass es ihm gelang, mit concentrirter Schwefelsäure das Färbende daraus zu entfernen und dasselbe fast farblos herzustellen, worauf er es *reines Chinoidin* und später (Jahresb. für 1847 S. 175), nachdem Liebig (Jahresb. für 1846 S. 100) die schwarzbraune Masse der Fabriken direct analysirt und dieselbe nach den erhaltenen Resultaten ihrer ganzen Quantität nach für Chinin in einer unkrystallisirbaren Modification erklärt hatte, auch *amorphes Chinin* nannte. Dieses Resultat sah nicht sehr wahrscheinlich aus, weil schon frühere Versuche auf eine sehr gemengte Beschaffenheit einer solchen Masse hatten schliessen lassen, indem z. B. schon Geiger, Henry & Delondre und Guibourt, so wie auch Winckler noch Reste von α Chinin und α Cinchonin, und die ersteren auch harzige Stoffe darin erkannt hatten, wie solches dann auch 1849 van Heyningen (Jahresb. für 1849 S. 143) viel gründlicher, wie alle seine Vorgänger, nachwies. Derselbe fand nämlich darin 50 bis 60 Procent von dem krystallisirbaren β Chinin (dem Chinidin von Henry & Delondre, Pasteur und De Vrij), 3 bis 4 Procent von dem natürlichen α Chinin, 6 bis 8 Procent des natürlichen α Cinchonins und 29 bis 41 Procent von einer das Krystallisiren jener 3 Chinabasen verhindernden farblosen *harzigen Substanz* mit mehr oder weniger von einem aus derselben durch den Sauerstoff der Luft entstandenen schwarzbraunen und die ganze Mischung färbenden *Oxydationsproducte*. Auch liegen noch anderseitige Andeutungen vor, nach denen sich diesen Körpern wahrscheinlich noch etwas β Cinchonin (das Chinidin von Winckler, Leers und Hesse — Jahresb. für 1865 S. 152 — oder das Cinchonidin von Pasteur) anschliesst, und aus den weiter unten im Artikel „Chinoidinum purum“ mitgetheilten Angaben von De Vrij will es selbst scheinen, wie wenn wir die von van Heyningen aufgestellte farblose, harzige Substanz in der That als eine wirklich amorphe und eigenthümliche Chinabase zu betrachten haben werden.

Ein nach den angeführten Verhältnissen mit diesen Bestandtheilen ausgestattetes und die davon abhängigen Eigenschaften ausweisendes Chinoidin kann aber wohl nur in der oben erwähnten Weise aus der *China regia* einigermaassen constant erzielt werden, welche auch etwa bis zum Jahr 1855 in Fabriken allgemein zur Bereitung von Chinin und Cinchonin verwandt worden ist, aber seitdem, wenigstens ausschliesslich, wohl nur noch in sehr wenigen Fabriken, wie z. B. in der Fabrik von Zimmer in Frankfurt, in Folge dessen es leicht erklärlich wird, wie das aus derselben herstammende Chinoidin bekanntlich wegen seiner Wirkungen sich allgemein als die vorzüglichste Sorte hat geltend machen können, und zeigt ein seit jener Zeit aus dem Handel bezogenes Chinoidin

die von van Heyningen aufgestellten Attribute mehr oder weniger nicht, so darf man demselben wohl nicht sogleich bei seiner Erforschung begangene Fehler vorwerfen, wie solches bereits geschehen (Jahresb. für 1849 S. 146 und für 1859 S. 121), sondern vielmehr muss davon die Ursache in anderen Verhältnissen gesucht werden, welche den, hauptsächlich wohl von dem grossen Gehalt an β Chinin abhängigen medicinischen Werth des Chinoidins in denselben entsprechenden Graden herabsetzen und selbst ganz illusorisch machen können, namentlich 1) dass man andere Chinarinden einzeln oder gemengt fabrikmässig auf Chinin und Cinchonin bearbeitet, welche zwar dieselben Bestandtheile, wie die *China regia*, enthalten können, aber jedenfalls nach anderen und selbst sehr wesentlich abweichenden relativen Verhältnissen; 2) dass man in den Fabriken verschiedenartige Abfälle bei der Gewinnung mit benutzt; 3) dass man vor der Fällung des Chinoidins nicht erst das bisher kaum beachtete schwefelsaure Cinchonin möglichst aus der Mutterlauge vom schwefelsauren Chinin auskrystallisiren lässt, um dasselbe durch das Chinoidin mit zu Gelde zu bringen, wodurch natürlich unverhältnissmässig mehr und selbst so viel α Cinchonin in das Präparat gelangt, wie z. B. Schwabe (Jahresb. für 1860 S. 148 und für 1862 S. 166) darin fand und 4) dass man, worüber in den vorhergehenden Jahresberichten vielfache Nachweisungen vorliegen, das Chinoidin betrügerischer Weise mit verschiedenen ganz fremden Stoffen versetzte oder verfälschte.

Diesemnach ist die oben angeführte Reinigungsmethode von De Vrij offenbar höchst zweckmässig und geeignet, die fremden Stoffe aus dem Chinoidin zu entfernen und damit auch in demselben den Gehalt an β Chinin zu concentriren; ob dieses aber auch mit dem zu grossen und die Wirkungen gewiss sehr beeinträchtigenden Gehalt an α Cinchonin der Fall ist, scheint mir noch nicht so ausgemacht, und dürfte dessen Entfernung wohl noch eine anderweitige Behandlung nöthig machen, um fehlerhafte oder verfälschte Proben des Chinoidins einigermaassen mit den Anforderungen an dasselbe in Uebereinstimmung zu bringen. — Aus den vorhin angeführten Verhältnissen wird es ferner leicht erklärlich, wie De Vrij (am angef. O. p. 35) in der letzteren Zeit den

b. *Gehalt an β Chinin* in dem Chinoidin des Handels oft so geringfügig oder so maskirt antreffen konnte, dass er es darin durch die in den Jahresberichten für 1857 S. 43, f. 1859 S. 122 und für 1860 S. 42 nach ihm angegebene einfache Reaction mit Jodwasserstoff oder Jodkalium nicht direct zu erkennen vermochte, und er daher anfangs vermuthete, man könne daraus vielleicht den grösseren Theil desselben nach dem Anschliessen des Chinins und Cinchonins zu einer lukrativeren Verwerthung auskrystallisiren gelassen und das erst alsdann ausgefällte Chinoidin in den Handel gebracht haben. Offenbar waren aber diese Chinoidin-Proben nur arm an β Chinin und dieses ausserdem durch nicht dazu gehörige Stoffe maskirt, denn als De Vrij dieselben mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak siedend ausgezogen, die filtrirte Lösung durch

Verdunsten concentrirter gemacht, dann eine concentrirte Lösung von Jodkalium dazu gesetzt und den dadurch entstandenen klebrigen Niederschlag durch tropfenweise hinzugefügten Alkohol möglichst ohne Ueberschuss wieder in Lösung gebracht hatte und nun die Flüssigkeit in ähnlicher Weise, wie man krystallinischen Weinstein aus Kalilösungen mit Weinsäure zur Ausscheidung bringt, mit einem Glasstabe rieb, bekam er aus allen solchen Proben das jodwasserstoffsäure β Chinin in Gestalt eines sandigen Pulvers ausgeschieden, wiewohl nicht immer sogleich, aber doch jedenfalls nach einigen Stunden.

c. *Chinoidinum purum* will ich das farblose Präparat nennen, welches Winckler (Jahresb. für 1847 S. 146) aus dem schwarzbraunen, aber sonst ganz richtig aus China regia gewonnenen Chinoidin mit concentrirter Schwefelsäure darzustellen gelehrt und dann, wie oben schon angeführt, *reines Chinoidin* und *amorphes Chinin* genannt hat. De Vrij (am angef. O. p. 36) hatte davon aus Winckler's Händen eine von demselben selbst bereitete Probe erhalten und dadurch Gelegenheit, die Genauigkeit einiger der Angaben sowohl von Winckler als auch von van Heijningen bis zu einem gewissen Grade zu constatiren. Die Probe war nämlich hell bernsteingelb, leicht zerreiblich, bei $+100^\circ$ schmelzbar, in Alkohol völlig und in Aether fast ganz löslich, gab nach dem Auflösen in Säuren mit Chlorwasser und Ammoniak die bekannte (Jahresb. für 1854 S. 3) Chinin-Reaction, zeigte in ihrer Lösung mit Alkohol ein nur sehr schwaches Rotationsvermögen nach Rechts, während α Chinin eine starke Rotation nach Links besitzt, und gab bei der vorhin in b speciell angeführten Behandlung mit oxalsauerm Ammoniak (worin sie sich bis auf eine sehr geringe Menge von einer braunen, harzigen Substanz auflöste) und schliesslich mit Jodkalium beim Rühren einen sandigen Niederschlag von jodwasserstoffsauerm β Chinin, und daraus zieht De Vrij nun den Schluss, dass das reine Chinoidin von Winckler eine Mischung betreffe von β Chinin, welches die erwähnte Färbung mit Chlorwasser und Ammoniak bedingt, und von einer neuen wirklich amorphen und amorphe Salze bildenden Chinabase, welche auch das Krystallisiren des damit gemengten β Chinins verhindert. Während also Winckler darin nicht das β Chinin bemerkte, hat van Heijningen die letztere amorphe Chinabase übersehen, worüber jedoch für beide wegen der Zeit, wo sie damit experimentirten, ein Vorwurf wohl nicht zu rechtfertigen sein würde. Als De Vrij dann die neue amorphe Chinabase daraus für eine genauere Untersuchung zu isoliren versuchte, wollte ihm eine völlige Trennung noch nicht glücken, und bleibt eine genauere Kenntniss derselben noch neuen Studien zu erforschen vorbehalten, gleichwie auch die Nachweisung, ob die von Mehreren und namentlich von van Heijningen in dem Chinoidin angenommene farblose, harzige Masse, wie wohl möglich, diese amorphe Chinabase betrifft oder nicht. Das Weitere über die neue amorphe Chinabase ist bereits S. 90 in diesem Jahresberichte referirt worden.

d. *Chinoidinum chinovicum*. Bei dem weiteren Verfolge seiner im Jahresberichte für 1864 S. 75 bereits mitgetheilten, sehr erfolgreichen Bestrebungen, der bis dahin ganz vernachlässigten Chinovasäure die ihr offenbar gebührende Anerkennung und Verwendung als Heilmittel zu verschaffen, ist De Vrij (am angef. O. S. 39) in Erwägung des Umstandes, dass sowohl von ihr als auch von dem Chinoidin in einigen Chinin-Fabriken grosse Massen unbenutzt lagern, aber auch, namentlich die erstere, noch reichlicher gewonnen werden könnten und daher sehr billige Nebenproducte betreffen, auf den Gedanken gekommen zu versuchen, ob man nicht durch Verbindung beider Körper ein noch zweckmässigeres Fiebermittel herstellen könne, als sie es schon für sich sind, zumal das Chinoidin wegen seiner Klebrigkeit manche Unbequemlichkeit bei der Dispensation herbeiführt, und hat derselbe auch dadurch seinen Zweck erreicht, dass er 9 Theile echtes Chinoidin des Handels durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von 2 Theilen Salmiak in Wasser auflöste und die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit mit einer kalten Lösung von chinovasaurer Kalkerde versetzte. Es entsteht dann ein voluminöser, flockiger Niederschlag, den man abtropfen lässt, auspresst, wiederholt mit Wasser auswäscht, zwischen Papier presst, in gelinder Wärme trocknet und zu Pulver zerreibt, welches nun sehr bequem sowohl in Pulvern als auch Pillen dispensirt werden kann, und welches die tonischen und fieberwidrigen Wirkungen der China in sich vereint besitzt. Die Chinovasäure dazu kann der Apotheker auch leicht selbst aus den Rückständen der Chinarinden sowohl von Decocten als auch von Extracten gewinnen, indem dieselben durch kaltes Behandeln mit verdünnter Kalkmilch und Filtriren eine sogleich anwendbare Lösung von chinovasaurom Kalk geben. Zum reinigenden Auflösen des Chinoidins hierzu darf selbstverständlich kein oxalsaures Ammoniak angewandt werden.

Es ist klar, dass das neue Präparat eine Mischung der Salze von Chinovasäure mit allen den Chinabasen, welche das Chinoidin einschliesst, nach den Verhältnissen ist, wie sie in dem letzteren vorkommen.

Bei dieser Gelegenheit hat De Vrij auch die Beschaffenheit und Löslichkeit von sowohl

Chinovasaurom α Chinin als auch von *chinovasaurom β Chinin* geprüft. Beide schlagen sich völlig amorph nieder, wenn man eine neutrale Lösung von einem chinovasaurom Alkali mit der Lösung von Salzen dieser beiden Chinabasen versetzt. Das chinovasaurom α Chinin ist so schwer löslich, dass eine kalte Lösung von dem gewöhnlichen schwefelsaurom Chinin in Wasser, welche bekanntlich nur wenig aufgelöst enthält, mit einem chinovasaurom Alkali noch einen reichlichen Niederschlag hervorbringt. (Vergl. den Artikel „Sitz der Chinabasen“ in der Pharmacognosie S. 82).

Berberinum. Das *Berberin* ist von Kletzinsky (Schweiz. Wochenschrift f. Pharmac. 1866 S. 86) mit unterchlorigsaurem Na-

nur erst eine Portion von dem danach dargestellten Pepsin an die „Academie impériale de Médecine“ nach Paris gesandt, und jedem Gelehrten, welcher Nachprüfungen damit machen will, eine Probe davon mitzutheilen versprochen.

Dieses nach seiner Methode bereitete Pepsin besitzt folgende Eigenschaften:

Es bildet ein fast farbloses und geschmackloses Pulver, giebt mit Wasser eine neutral reagirende Lösung, welche Milch bei $+40^{\circ}$ zum Gerinnen bringt, und weder durch Salpetersäure noch durch Kaliumeisencyanür und Quecksilberchlorid gefällt oder sichtbar verändert wird. Dagegen wird sie durch Bleizucker und noch mehr durch Bleiessig reichlich weiss gefällt, so wie sie auch mit Gerbsäure, Platinchlorid und Goldchlorid so gefärbte Niederschläge giebt, wie diese Reagentien selbst gefärbt sind.

Vertheilt man ferner 25 Grammen (= 400 Gran) eines feuchten Fibrins, welche bei $+100^{\circ}$ getrocknet 5,5 Grammen (= 88 Gran) trocknen Fibrins geben würden, in 50 Grammen (= 800 Gran) Wasser, dem so viel Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht (0,54 Grammen oder $8\frac{3}{4}$ Gran) zugesetzt worden ist, als 0,19 Grammen (= 3 Gran) wasserfreies kohlenstoffsaures Natron zur Sättigung gebrauchen, und bringt man in die Mischung 0,1 Gramm (16 Gran) des von Lemkes bereiteten und bei $+40$ bis 45° getrockneten Pepsins, so hat binnen 2 Stunden eine klare und vollständige Lösung des Fibrins stattgefunden, während unter denselben Umständen, aber ohne Zusatz von dem Pepsin, das Fibrin durch die blosse Salzsäure in Zeit von 6 Stunden keinerlei Veränderung erfuhr. Eben so ist 0,1 Gramm des Pepsins fähig, 25 Grammen coagulirtes Eiweiss in 12 Stunden zur Auflösung zu bringen.

Dieses Pepsin besitzt also in einer 6 Mal geringeren Quantität eine 38 Mal so grosse verdauende Kraft, wie das der französischen Commission, und daher zu bedauern, dass er uns nicht auch schon die Bereitung lehrt.

Die französische Commission hatte ferner angegeben, dass man durch Salpetersäure erfahren könne, ob die Lösung des Fibrins oder Albumins durch die dabei angewandte Säure oder durch das Pepsin erfolgt sey, indem sie nämlich in der mit Säure hervorgebrachten Lösung einen weissen Niederschlag hervorbringe, aber nicht in der mit Pepsin bewirkten Lösung. Dieser nach der französischen Commission bei der Prüfung des Pepsins nothwendig zu berücksichtigende Umstand wird nun aber durch Lemkes Beobachtungen sehr in Frage gestellt, theils schon dadurch, dass sich das Fibrin ohne das Pepsin durch dieselbe relative Menge von Salzsäure weder veränderte noch auflöste, theils aber auch dadurch, dass er in der mit Pepsin bewirkten Lösung mit Salpetersäure zwar einen reichlichen weissen Niederschlag bekam, der sich aber in hinzugefügtem Wasser wieder auflöste, dann durch mehr Salpetersäure wieder erschien und durch Wasser nochmals aufgelöst wurde. Eine verdünnte Lösung würde also mit wenig Salpetersäure keinen und eine concentrirte Lösung einen beliebig immer in Was-

ser wieder löslichen Niederschlag geben, woraus Lemkes gewiss richtig folgert, dass man mit Salpetersäure nicht sicher erfahren könne, ob die Lösung (Verdauung) des Fibrins oder Albumins durch Säure oder durch Pepsin bewirkt worden sey, und dass also diese Probe nothwendig einer Revision unterzogen werden müsse.

Santoninum. Das *Santonin* = $C^{30}H^{36}O^6$ absorbirt, wie Sestini (Bullet. de la Soc. chim. V, 202) gefunden hat, sehr leicht Chlorgas, wenn man es in Wasser suspendirt und dieses Gas hineinleitet, indem es sich dabei in eine weisse voluminöse Masse verwandelt dadurch, dass das Chlor daraus Wasserstoff wegnimmt und diesen in äquivalenter Menge ersetzt, und dass es also einerseits Salzsäure und andererseits verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte hervorbringt. Je nach der Art und Dauer der Einwirkung des Chlors war dieses chlorhaltige Product entweder

Trichlorsantonin = $C^{30}H^{30}Cl^3O^6$, welches aus Alkohol in durchsichtigen geschobenen Prismen krystallisirt, oder

Bichlorsantonin = $C^{30}H^{32}Cl^2O^6$, welches in kleinen zu milchweissen Warzen vereinigten Blättchen krystallisirt und welches 1847 schon von Heldt dargestellt worden war, oder

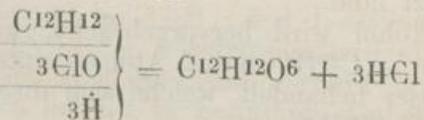
Monochlorsantonin = $C^{30}H^{34}ClO^6$, welches schwer rein und frei von noch unverändertem Santonin erhalten werden konnte.

Eine künstliche Bildung des Santonins ist bei der Zersetzung des Hyoscyamins bereits S. 271 mitgetheilt worden.

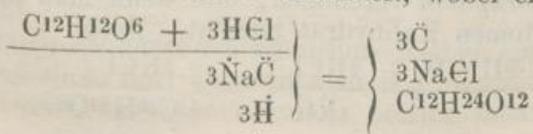
5. Alkohole.

a) *Sechsatomige Alkohole.* Nachdem es Carius (Jahresber. für 1865 S. 164) geglückt war, das erste Beispiel für einen 4 atomigen Alkohol (den Propylphycit) künstlich hervorzubringen, hat er jetzt (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVI, 323) auch einen sechsatomigen Alkohol hervorgebracht und diesen

Phenose genannt. Derselbe ist nach der Formel $C^{12}H^{24}O^{12}$ zusammengesetzt, also mit dem Traubenzucker polymerisch, und er wird erhalten, wenn man zunächst 1 Atom Benzin ($C^{12}H^{12}$) mit 3 Atomen Unterchlorigersäure ($1 = ClO$) und 3 Atomen Wasser zusammenbringt, wobei sie sich nach



direct in das in Blättchen krystallisirbare *Trichlorhydrin* = $C^{12}H^{12}O^6 + 3HCl$ verwandeln, und diesen Körper nun mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natron behandelt, wobei er sich nach

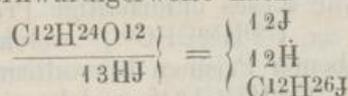


unter Entwicklung von Kohlensäuregas ganz einfach in Chlornatrium und in Phenose verwandelt.

Diese Phenose ist eine feste, amorphe, an der Luft zerfliessliche, schwach süß und hintennach scharf schmeckende Masse, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst. Beim Erhitzen bis zu $+ 100^\circ$ beginnt sie schon sich mit einem Geruch nach Caramel zu zersetzen und dann wird sie ganz zerstört.

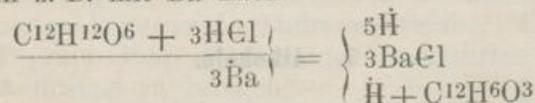
Dass diese Phenose ein 6atomiger Alkohol ist, folgt schon aus der Zusammensetzung einer daraus mit Bleioxyd hervorgebrachten Verbindung = $C^{12}H^{12}O^6 + 6Pb$, zu welcher also in der Phenose $6H$ gegen $6Pb$ ausgewechselt worden waren. Sie ist nicht gährungsfähig.

Mit Jodwasserstoff bildet diese Phenose unter Abscheidung von Wasser und Jod merkwürdigerweise nach



Capronyljodür = $C^{12}H^{26}J$, und aus allen diesen Thatsachen folgert Carius, dass nicht allein diese Phenose, sondern auch alle Zuckerarten sechsatomige Alkohole seyen, und dass diese offenbar mit den Fetten im chemischen Zusammenhang ständen.

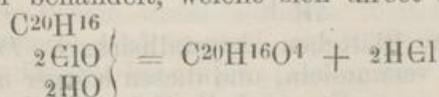
Wird das Trichlorhydrin dagegen sogleich in der Wärme mit Alkalien behandelt, so entsteht wenig oder keine Phenose, sondern statt derselben z. B. mit Ba nach



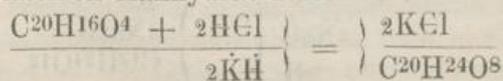
Benzensäure = $H + C^{12}H^6O^3$, welche sich um C^2H^4 weniger von der Benzoesäure unterscheidet und mit derselben also homolog ist.

b. *Vieratomige Alkohole.* Dem ersten Beispiel von vieratomigen Alkoholen, dem *Propylphycit* von Carius (Jahresber. für 1865 S. 164), hat bereits Neuhoff (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVI, 342) ein zweites Glied hinzugefügt, welches derselbe *Naphten-Alkohol* nennt und den er nach der Formel $C^{20}H^{24}O^8$ zusammengesetzt fand.

Dieser Alkohol wird hervorgebracht, wenn man zunächst 1 Atom Naphtalin = $C^{20}H^{16}$ mit 2 Atomen unterchloriger Säure und 2 Atomen Wasser behandelt, welche sich direct nach



zu *Naphtendichlorhydrin* vereinigen, und wenn man darauf diesen Körper mit 2 Atomen Kalihydrat zersetzt. Nach



entsteht dann daraus ganz einfach nur Chlorkalium und der vieratomige Naphten-Alkohol.

Dieser Alkohol krystallisirt in wohl ausgebildeten Prismen, wird an der Luft leicht braun, schmilzt leicht, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber kaum in Wasser, liefert mit Bleioxyd eine Verbindung = $C^{20}H^{16}O^4 + 4Pb$, bei deren Bildung also 4H gegen 4Pb ausgewechselt werden, und bei der Oxydation mit Salpetersäure eine *Naphtoxalsäure* = $C^{20}H^{16}O^{12}$.

Die Bereitungsweise und weiteren Eigenschaften sowohl dieser Benzensäure als auch der vorstehenden Phenose müssen in der Abhandlung nachgelesen werden.

Sollten nicht die Kohlehydrate von der Formel $C^6H^{10}O^5$ oder $C^{12}H^{20}O^{10}$ (Stärke, Dextrin, Rohrzucker etc.), oder die vielleicht auf künstlichem Wege in ähnlicher Art, wie Phenose, darstellbaren analogen Körper die noch fehlende Klasse von fünfatomigen Alkoholen betreffen?

c. *Dreiatomige Alkohole.* Besonders im Jahresberichte für 1856, S. 139. habe ich mitgetheilt, wie es Berthelot geglückt ist, aus dem Zellstoff, der Stärke, dem Dextrin, Arabin und den Zuckerarten bis zu 3 Atomen Wasser auszuschneiden und dieselben durch eben so viele Atome von Säuren, namentlich organischen, in der Art zu ersetzen, dass daraus dem essigsauren Aethoxyd völlig analoge Producte (Säure-Aether) hervorgehen, welche jenen Substanzen die Bedeutung von dreiatomigen Alkoholen zu vindiciren völlig geeignet waren.

Was diese Säure-Aether mit Essigsäure anbetrifft, so stellte sie Berthelot aus jenen Substanzen durch Erhitzen mit Essigsäurehydrat = $H + C^4H^6O^3$ dar, und zeigt nun Schützenberger (Journ. de Pharmacie et de Chemie 4 Ser. II, 376), dass damit wohl der Zweck erreicht werden kann, aber nur bei einem sehr zeitraubenden (40 bis 50 Stunden langen) Erhitzen und auch dadurch nur mit Erzielung einer verhältnissmässig geringen Menge von dem Säure-Aether, dass dagegen mit wasserfreier Essigsäure = $C^4H^6O^3$ der Process eben so leicht und rasch als mit völliger Verwandlung jener Substanzen in Essigsäure-Aether ausgeführt werden kann, und meist bedarf es dabei keiner stärkeren Erhitzung als die wasserfreie Essigsäure zum Sieden erfordert.

Ungefähr bei + 138 bis 140°, und höchstens bei + 160° fangen jene, gewöhnlich in der wasserfreien Essigsäure unlöslichen 3atomigen Alkohole an, von derselben corrodirt und aufgelöst zu werden, indem sie sich mit ihr in Essigsäure-Aether und in Essigsäurehydrat umsetzen, unter Entwicklung von so vieler Wärme, dass der einmal begonnene Process sich von selbst durch die ganze Masse hindurch fortsetzt und schon in einigen Minuten vollendet ist.

Alle die so entstehenden Essigsäure-Aether sind in dem Essigsäurehydrat löslich, aber je nach dem angewandten 3atomigen Alkohol in Wasser entweder ebenfalls löslich oder unlöslich. In

dem letzteren Falle braucht man nur die syrupdicke Lösung des Säure-Aethers in dem Essigsäurehydrat in Wasser zu zertheilen und den abgeschiedenen Aether mit Wasser auszuwaschen, um denselben rein zu erhalten. In dem ersteren Falle dagegen verdünnt man die syrupdicke Lösung mit Wasser, entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle und verdunstet im luftleeren Raume über Kalk, wobei dann der in Wasser lösliche Säure-Aether rein zurückbleibt.

Der *essigsäure Zellstoff* entsteht erst bei $+ 160^{\circ}$ und bildet im reinem Zustande eine weisse, feste und amorphe Masse, die sich weder in Wasser noch in Alkohol löst, und welche sich beim Erhitzen mit Kalilauge in essigsäures Kali und regenerirten Zellstoff umsetzt.

Von *essigsaurer Stärke* existiren zwei farblose und feste Producte, welche ungleich viel Wasseratome gegen Essigsäure-Atome ausgewechselt enthalten. Der *eine* Aether, welcher am meisten Essigsäure enthält, ist in Wasser löslich und schmeckt bitter, während der *andere* Aether in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol auflöst. Beide erzeugen mit Kalilauge sehr leicht essigsäures Kali und Dextrin.

Die Essigsäure-Aether von *Rohrzucker*, *Glucose*, *Lactose*, *Mannit* und *Dulcit* sind in Wasser löslich, fest oder doch sehr steif und von bitterem Geschmack.

Aehnliche Producte oder Säure-Aether hat Schützenberger ferner auch bei der Behandlung der sogenannten

Glucoside und verschiedenen Farbstoffe beim Erhitzen mit wasserfreier Essigsäure erhalten.

Durch Erhitzen aller dieser Säure-Aether mit kaustischem Ammoniak sollen stickstoffhaltige, den organischen Basen angehörige Verwandlungsproducte entstehen.

Analysen der bereits erhaltenen Producte und die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes stellt Schützenberger in Aussicht.

Gossypium. Während man wohl jede Art von sonst nur guter und reiner *Baumwolle* für die Bereitung von

Gossypium fulminans gleich zweckmässig hätte halten können, hat Dawson (Polytechn. Centralblatt 1866, S. 75) nun gefunden, dass man langfasrige Baumwolle dazu anwenden muss, wenn es sich um die sichere Herstellung einer in Aether völlig löslichen und damit ein gut haftendes Collodium gebenden *Schiesswolle* handelt, namentlich wenn das Collodium davon in der Photographie angewendet werden soll.

Die langfasrige Baumwolle scheint wohl die Samenhaare von *Gossypium arboreum* zu betreffen.

Collodium morphinatum wird nach Dr. Caminiti (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 132) erhalten, wenn man 1 Theil salzsaures Morphin in 30 Theilen Collodium elasticum auflöst.

Saccharum canneum. Bei seinen im Auftrage der Polizei-Behörde zu Dublin vorgenommenen Prüfungen der am meisten ge-

bräuchlichen Nahrungsstoffe nahm Cameron (Journ. de Ch. méd. 3 Ser. I, 413) auch die wohlbekannte in London etc. sehr viel benutzte

Moscovade (Cassonade, Rohrzucker, Thomaszucker, Sandzucker etc.) der Specereiläden vor, und wurde er dabei nicht wenig überrascht, als er unter einem Mikroscope darin Millionen von kleinen Insecten entdeckte, welche theils Scarabaeen und theils Acaroiden (Milben) waren, von denen darin die ersteren als Fleischfresser nur auf Kosten der letzteren zu leben und daher auf diese eine unaufhörliche Jagd zu machen scheinen.

Die *Scarabaeen* erscheinen in dem Zucker unter einer Loupe oder besser Mikroscope zunächst als röthlichen Staubkörnern ähnliche und sich bewegende Punkte, an denen man dann aber bei einer genaueren Betrachtung scharfe Kiefer, schuppige Köpfe mit 2 sich stets bewegenden und federbuschähnlichen Fühlhörnern, eine bronzefarbige Körperdecke und mit spitzen Krallen versehene Füße erkennt. Im Innern einiger Zuckerklumpen kann man auch die in eine raue Hülle eingeschlossenen Larven und Puppen dieser *Scarabaeen* auffinden.

Die *Acaroiden* treten unter einem Mikroskop so zahlreich hervor, dass der Zucker durch sie förmlich belebt erscheint, und sollen sie so hässliche Thierchen sein, wie man sie sich nur vorstellen könnte, und auf dem ersten Blick den Krätzmilben ähnlich aussehen, aber länger, rauhaariger und mit grösseren Krallen versehen sein. Sie haben Snervige, feste, von harten und glänzenden Schienen umgebene und in wahre gekrümmte, scharfe Dolche auslaufende Beine. Der Kopf besteht aus einem Apparate von gegen einander gerichteten Zangen, welche Röhren und zum Einfangen von Nahrungsstoffen bestimmt zu sein scheinen. Sie zeigen sich fast halberstart, wenigstens so unbeweglich, dass sie ihre Beine und Saugrüssel kaum ein wenig rühren, jedoch nicht immer, indem sie, wenn man sie unter einem Mikroskop betrachten will, auf der Glasplatte so rasch zu entfliehen suchen, dass man ihnen auf dieser Flucht kaum folgen kann, und besitzen sie ein so zähes Leben, dass sie zwischen 2 Glasplatten eingeschlossen erst nach 1 bis 2 Stunden sterben. Ihre Vermehrung scheint eben so, wie bei anderen *Acarus*-Arten, ohne besondere Befruchtung der Weibchen stattzufinden, die Mutter denselben also schon bei der Geburt diese Fähigkeit ertheilt zu haben. — Dr. Hassall soll schon 1863 bei der Prüfung von 72 Rohrzuckerproben 100,000 solcher Thierchen in 1 Pfunde des Zuckers oder 200 in 1 Gramm (= 16 Gran) beobachtet haben, während Cameron 84, 200, 536 und selbst 1000 Stück derselben in allemal 1 Gramm von 4 verschiedenen Zuckerproben dieser Art zählte.

Diese Zuckermilben sind so begierig nach Menschenfleisch, dass sie aus dem Zucker auf die Haut der Personen, welche mit demselben handeln oder ihn anwenden, übergehen und in derselben, wiewohl nur an den mit dem Zucker eine gewisse Zeit lang in Berührung gewesenen Körpertheilen, diejenige Art von Krätze hervor-

rufen, welche z. B. Handlungsdienern unter dem Namen *Zuckerkrätze* nicht unbekannt ist, und dürfte man daher auch wohl anzunehmen berechtigt sein, dass der Genuss des mit einer solchen Unzahl von lebenden und so lebenszähnen Zuckermilben gemengten Zuckers im Innern des Organismus nicht ohne nachtheilige Folgen für die Gesundheit sein kann.

Im gereinigten Rohrzucker kann man dagegen nur stellenweise einige Reste der Häutung, aber keine lebendige Zuckermilben auffinden, offenbar weil ihnen darin die so nöthige stickstoffhaltige Nahrung fehlt.

Zur Unterscheidung zwischen Rohrzucker und Traubenzucker (Glucose) scheint Nicklés (Buchn. N. Repert. XV, 359) in dem *zweifach Chlorkohlenstoff* = CCl_2 oder C^2Cl^4 ein sicheres Mittel gefunden zu haben.

Schliesst man nämlich den Rohrzucker mit diesem Chlorkohlenstoff in eine Röhre ein, und setzt man diese dann einige Stunden lang einer Temperatur von nahe $+100^\circ$ aus, so bedeckt sich der Zucker allmählig mit braunen Flecken, die sich dann immer weiter vergrössern und zuletzt zusammenfliessen, so dass die ganze Zuckermenge eine dunkle Färbung bekommt und zuletzt in eine theerartige Masse übergeht, aus welcher man durch Wasser dann Traubenzucker ausziehen kann.

Stellt man denselben Versuch mit Traubenzucker an, so bleibt dieser ganz unverändert, und Nicklés ist daher der Ansicht, dass der Chlorkohlenstoff mit dem Rohrzucker eine kleine Menge Salzsäure erzeuge, welche den Rohrzucker in bekannter Weise in Traubenzucker verwandele und einen Theil zu einem humusartigen Körper zersetze, indem schon Boullay gezeigt habe, wie leicht die Salzsäure den Rohrzucker schwärze, und indem die Schwärzung des Rohrzuckers nicht zum Vorschein komme, wenn man denselben mit etwas Magnesia vermische und dann mit dem Chlorkohlenstoff erhitze, und führt Nicklés dann noch die Resultate von mehreren Versuchen an, welche seine Ansicht völlig bestätigen.

Die Nichtschwärzung des Traubenzuckers (welcher bekanntlich auch durch Salzsäure zerstört und geschwärzt wird) erklärt Nicklés mit der Annahme, dass dazu die sich erzeugende Menge von Salzsäure zu gering, die Temperatur zu niedrig, und dass bei dem Versuch kein Wasser zugegen sei, der Traubenzucker überhaupt also weniger leicht durch Salzsäure zersetzt und geschwärzt werde, als der Rohrzucker.

Ebenso hat Nicklés gefunden, dass auch Bleisuperchlorid bei einer ähnlichen Anwendung den Rohrzucker schwärzt, unter welcher sich der Traubenzucker nicht dadurch färbt.

Saccharum grumosum. Die in den Jahresberichten für 1857 S. 146 und für 1858 S. 154) nach Böttger mitgetheilte Reaction des *Traubenzuckers* auf Bismuthum subnitricum zur Erkennung desselben, namentlich im diabetischen Harn, fällt nach Francqui & Van de Vyvere (Journ. de Pharm. d'Anvers XXI, 264) sicherer

und deutlicher aus, wenn man eine durch nicht flüchtige, organische Körper (Zucker, Dextrin, Weinsäure) bewirkte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in einem Ueberschuss von Kalilauge, anstatt jenes Wismuthpräparats, anwendet und demzufolge am zweckmässigsten eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit vieler Kalilauge versetzt, das Gemisch erwärmt und eine Lösung von Weinsäure tropfenweise zusetzt, bis sich das ausgeschiedene Wismuthoxyd gerade wieder aufgelöst hat, was schon viel früher erfolgt, als die überschüssige Kalilauge durch die Weinsäure gesättigt worden ist. Diese alkalische Flüssigkeit ist nun das Reagens auf Traubenzucker, und setzt man zu einer Lösung desselben, z. B. zu diabetischem Harn, einige Tropfen, so erfolgt beim Kochen der Mischung alsbald Reduction und Abscheidung von metallischem Wismuth in Gestalt eines schwarzen krystallinischen Pulvers an der Wand des Glases.

Von den Körpern, welche der Harn natürlich enthält und auch widernatürlich enthalten kann, kommen hier nur Albumin und Schwefelwasserstoff, als für dessen Prüfung mit diesem Reagens hinderlich, in Betracht, indem bei Gegenwart des ersteren sich die Mischung braun färbt und bei der des letzteren schwarzbraunes Schwefelwismuth gefällt wird; man entfernt sie deshalb vorher durch einfaches Erhitzen und Abfiltriren des dabei coagulirten Albumins.

Braun (Zeitschrift für analyt. Chemie IV, 187) hat ferner gefunden, dass sich eine Lösung von Traubenzucker, wenn man sie am besten mit Kalilauge oder Natronlauge, aber auch mit Barytwasser, Kalkwasser und selbst mit kohlsaurem Natron vermischt und erhitzt, citronengelb färbt, und dass diese Färbung, wenn man in die gelbe Flüssigkeit eine Lösung von *Pikrinsalpetersäure* eintröpfelt, in tief Blutroth übergeht, und dass also eine Lösung von 1 Theil *Pikrinsalpetersäure* in 250 Theilen Wasser, auf die sich daraus von selbst ergebende Weise angewandt, ein brauchbares Entdeckungsmittel für Traubenzucker ist. Will man also eine Flüssigkeit auf diesen Zucker prüfen, so versetzt man sie mit etwas Natronlauge, erhitzt sie damit auf $+ 90^{\circ}$, setzt einige Tropfen der *Pikrinsalpetersäure*-Lösung zu und erhitzt nun zum Kochen: war die Traubenzuckerlösung verdünnt, so tritt eine tiefrothe und, war sie concentrirter, eine tief blutrothe Färbung ein. Dieselbe Reaction zeigen auch Fruchtzucker und Milchzucker, aber nicht Rohrzucker und Mannit.

Braun empfiehlt diese Reaction zur Entdeckung des Traubenzuckers in dem Harn der an Diabetes mellitus Leidenden und bemerkt, dass er wiederholt mit einem solchen Harn die Reaction sehr schön erhalten habe.

Inzwischen mag diese Reaction für Traubenzucker immerhin ganz characteristisch sein, dass sie aber beim Harn nicht angewandt werden kann, hat gleich darauf Dr. Mankiewicz (Hager's Pharmaceut. Centralhalle VII, 137) gezeigt, indem Derselbe bei seinen Nachprüfungen gefunden hat, dass auch gesunder, Trau-

benzucker-freier Harn unter jenen Umständen dieselbe blutrothe Färbung hervorbringt, der Harn also einen Körper normal enthalten muss, welcher sie, gleichwie der Traubenzucker hervorbringt. Der Harnstoff des Harns bedingt sie nicht, aber welcher Bestandtheil desselben sie hervorbringt, will Mankiewicz weiter verfolgen. Braun (Pharmac. Centralhalle VII, 161) hat diese Angaben auch bereits schon als richtig anerkannt und gefunden, dass die Reaction weder von Harnstoff noch von Harnsäure bedingt werde, überlässt aber damit Mankiewicz die versprochene weitere Verfolgung mit dem Bemerkens, dass seine Reaction so höchst empfindlich sei, um die geringe Menge von Traubenzucker, welche jeder normale Harn enthalte, ausweisen zu können.

Mankiewicz (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 443) hat nun auch schon die Körper im Harn gefunden, welche sich unter Mitwirkung von Alkalien durch Pikrinsalpetersäure tief blutroth färben; sie sind nämlich *Kreatin* und *Kreatinin*, welche im Harn nach geringen und variirenden Quantitäten vorkommen.

Eine neue Unterscheidung des Traubenzuckers von Rohrzucker ist schon bei diesem letzteren angegeben worden.

Mel depuratum. Bei der seit 25 Jahren oft wiederholten Reinigung des Honigs hat Heugel (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 23) mehrere der bekanntlich sehr zahlreichen Vorschriften dazu angewandt, ist aber mit keiner derselben befriedigt worden, selbst nicht mit der von Rebling (Jahresb. für 1858 S. 156) mit Gerbsäure und Kalkwasser, oder nach Harb (Jahresb. für 1862 S. 174) mit Kreide, weil ein mit Gerbsäure gereinigter Honig beim Verordnen mit Eisenpräparaten immer eine tintenartig gefärbte Mischung hervorbringe, wenn man nicht so wenig von der Gerbsäure anwende, dass die Absonderung des Niederschlags erst durch langes Kochen bewirkt werden könne, was aber auch ohne die Gerbsäure bei Anwendung von vielem Wasser und anhaltendes Kochen eben so gut zu erzielen sei, so dass also durch die Gerbsäure nichts gewonnen werde, und seiner Ansicht nach ein Zusatz von Gerbsäure so lange für unerlaubt erklärt werden müsse, als man den Honig auch ohne dieselbe und mit nicht nachtheiligen Mitteln zu reinigen im Stande sei. Ausserdem hält er die von Rebling neben der Gerbsäure empfohlene Anwendung von Kalkwasser für unpractisch, weil man davon eine grosse Menge zur Sättigung der freien Säure des Honigs anwenden müsse und dadurch eine entspreckend grosse Menge von Flüssigkeit erhalte (man kann auch wohl noch hinzufügen, dass der Honig um so dunkler gefärbt erhalten wird, je länger man ihn kocht, ganz insbesondere stark gefärbt, wenn man einen Ueberschuss von Kalkwasser zugesetzt haben sollte, in welcher Beziehung sich also wohl Kreide etwas besser eignen würde.)

Dagegen glaubt nun Heugel in der Magnesia carbonica ein vortreffliches Klärungsmittel für den Honig gefunden zu haben, indem man ihr seiner Ansicht nach jene und anderweitige Vorwürfe nicht würde machen können, wenn damit in der folgenden Weise operirt wird:

Man löst 25 Pfund rohen Honig in 12 Pfund reinem Brunnenwasser, erhitzt zum Kochen, entfernt den entstehenden Schaum, rührt 10 Drachmen pulverförmige Magnesia carbonica hinein und setzt das Erhitzen noch etwas fort. In wenigen Minuten ist der Honig dann so vollkommen geklärt, dass er sich nun von den ausgeschiedenen flockigen Massen selbst durch ein dichtes Colatorium abcoliren und bis zur richtigen Consistenz völlig klar bleibend abdunsten lässt.

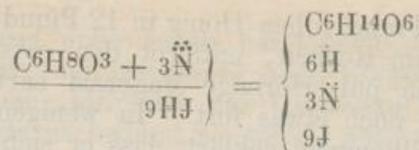
Gegen diesen Vorschlag dürfte sich vielleicht kein anderer Einwand machen lassen, als dass durch die Sättigung der, bekanntlich das Klären des Honigs so sehr erschwerenden Säuren (Milchsäure, Essigsäure etc.) mit Magnesia lösliche und daher in den Honig gelangende, purgirend wirkende Magnesia-Salze hervorgebracht würden. Bei einem guten Honig, wie er überhaupt in Apotheken nur als zulässig angesehen werden kann, dürfte der Gehalt an Säuren und mithin der ihrer Salze von Magnesia in dem Honig aber wohl kaum eine Bedeutung haben. — Sollte nicht Thonerdehydrat dieselbe Wirkung wie Magnesia carbonica besitzen, und jenen Verwurf dabei nicht im Gefolge haben? (Vergl. auch „Jahresbericht für 1860 S. 159“).

Diese Reinigungsweise ist übrigens bereits von Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 381) geprüft worden, und hat Derselbe gefunden, dass sie nichts zu wünschen übrig lasse, wenn man sie nur noch dadurch verbessern wolle, dass man allemal 25 Pfund Honig nicht in 12, sondern in 20 Pfund Wasser löst, und dass man nicht, wie Heugel, colirt, sondern durch Papier filtrirt.

Frederking hat ferner die Beobachtung gemacht, dass der Honig, wenn er bei dem Abdampfen ein specif. Gewicht von 1,45 erreicht hat, kein höheres specif. Gewicht mehr erlangt, wiewohl er bei einem weiteren Verdunsten doch noch $\frac{1}{5}$ seines Gewichts verliert, aber dabei auch bedeutend dunkler gefärbt wird (der Verlust dürfte jedoch wohl nur Wasser seyn, aber wegen der dunkleren offenbar durch Zersetzung des Zuckers bedingten Färbung dürfte es doch zweckmässig erscheinen, ein so weit gehendes Verdunsten nicht zu fordern).

Mannitum (Mannazucker) = $C_6H^{14}O_6$. In den Jahresberichten für 1849 S. 154, für 1850 S. 112 und für 1855 S. 124, ist angegeben worden, wie der Mannit mit Salpetersäure einen heftig explodirenden und daher sehr gefährlichen

Nitromannit (Knallmannit) = $C_6H^{14}O_3 + 3\ddot{N}$ hervorbringt, einfach dadurch, dass der Mannit $3H$ gegen $3\ddot{N}$ auswechselt. Mills hat nun, wie schon S. 242 im Allgemeinen bemerkt wurde, gezeigt, wie dieser Körper durch Jodwasserstoffsäure wieder zu dem ursprünglichen Mannit regenerirt werden kann. Erhitzt man den Nitromannit mit einer angemessenen Menge Jodwasserstoffsäure von 1,603 spec. Gewicht auf $+ 81^\circ$, so erhält man nach



unter Entwicklung von Stickoxydgas und unter Abscheidung von Wasser und von Jod den ursprünglichen Mannit = $C^6H^{14}O^6$ regenerirt. (Vergl. den Art. „Glycerinum“ in diesem Bericht).

Die Differenz in den Angaben der chemischen Lehrbücher wegen der Frage, ob *Mannazucker* die Fehling'sche alkalische Kupferlösung reducire oder nicht, hat Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XV, 268) veranlasst, reinen Mannazucker darzustellen und denselben sorgfältig auf jene Fähigkeit zu prüfen, und er ist dabei zu demselben Resultat gekommen, wie Ludwig (Jahresber. für 1855 S. 124), nämlich dass er diese Fähigkeit nicht besitzt, und dass, wenn er sie zeigt, die Annahme einer beigemengten, auf das Kupfer reducirend wirkenden Substanz, namentlich Traubenzucker, völlig gerechtfertigt erscheint.

Glycerinum. Die neuen Erscheinungen über das Glycerin betreffen nur folgende Derivate desselben:

a. *Glonoinum* s. *Nitroglycerinum.* Dieses interessante Mittel (Jahresber. für 1863 S. 156) hat bekanntlich die beachtenswerthe Eigenschaft, dass es beim Erwärmen und durch einen Schlag mit höchst zerstörenden Wirkungen explodirt, so gewaltsam, dass man es zum Zersprengen von Steinmassen etc. im Grossen zu bereiten angefangen hat, wegen dieser Gefährlichkeit bei der Aufbewahrung und Versendung jedoch auch auf leicht erklärliche Schwierigkeiten gestossen ist.

Nun aber hat Nobel nach einem Bericht in dem „Hamburger Gewerbeblatt 1866 Nr 21“ von Stinde die Entdeckung gemacht, dass das Glonoin, wenn man es mit Methyl-Alkohol vermischt, weder beim Erhitzen noch durch den Schlag explodirt, dasselbe in dieser Mischung also ohne Gefahr aufbewahrt und versandt werden kann, am zweckmässigsten in Flaschen von Blech fest eingeschlossen.

Wird dann eine solche Mischung oder Lösung in Methyl-Alkohol mit dem 2 bis 3fachen Volumen Wasser vermischt, so scheidet sich das Glonoin mit allen seinen früheren Eigenschaften begabt wieder aus, und es kann dann zu allen Zwecken mit gleichen Erfolgen angewendet werden.

Das für technische Zwecke bestimmte Glonoin wird gewöhnlich Nitroglycerin oder

Sprengöl genannt, und daher nennt Stinde die nicht explodirende Lösung desselben in Methyl-Alkohol

Anexplosives Nitroglycerin. Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 241) bemerkt dazu, dass das Glonoin in gewöhnlich käuflichem Methyl-Alkohol so schwer löslich sey, dass man denselben zu diesem Endzweck erst wiederholt über Kalk rectificiren müsse, um weniger davon für die Lösung nöthig zu haben. In Betracht,

dass der Methyl-Alkohol noch eine seltene Waare sey, rãth er ferner, dass man einmal absoluten Alkohol erproben möge, ob damit nicht derselbe Zweck erreicht werden könne, zumal das Glonoin sich darin viel leichter löse, was aber doch wohl nicht der Fall zu seyn scheint.

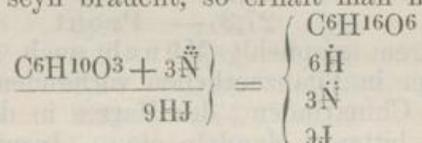
Kaum bedarf es noch erwähnt zu werden, dass man aus der Flüssigkeit, in welcher sich das Glonoin durch Wasser wieder ausgeschieden hat, den Methyl-Alkohol als auch Aethyl-Alkohol durch Destillation wieder gewinnen kann.

Aus Erkundigungen und weiteren eignen Nachforschungen über einen Fall, wo das Nitroglycerin sich zersetzt und schliesslich das Gefäss zersprengt hatte, zieht List (Polyt. Centralblatt 1866 S. 468) die folgenden beiden Schlüsse:

1. Das Nitroglycerin ist, gleichwie die Schiesswolle, einer freiwilligen Zersetzung unterworfen, die aber gefahrlos ist, wenn man dafür sorgt, dass das bei der Zersetzung sich entwickelnde Gas ungehindert weggehen kann. Beim ruhigen Stehen kann dieses durch losen Verschluss, bei Versendungen durch leicht anzubringende Sicherheits-Ventile geschehen. Weitere Untersuchungen müssen noch ergeben, ob die Zersetzung durch Vermeiden einer Erwärmung verhindert werden kann.

2. Das Nitroglycerin wird durch einen *allmählig* vermehrten Druck nicht zum Explodiren veranlasst, selbst wenn derselbe zu einer sehr grossen Kraft anwächst. Wird aber ein solcher Druck durch einen momentanen Stoss ausgeübt, so wird er ohnfelbar eine Explosion der ganzen Masse zur Folge haben.

Wie schon im Vorhergehenden (S. 242) im Allgemeinen angedeutet wurde, ist es Mills geglückt, das Nitroglycerin = $C^6H^{10}O^3$ + $3\ddot{N}$ ganz einfach durch Jodwasserstoffsäure zu dem ursprünglichen Glycerin wieder zu reduciren. Erwärmt man es nämlich mit einer angemessenen Menge von Jodwasserstoffsäure, deren spec. Gewicht nur 1,5 zu seyn braucht, so erhält man nach



unter Entwicklung von Stickoxydgas und unter Abscheidung von Wasser und von Jod das ursprüngliche Glycerin wieder. (Vergl. im Vorhergehenden den Artikel „Mannitum“).

b. *Pinguedines*. Ueber die *Fette* sind die folgenden neuen Erfahrungen mitgetheilt worden:

Quantitative Bestimmung der Fette, namentlich fetter Oele in Pflanzentheilen. Dieselbe ist bei vielen derselben von Münch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 8) auf die einfache Weise ausgeführt worden, dass er 5 Grammen von dem zu untersuchenden Pflanzentheile in eine 36 Centimeter lange und 18 Millimeter weite, unten zugeblasene Glasröhre brachte, dann 25 Grammen Aether darauf

goss, den Stand des Aethers aussen an der Röhre genau bezeichnete, dieselbe nun mit ihrem Inhalte gelinde erhitzte, verschloss und die Masse darin 6 bis 8 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln maceriren liess, den dabei etwa verflüchtigten Aether nach dem Erkalten genau bis zum früheren Stand ersetzte und nach dem Durchschütteln ruhig klären liess. Wägt man dann von der geklärten Lösung des Fetts in Aether z. B. 10 Grammen ab und lässt man den Aether davon auf einem tarirten Glasschälchen verdunsten, so kann die Menge des zurückbleibenden Fetts sehr leicht auf die angewandten 5 Grammen Substanz und dann auf Procente von derselben berechnet werden.

Auf diese Weise erhielt er aus den folgenden Pflanzenstoffen die beigesetzten Procente an Fett, verglichen mit denen anderer Chemiker:

Süssen Mandeln	55,4	—	Boullay	54,0
Bitteren Mandeln	52,0	—	Vogel	28,0
Weissen Mohnsamen	49,4	—	Berjot	46,0
Hanfsamen	35,5	—	„	28,0
Muskatnüssen	40,6	—	Schrader	32,0
Cacaokernen	47,4	—	Lampadius	46,0
Leinsamen	29,6	—	Berjot	34,0
Rübsamen	43,4	—	„	43,0
Senfsamen	31,8	—	Hofmann	24,0
Weissen Senfsamen	28,2	—	Robiquet	30,0
Crotonkernen	43,4	—	Brandes	17,0
Ricinuskernen	46,0	—	Geiger	46,1
Lorbeeren	31,8	—	Bonastre	21,0
Muskatblüthe	25,5			
Wallnusskernen	64,8	—	Berzelius	50,0
Haselnusskernen	59,4			
Mariendistelsamen	20,8	—	Bucholz	19,0
Baumwollsamem	18,4			
Eidottern	27,8	—	Prout	28,0

Dieses Verfahren empfiehlt Münch auch zur quantitativen Bestimmung anderer in Pflanzentheilen vorhandener Körper, z. B. der Chinabasen in Chinarinden, des Harzes in der Jalapenwurzel, des Amygdalins in bitteren Mandeln etc. — Inzwischen dürfte dabei beachtet werden müssen, dass der Aether auch andere Körper nicht auflöst, welche mit bestimmt werden sollen, wie z. B. Cinchonin etc., so dass also der Rückstand des Aethers, wenn dessen Bestimmung auch für die Fette ohne Weiteres immerhin genügen mag, doch in anderen Fällen noch genauer zu verfolgen seyn würde. — Aus der

Jalapenwurzel bekam Münch nach seinem einfachen Verfahren 12,8 Procent Rückstand, aus welchem kaltes Wasser 2,6 Proc. aufnahm, während Diehl (Jahresber. für 1865 S. 27) nur 1 Procent in Wasser löslicher Stoffe erhielt.

Veränderung der fetten Oele im Verkehr mit der Luft, aus der sie bekanntlich Sauerstoff aufnehmen, dabei an Gewicht zu-

nehmen, mehr oder weniger gefärbt, sauer, übelriechend und überhaupt, wie man zu sagen pflegt, *ranzig* werden. Ueber die dabei stattfindende Zunahme im Gewicht hat nun Cloez (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. II, 345) Versuche mit Sesamöl und mit Mohnöl angestellt und gefunden, dass sie sich je nach der Dauer der Berührung mit der Luft, besonders aber je nach der Farbe des Glases, durch welches man das Licht darauf mit influiren lässt oder ganz ausschliesst, sehr verschieden verhält. Er wog von beiden Oelen 6 Mal 10 Grammen auf tarirten flachen Glasschälchen, in deren jedes ein kleiner Glasstab zum öfteren Durchrühren eingelegt worden war, genau ab, stellte von beiden 1 Schälchen ganz ins Dunkle und die übrigen 5 der Reihe nach unter eine *farblose, rothe, gelbe, grüne* und *blaue* Glasglocke vom 16. July bis 12. December 1864, also 150 Tage lang, während welcher alle Oelportionen in bestimmten Zwischenräumen gewogen wurden.

Das *Sesamöl* hatte im Gewicht nach Procenten zugenommen unter der Glocke von

Tage:	farblosem Glas:	rothem Glas:	gelbem Glas:	grünem Glas:	blauem Glas:	im Dunklen:
10	1,26	0,09	0,12	0,05	0,80	0,00
20	2,58	0,27	0,41	0,23	2,45	0,01
30	3,17	0,48	1,03	0,76	3,32	0,02
40	3,26	0,82	1,84	1,39	3,76	0,03
60	2,98	1,78	3,19	2,69	3,88	0,07
80	2,72	2,84	3,88	3,54	3,70	0,13
100	2,61	3,38	4,17	4,01	3,57	0,18
120	2,73	3,76	4,42	4,38	3,60	0,24
150	3,00	4,41	4,74	4,85	3,99	0,35

Das *Mohnöl* hatte dagegen im Gewicht nach Procenten zugenommen unter der Glocke von

Tage:	farblosem Glas:	rothem Glas:	gelbem Glas:	grünem Glas:	blauem Glas:	im Dunklen:
10	2,08	0,04	0,06	0,02	0,74	0,00
20	4,59	0,11	0,32	0,08	3,65	0,03
30	5,21	1,24	2,68	1,16	5,49	0,05
40	5,20	3,22	4,71	3,07	6,13	0,08
60	4,61	5,98	6,67	6,09	5,87	0,18
80	4,12	6,59	6,68	7,01	5,58	0,72
100	4,11	6,72	6,84	7,29	5,60	2,04
120	4,42	6,98	7,08	7,54	5,80	3,77
150	4,98	7,26	7,33	7,86	6,18	6,38

Diese Resultate scheinen die folgenden Schlüsse im Allgemeinen recht wohl zu rechtfertigen:

Die trocknenden Oele absorbiren nicht allein rascher sondern auch viel mehr Sauerstoff, wie die schmierig bleibenden.

Die Aufnahme des Sauerstoffs erfolgt im Dunklen unverhältnissmäßig langsam und, was interessant ist, hinter rothem, gelbem, grünem und blauem Glase anfangs zwar langsamer, als hinter farblosem Glas, aber nach einer gewissen Zeit um so viel rascher,

dass die Gewichtszunahme hinter dem farblosem Glase selbst auffallend übertroffen wird.

Die Wirkung des Sauerstoffs erscheint nicht bloss darin zu bestehen, dass er zur Bildung von Oxydationsproducten verbraucht und in Gestalt derselben zurückgehalten wird, sondern auch darin, dass er die Bildung flüchtiger Körper, als Wasser, Kohlensäure etc., veranlasst und in Gestalt dieser theilweise wieder austritt, indem z. B. das Sesamöl im Gewicht bis zu 40 Tagen allmählig zu- dann wieder ab- und erst nach 100 Tagen von Neuem zunahm.

Einige andere Versuche mit einem trocknenden Oel bestätigen ferner die längst bekannte und practisch angewandte Thatsache, dass die das Trocknen begründende Veränderung des Oels nach einem grösseren Erhitzen desselben in Folge der dadurch bereits eingeleiteten Absorption von Sauerstoff viel rascher vor sich geht und fortschreitet, und dass diese Beschleunigung des Trocknens auch durch Vermischen des nicht erhitzten Oels mit einer Portion desselben, aber angemessen erhitzten Oel bewirkt werden kann, worin das sogenannte Firniss-Kochen und das Versetzen des Firnisses oder auch des noch nicht erhitzten Oels mit dem wohlbekannten Siccativ seine Erklärung findet.

Durch länger fortgesetzte Versuche hat ferner Groves (Pharmac. Journ. and Transact. VI, 156 und 249) sowohl die schon früher gemachte Angabe, dass eine Digestion der Fette mit angemessenen Mengen von Benzoe oder von frischen Pappelknospen das Ranzigwerden derselben in beachtenswerther Weise verlangsame, bestätigt gefunden, als auch dieselbe zu erklären gesucht, und er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass es die ätherischen Oele in jenen Substanzen sind, welche durch ihre Wirkung auf die Proteinstoffe in den Fetten den schon von Pelouze (Jahresber. für 1865 S. 134) nachgewiesenen, das Ranzigwerden der Fette ausserordentlich befördernden Einfluss der Proteinstoffe vernichten und nur dadurch die Aufnahme von Sauerstoff verzögern oder, richtiger gesagt, auf den natürlichen Fähigkeitsgrad von *reinen* Fetten reduciren.

Zu dieser wahrscheinlich richtigen Erklärung ist Groves dadurch gelangt, dass er Fett auch mit anderen ätherischen Oelen (nämlich von Fenchel, bitteren Mandeln, Bergamotten, Zimmetcassie, Terpenthin, Lavandel, Orangenblüthen, Citronen, Rosen, Rosmarin, Kümmel, Muskatnuss, Sadebaum, Nelkenpfeffer, römischem Kümmel, Nelken, Sassafrasholz) so wie auch mit Kreosot und Perubalsam angemessen vermischte, dann sowohl mit dem dadurch aromatisirten als auch mit dem nicht dadurch aromatisirten Fette die rothe Quecksilberoxyd-Salbe unter gleichen Verhältnissen bereitete und aufbewahrte, und dass dann das bekannte, mit dem Eintritt des Ranzigwerdens des Fetts beginnende Verfärben der Salbe erst viel später anfang, wenn das Fett mit jenen Oelen versetzt worden war. Für diese Versuche vermischte er 1 Unze Fett mit 4 Tropfen von den Oelen, und am wirksamsten zeigten sich Kreosot, Perubalsam und die Oele von Nelken, Nelkenpfeffer und von

Sassafrasholz, und in Folge dieser Resultate hält es Groves auch für eben so zeitgemäss als zweckmässig, dass ein solcher Zusatz bei Salben, wo ein leichtes Ranzigwerden derselben sehr unangenehm wird, von Aerzten und Pharmacopoeen gestattet werde, zumal wenn man dazu ein solches harmloses Oel auswähle, wie es das Oel aus dem bekannten Nelkenpfeffer ist, welches er dazu am geeignetsten hält.

Bei diesen Versuchen hat Groves auch die Erfahrung gemacht, dass ein Fett um so eher beginnt ranzig zu werden, in je höherer Temperatur man dasselbe aus seinen Zellen ausschmilzt, und rath er daher, bei diesen Ausschmelzen niemals eine grössere Hitze anzuwenden, als sie ein Wasserbad gibt.

Fette geruchlos und haltbar zu machen. Dieses wird nach Hirzel (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1866 S. 367) erreicht, wenn man z. B. 14 Pfund Fett mit 2 Loth Kochsalz und 1 Loth Alaun versetzt und dann erhitzt, bis sich auf der Oberfläche ein Schaum von geronnenem Eiweiss etc. erzeugt, den man abnimmt. Das klare geschmolzene Fett lässt man darauf erkalten, wäscht es wiederholt knetend mit Wasser aus, bis dieses kein Salz daraus mehr aufnimmt, erhält es nun so lange geschmolzen, bis alles Wasser davon abgedunstet worden ist, und lässt endlich erkalten und erstarren.

Eine auf diese Weise behandelte Mischung von 2 Theilen Schweineschmalz und 1 Theil Rindsfett soll sich vortrefflich zu Pomaden eignen.

Verseifung. Bei einer Untersuchung über das Verhalten der Fette mit kaustischen Alkalien bei Gegenwart von Alkohol hat Bjorklund (Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 448) gefunden, dass wenn man frische oder ranzige *Kuhbutter* mit blossen Alkohol der Destillation unterwirft, der Weingeist unverändert davon abdestillirt, dass derselbe aber, wenn die Destillation mit einem Zusatz von kaustischem Kali oder Natron geschieht, der übergehende Weingeist eine nicht unbedeutende Menge von Buttersäure-Aether mit überführt, was in so fern unerwartet erscheint, als sonst solche Säure-Aether durch Alkalien in bekannter Weise zersetzt werden, woraus es sich auch erklärt, dass Bjorklund bei der Destillation der Salze von Essigsäure, Valeriansäure und Buttersäure mit fixen Alkalien sowohl mit Alkohol allein als auch mit einem Zusatz von überschüssigem Alkali nur reinen Alkohol übergegangen bekam, und dass er auch dasselbe Resultat erhielt, als er die Lipyloxyd-Verbindungen von Essigsäure und Valeriansäure mit Alkohol, allein oder mit einem Zusatz von Alkali, der Destillation unterwarf, in welcher letzteren Beziehung, d. h. mit einem Zusatz von Alkali, also das in der Butter vorkommende Butyrin eine interessante Ausnahme macht (die Ursache scheint wohl in einer besonders grossen Verwandtschaft der Buttersäure zum Aethyloxyd zu liegen).

Elainsäure = $\dot{H} + C^{36}H^{66}O^3$. Das Verhalten der Elainsäure gegen Brom und andere Agentien ist unter Mitwirkung des Prof. Bayer von Overbeck (Annal. der Chemie und Pharmac. CXL, 39) mit sehr interessanten Resultaten studirt worden.

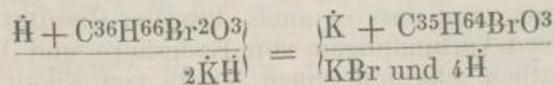
In der ersten Beziehung ist Overbeck zu anderen Resultaten gekommen, wie Burg (Jahresb. für 1864 S. 205). Setzt man nämlich Brom in kleinen Portionen nach einander zu gut abgekühlt erhaltener Elainsäure, so löst es sich rasch und ohne Entwicklung von Bromwasserstoffsäure auf, bis 2 Aequivalente Brom zu 1 Atom Elainsäure gekommen sind, und dann hat man

Bibromelainsäure = $\dot{H} + C^{36}H^{66}Br^2O^3$, in Folge welcher Zusammensetzung sich also beide Körper direct und ohne Ausscheidung von Bromwasserstoff, dessen Auftreten dabei Burg beobachtet haben wollte, mit einander vereinigt haben. Ist Brom in Ueberschuss hinzugekommen, so hat die ölige Bibromelainsäure eine braune Farbe, und man befreit sie davon dadurch, dass man sie mit Kalilauge versetzt, bis gerade sowohl das überschüssige Brom als auch die neue Säure an Kali gebunden ist, löst die weisse Seifenmasse in Alkohol und versetzt die filtrirte Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss. Die Säure scheidet sich dann als ein schweres Oel ab, welches mit Wasser gewaschen und durch Erhitzen von einem dabei secundär gebildeten Aether befreit wird.

Sie ist dann ein gelbliches, syrupdickes, in Wasser untersinkendes und darin unlösliches Liquidum, was sich aber leicht in Alkohol und Aether löst und bei $+100^\circ$ kaum verändert, aber darüber hinaus braun gefärbt und bei $+200^\circ$ zerstört wird. An der Luft verändert sie sich nicht, an welcher bekanntlich die Elainsäure so leicht oxydirt wird. Mit Basen bildet sie gummiartige und zu einer Analyse untaugliche Salze. Sie riecht angenehm fruchtartig, welcher Geruch aber wohl von noch anhängendem Aether herrührt.

Unter Umständen scheint die Elainsäure aber auch Substitutionsproducte mit Entwicklung von Bromwasserstoff zu erzeugen, und so erhielt Overbeck einmal einen krystallisirbaren Körper = $\dot{H} + C^{36}H^{64}Br^2O^3$, der aber ebenfalls von dem von Burg erhaltenen Product verschieden war, welches inzwischen wohl eine Mischung von diesem Körper und der Bibromelainsäure gewesen sein könnte.

Löst man diese Bibromelainsäure in Alkohol und versetzt man diese Lösung für jedes Atom derselben mit 2 Atomen Kalihydrat, so verwandelt sie sich damit nach



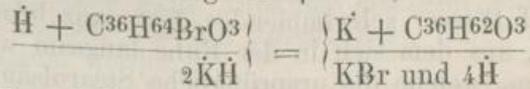
unter Ausscheidung von Bromkalium in eine Lösung von monobromelainsäurem Kali, woraus Salzsäure die

Monobromelainsäure = $\dot{H} + C^{36}H^{64}BrO^3$ abscheidet, welche als ein Substitutionsproduct, d. h. als eine Elainsäure auftritt, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Brom ausgewech-

selt worden ist. Wegen ihrer leichten Bildung darf auch bei der zur Reinigung der Bibromelainsäure angegebenen Behandlung mit Kalilauge kein Ueberschuss von dieser angewandt werden.

Mit Wasser gewaschen und entwässert ist diese Säure ein hellgelbes, dünnflüssiges, öliges und in Wasser untersinkendes Liquidum, das sich in Wasser nicht auflöst, aber leicht in Alkohol und Aether. Sie riecht ebenfalls angenehm fruchtartig.

Erhitzt man eine Lösung dieser Monobromelainsäure in Alkohol mit wenigstens 2 Atomen Kalihydrat in einer verschlossenen Flasche 6 bis 8 Stunden lang bei $+ 100^\circ$, so scheidet sich nach



noch einmal Bromkalium ab, und die davon befreite Flüssigkeit enthält dann das Kalisalz von einer neuen bromfreien Säure, welche Overbeck

Stearolsäure nennt, zusammengesetzt nach der Formel $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3$, und welche dann durch Salzsäure daraus abgetrennt werden kann. Man wäscht sie nun mit Wasser, löst sie in heissem Alkohol und lässt sie aus der filtrirten Lösung krystallisiren.

Diese Säure bildet ziemlich starke und bis 1 Zoll lange, weisse und seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei $+ 48^\circ$, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, aber leicht in heissem Alkohol und in Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen bis zu $+ 260^\circ$ lässt sie sich grösstentheils unverändert destilliren.

Mit Kali- und Natronlauge bildet sie einen sogenannten Seifenleim, wodurch die beiden *Alkalisalze* nur schwer zu krystallisiren sind, aber aus einer Lösung der Säure in heissem Ammoniakliquor scheidet sich das *Ammoniaksalz* in perlmutterglänzenden Schuppen und beim langsamen Verdunsten in grossen rhombischen Tafeln ab. Aus der Lösung dieses Ammoniaksalzes schlagen Chlorbarium und essigsaurer Kalk das *Barytsalz* = $\text{Ba} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3$ und das *Kalksalz* = $\text{Ca} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3 + \text{H}$ nieder, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol lösen und daraus in Prismen krystallisiren. Das *Silbersalz* = $\text{Ag} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3$ ist der körnige, weisse Niederschlag, welchen salpetersaures Silber mit der Lösung der Stearolsäure in Alkohol hervorbringt.

Wiewohl diese Stearolsäure durch Entziehung von Wasserstoff aus der Elainsäure entstanden ist, so kam sie durch nascirenden Wasserstoff eben so wenig wieder in Elainsäure zurückgebracht werden, wie sich diese Elainsäure = $\text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{O}_3$ durch nascirenden Wasserstoff in Stearinsäure = $\text{C}^{36}\text{H}^{70}\text{O}_3$ verwandeln lässt.

Overbeck hat ferner das Verhalten von Brom auch auf diese Stearolsäure und die Monobromelainsäure weiter verfolgt.

Aus der *Stearolsäure* hat er dabei durch Brom erhalten:

a) *Bibromstearolsäure* = $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{Br}_2\text{O}_3$, welche ebenfalls direct daraus durch Aufnahme von 2 Aeq. Brom mit Wärmeentwicklung entsteht, ohne Bildung von Bromwasserstoff. Durch

Auswaschen, Auflösen in Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure erhält man dann diese Säure rein. Sie ist ein farbloses, dickflüssiges, in Wasser untersinkendes öliges Liquidum, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether.

Die Bibromstearolsäure wird, wenn man sie in Alkohol löst und die Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat versetzt, in der Kälte nicht verändert, und aus einer concentrirten Mischung scheidet sich nur bibromstearolsaures Kali, aber kein Bromkalium ab. Erhitzt man aber die Mischung 10 Stunden lang auf $+ 160^{\circ}$, so scheidet sich Bromkalium aus, und Salzsäure fällt dann aus der Flüssigkeit ein gelbes, auf Wasser schwimmendes, fast ganz bromfreies, öliges Liquidum aus, aus dem sich in der Ruhe langsam weisse Krystallkörner absetzen, welche die ursprüngliche Stearolsäure sind, während das davon abgeessene ölige Liquidum eine durch Entziehung von Wasserstoff aus der Stearolsäure entstandene Säure zu seyn scheint, was nichts weiter verfolgt wurde.

b) *Tetrabromelainsäure* = $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{Br}^4\text{O}^3$ entsteht, wenn man die Stearolsäure wenigstens mit 4 Aequivalenten Brom versetzt und die Vereinigung unter dem Einfluss vom Sonnenlicht vor sich gehen lässt. Es hat sich dann eine feste Masse erzeugt, von der man einen etwaigen Ueberschuss an Brom abdunsten lässt, um sie dann in Kalilauge zu lösen und durch Salzsäure wieder auszufällen. Aus einer Lösung in heissem Alkohol schießt sie in grossen weissen und glänzenden Blättern an, die beim Zerreiben weich und schmierig werden, bei $+ 70^{\circ}$ schmelzen und dann nur langsam wieder erstarren.

Das Verhalten der Tetrabromelainsäure gegen Kalihydrat in alkoholischer Lösung konnte Overbeck noch nicht gründlich aufklären, aber es entsteht dabei keine regenerirte Stearolsäure, sondern nur eine flüssige an Wasserstoff ärmere Fettsäure, die nicht genauer untersucht worden ist.

Aus der *Monobromelainsäure* bekam Overbeck dagegen mit 2 Aequivalenten Brom die

Tribrom-elainsäure oder, wie er diese Säure nennt, das *Bibromid* der *Monobromelainsäure* = $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{Br}^3\text{O}^3$. Die Vereinigung mit dem Brom erfolgt leicht und ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. In ähnlicher Weise, wie die Monobromelainsäure, gereinigt ist die neue Säure ein helles, dickflüssiges, in Alkohol und Aether leichtlösliches Liquidum.

Wird diese Säure in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt, so scheidet sich schon in der Kälte sehr bald Bromkalium ab, worauf die Flüssigkeit wahrscheinlich

a) *Bibromstearolsäure* = $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{64}\text{Br}^2\text{O}^3$ enthält. Aber bald darauf scheidet sich wieder mehr Bromkalium ab, nun enthält die Flüssigkeit

b) *Monobromstearolsäure* = $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{Br}\text{O}^3$ und, wird die Flüssigkeit dann wenigstens 8 Stunden lang auf $+ 170^{\circ}$ erhitzt,

so enthält die Flüssigkeit unter neuer Abscheidung von Bromkalium die bromfreie

c) *Stearolsäure* = $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}^3$. Für die beiden ersten Säuren war also allemal der Reihe 1 Atom Bromwasserstoff durch das Kali in Bromkalium und Wasser verwandelt, für die letztere aber nur 1 Aequivalent Brom weggenommen worden, wiewohl diese einfache Wegnahme von Brom auch schon bei der ersten Säure stattgefunden haben kann, in welchem Falle die Bibromstearolsäure = $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{Br}^2\text{O}^3$, die Monobromstearolsäure = $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{61}\text{BrO}^3$ seyn würde, und diese letzte Annahme erscheint wahrscheinlicher. Alle 3 Säuren können aus den Flüssigkeiten durch Salzsäure abgeschieden erhalten werden.

Dann hat Overbeck das Verhalten der Stearolsäure mit rother rauchender Salpetersäure studirt und gefunden, dass wenn man diese tropfenweise zu der Fettsäure setzt, jedesmal eine heftige Reaction mit Selbsterhitzung und Entwicklung rother Dämpfe erfolgt, dass nach vollendeter Reaction eine grünliche Flüssigkeit erhalten wird, aus welcher sich eine körnige Masse absetzt, und dass dabei überhaupt 3 neue Körper aus der Stearolsäure gebildet worden sind:

a) *Stearoxylsäure* = $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}^3$ zu 15 bis 20 Procent von der Stearolsäure. Um diese Säure zu erhalten, wird die entstandene halb feste Masse mit warmem Wasser gewaschen, welches daraus die folgende zweite Säure auszieht, und darauf in heissem Alkohol gelöst, woraus dann beim Erkalten die Stearoxylsäure anschießt. Dieselbe bildet etwas gelbgefärbte, glänzende, bei Vergrößerung als rhombische Tafeln erscheinende Blätter. Schmilzt bei $+ 86^\circ$, verändert sich bei $+ 200^\circ$ nur erst wenig, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Die Salze dieser Säure von *Baryt* = $\text{Ba} + 2(\text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}^3) + 2\text{H}$ und *Silberoxyd* = $\text{Ag} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}^3$ sind von Overbeck dargestellt und beschrieben worden.

b) *Azelsäure* = $\text{H}^2 + \text{C}^{18}\text{H}^{28}\text{O}^6$ ist dieselbe Säure, welche Arppe und Grote (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXIV, 86 und CXXX, 207) bei der Oxydation des Ricinusöls erhalten und beschrieben haben. Dieselbe ist durch die Salpetersäure nur erst in geringer Menge gebildet in dem Wasser enthalten, womit man das ganze Oxydationsproduct gewaschen hatte. Aber aus der Mutterlauge, aus welcher sich die Stearoxylsäure abgesetzt hat, scheidet sich langsam nachher als Hauptproduct der Oxydation der Stearolsäure mit Salpetersäure ein dunkelgelbes Oel ab, welches durch Destillation mit Wasser farblos erhalten werden kann, und welches Overbeck als den

c) *Aldehyd der Azelsäure* betrachtet, weil er es nach der Formel $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^6$ zusammengesetzt fand und es sich leicht in Azelsäure verwandeln lässt. Dieser Aldehyd ist dünnflüssig, riecht eigenthümlich ätherisch, schwimmt auf Wasser, löst sich nicht darin, aber leicht in Alkohol und Aether, verbindet sich nicht mit

Alkalien und wird durch rauchende Salpetersäure nicht weiter verändert. Dagegen löst es Brom leicht auf und verwandelt sich damit langsam in Bromwasserstoff und in die

Azelsäure, welche theils in Nadeln und theils in Tafeln krystallisirt, sich wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether auflöst. Sie schmilzt bei $+ 105^{\circ}$, erstarrt dann beim Erkalten blättrig-krystallinisch, schmeckt und reagirt sauer.

Durch Behandeln der Bibrom- und Monobromelainsäure mit Silberoxyd und Wasser bekam Overbeck eine harte Masse und fand er darin 2 andere Säuren gebildet, nämlich

a) *Oxyelainsäure* = $\dot{H} + C^{36}H^{66}O^5$, welche erhalten wird, wenn man jene harte Masse mit Wasser auskocht und die erhaltene Lösung mit Salzsäure zersetzt, wobei sie sich abscheidet. Löst man nun in Aether und lässt man die filtrirte Lösung verdunsten, so bleibt sie als ein goldgelbes, dickflüssiges Oel zurück, welches langsam weisse Körner absetzt. Sie ist dieselbe Säure, welche schon von Burg (Jahresber. für 1864 S. 205) dargestellt worden ist. Und

b) *Isodioxystearinsäure* = $\dot{H} + C^{36}H^{70}O^7$, welche also so zusammengesetzt ist, dass man sie als eine Verbindung von Stearinsäure mit 4 Atomen Sauerstoff ansehen kann, woraus sich ihr Name erklärt. Bei der Oxydation ist sie nur erst in geringer Menge gebildet, aber man kann sie aus der Oxyelainsäure leicht in grösserer Menge erzielen, wenn man dieselbe in Kalilauge auflöst, die Lösung verdünnt und anhaltend kocht. Die Oxyelainsäure incorporirt sich dann 2 Atome Wasser und tritt damit als diese Isodioxystearinsäure auf, welche hierauf durch Salzsäure ausgeschieden wird. Nach dem Auflösen in heissem Alkohol erhält man sie beim Erkalten in weissen glänzenden Krystallblättern angeschossen. Sie schmilzt bei $+ 126^{\circ}$, erstarrt darauf zu einer alabasterartigen nicht krystallinischen Masse und zersetzt sich erst bei $+ 260^{\circ}$. In Aether und heissem Alkohol löst sie sich leicht auf. Overbeck hat auch mehrere Salze dieser Säure dargestellt und beschrieben. — Endlich so hat derselbe aus der bekanntlich mit der Elainsäure isomerischen

Elaidinsäure nach der schon von Burg (Jahresber. für 1864 S. 205) angegebenen Methode auch die

Bibromelaidinsäure = $\dot{H} + C^{36}H^{66}Br^2O^3$ dargestellt und dabei alle Angaben von Demselben darüber bestätigt gefunden, aber er hat sie auch in Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt und gefunden, dass sie sich dadurch nicht so, wie die Bibromelainsäure, in der Kälte verändert, sondern dass sie sich damit erst nach längerem Erhitzen bei $+ 180^{\circ}$ in Bromkalium, Wasser und Stearolsäure umsetzt, mithin zu denselben Producten, wie die Tribromelainsäure, aber viel schwieriger.

Bei der Bereitung der hierzu verwandten festen Elaidinsäure hat Overbeck die Erfahrung gemacht, dass man aus der reinen

Elainsäure durch salpetrige Säure viel leichter und in ungleich grösserer Menge die Elaidinsäure bekommt als aus der rohen. Dagegen hat es ihm auf keine Weise gelingen wollen, sowohl aus der rohen als aus der reinen Elainsäure weder durch schweflige Säure noch durch saure schweflige Alkalien die Elaidinsäure hervorzubringen. (Gewöhnlich stellt man bekanntlich die Elaidinsäure mit salpetriger Säure her, und will es demnach fast scheinen, wie wenn die schon vor vielen Jahren gemachte Angabe, dass schweflige Säure dieselbe Wirkung ausübe, einen Irrthum involvire, der sich nun ungeprüft in der Literatur forterbte).

Crotonsäure. An die in den Jahresberichten für 1863 S. 48 und für 1864 S. 206) mitgetheilten Verhandlungen über die Crotonsäure reihen sich Resultate neuer Versuche, welche Bulk (Annal. der Chemie und Pharmacie CXXXVX, 62) zur Erledigung der noch offen gebliebenen Fragen angestellt hat: ist die von dem, bei der Bildung des flüchtigen Senföls aus myronsaurem Kali auftretenden Cyanallyl nach Will & Körner darstellbare krystallisirte Crotonsäure, wie Claus gefunden haben wollte, völlig identisch mit der, welche nach Liecke aus dem künstlich hervorgebrachten Cyanallyl (woraus Will und Körner dieselbe Säure nicht herstellen konnten) bei gleicher Behandlung erhalten werden soll, ist also auch diese dieselbe isomerische Modification von der natürlichen *flüssigen* Crotonsäure im Crotonöl? Kann ferner die Crotonsäure durch Incorporirung von Wasserstoff in Buttersäure verwandelt werden, und ist die eventuell daraus hervorgehende Buttersäure mit der in der Butter enthaltenen und bekanntlich durch Gährung von Zucker entstehenden Buttersäure (Jahresb. für 1844 S. 136) identisch? Wie verhält sich Brom gegen die Crotonsäure?

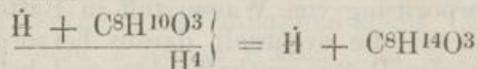
Wegen der *ersten* Frage hat nun Bulk die Angaben von Claus richtig befunden und also bestätigt, dass sowohl mit dem Cyanallyl aus dem myronsauren Kali als auch mit dem aus Allyljodür durch Kalihydrat nur einerlei Crotonsäure und zwar die feste Modification derselben entsteht, und zeigt sie folgende Eigenschaften:

Sie schießt aus einer concentrirten Lösung in heissem Wasser beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen an, welche beim Verdunsten aus einer Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure viel schöner und grösser erhalten werden. Sie riecht der Buttersäure ähnlich und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich stark, schmilzt aber erst bei 72° , siedet und destillirt erst bei $+183^{\circ},8$ und färbt sich dabei nur wenig. 1 Theil Crotonsäure bedarf 12,07 Theile Wasser von $+15^{\circ}$ zur Lösung. Sie bildet mit Basen denen der Buttersäure ähnliche Salze, löst sich in kohlenensaurem Natron, die völlig neutrale Lösung scheidet beim Kochen kein basisches Salz ab und gibt beim Verdunsten eine perlmutterglänzende Krystallmasse, die sich in 72,6 Theilen 95procentigem Alkohol löst. Das *Kaliumsalz* verhält sich ähnlich, ist aber an der Luft zerfliesslich. Das *Barytsalz* ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet nach dem Verdunsten eine strahlige Krystallmasse.

Die Crotonsäure löst kohlen-saures Zinkoxyd auf, die Lösung wird nicht durch Alkohol getrübt, setzt aber beim Kochen ein weisses Pulver ab, welches ein basisches *Zinkoxydsalz* zu sein scheint, und dann lässt die Lösung beim Verdunsten perlmutterglänzende Krystallschuppen zurück, die sich in Wasser nur theilweise, aber mit einem Zusatz von Crotonsäure ganz lösen. In der Lösung von crotonsäurem Natron bringt Bleizucker einen weissen Niederschlag hervor, der in Wasser etwas schwer löslich ist und dessen Lösung beim langsamen Verdunsten wasserklare Krystallnadeln von crotonsäurem Bleioxyd absetzt, die beim Trocknen trübe und weiss werden. Ferner gibt die Lösung des crotonsäuren Natrons mit Kupfervitriol einen blaugrünen, mit Eisenchlorid einen orangefarbenen und mit salpetersäurem Silberoxyd einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher letztere sich am Lichte leicht schwärzt, sich auch in heissem Wasser löst und daraus beim Erkalten in dendritischen Krystallen wieder absetzt.

Bulk fand diese Crotonsäure, gleichwie seine Vorgänger nach der Formel $\dot{H} + C^8H^{10}O^3$ zusammengesetzt. Das Silbersalz = $\dot{A}g + C^8H^{10}O^3$.

In Bezug auf die *zweite* Frage fand Bulk, dass diese Crotonsäure metallisches Zink mit Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst und dabei crotonsäures Zinkoxyd hervorbringt, dass aber, wenn man dabei von Zeit zu Zeit etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, die Crotonsäure nach



mit dem bei der Erzeugung von Zinkoxyd auf Kosten von Wasser resultirenden Wasserstoff vollständig in Buttersäure übergeht und nun buttersäures und schwefelsäures Zinkoxyd, bei mehr Schwefelsäure aber nur das letztere neben freier Buttersäure entsteht. Dieselbe Verwandlung findet auch statt, wenn die Lösung der Crotonsäure in Wasser mit Natriumamalgam behandelt, und die überhaupt so durch H^4 aus Crotonsäure entstehende Buttersäure ist völlig identisch mit der aus der Butter oder der durch Gährung von Zucker erzeugten Buttersäure. Die Bildung der Buttersäure aus Brom-Crotonsäure durch Natriumamalgam war schon von Kekulé nachgewiesen worden. (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. II, 99—100).

In Rücksicht auf die dritte Frage hat Bulk gefunden, dass wenn man eine Lösung von Crotonsäure in Wasser mit Brom versetzt, das Brom immer sogleich verschwindet und die Flüssigkeit wieder farblos wird, bis eine gewisse grössere Menge hinzukommt, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe beibehält, und dass bis zu diesem Punkte 2 neue bromhaltige Säuren darin entstanden sind, von denen ich jedoch hier nur die folgenden Verhältnisse angeben kann. Dieselben sind nämlich:

Monobrom-Crotonsäure = $C^8H^8BrO^3 + \dot{H}$, welche flüssig ist und nicht krystallisirt, und

Bibrom-Crotonsäure = $C^8H^6Br^2O^3 + H$, welche in wasserhellen Krystallen angeschossen erhalten werden kann, und welche sich nur allein erzeugt, wenn man Bromdampf auf die krystallisirte Crotonsäure einwirken lässt. Diese Säure ist auch von Körner (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVII, 233) in der letzteren Art dargestellt und dann auch durch eine gewisse Behandlung mit Alkalien zu der Monobrom-Crotonsäure reducirt worden.

Zu allen diesen Versuchen diente die aus Cyanallyl künstlich hervorgebrachte krystallisirbare Crotonsäure, und ob daher auch die natürliche flüssige Crotonsäure im Crotonöl dieselben Verwandlungs-Reactionen gibt, ist noch nicht vergleichend geprüft worden.

Olea unguinosa. In Betreff der *fetten Oele* sind für die folgenden einige Beobachtungen mitgetheilt worden:

Oleum Amygdalarum. Nach Nicklès (Bullet. de la Soc. de Mulhous. XXXIII, 88) wird das *Mandelöl* seit einiger Zeit mit dem Oel aus Aprikosenkernen verfälscht, welches billiger als Mandelöl erzielt werden kann. Im Geruch und Geschmack findet kein auffallender Unterschied statt, aber mit trockenem Kalkhydrat soll es sich dadurch unterscheiden und erkennen lassen, dass es beim Schütteln damit eine allmählig salbenartig dick werdende Emulsion hervorbringt, während das Mandelöl damit keine solche Emulsion bildet, sondern sich nach dem Durchschütteln in der Ruhe unverändert wieder abscheidet, so dass man dadurch selbst eine Scheidung beider Oele bewirken kann.

Dieselbe Eigenschaft wie Mandelöl zeigen auch Olivenöl und Rüböl gegen Kalkhydrat, aber alle übrigen fetten Oele bilden damit eine Emulsion. Mit Kalkwasser verwandeln sich jedoch sämmtliche fetten Oele in eine Emulsion.

Oleum Ricini. Die über die Production des *Ricinusöls* in Italien nach dem vorigen Jahresberichte, S. 174, durch Attfield in Aussicht gestellten Nachrichten von Groves sind nun erfolgt und im „Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 250) mitgetheilt worden, und veranlassen sie mich, ausser was Phillips darüber schon angegeben hat, daraus noch die folgenden Verhältnisse hervorzuheben.

In Italien kommen nur zwei Spielarten von *Ricinus communis* L. verwildert vor, nämlich

Ricinus africanus Willd. und

Ricinus lividus Willd.

Die Zeit, in welcher diese beiden Staudengewächse nach Italien zur Acclimatisirung gebracht worden sind, konnte Groves nicht ermitteln, allein der Anbau derselben zur Erzielung von Ricinusöl für den Handel und Export hat erst vor etwa 12 Jahren begonnen und sich dann ziemlich allgemein, selbst im Kirchenstaate ausgebreitet, wird aber vorzugsweise in der Provinz Verona so betrieben, dass wir aus ihr sowohl mit Samen als auch Oel versorgt werden. In den südlichen Theilen von Verona cultivirt man die *schwarz-*

samige oder ägyptische und die *rothsamige* oder amerikanische Spielart der Staude. Die Samen der ersteren, welche einen fruchtbaren Boden verlangen, liefern allerdings mehr, aber nicht so farbloses Oel, wie die der letzteren, welche mit einem trocknen Boden an sonnigen Orten vorlieb nehmen.

Die Pflanzung der sorgfältig ausgewählten Samen geschieht im Monat Mai, indem man sie zu je 3 etwa $3\frac{1}{2}$ Fuss von einander entfernt zu Reihen in den gut bearbeiteten Boden einpflanzt. Nach 15 bis 20 Tagen, wo dann die Pflanzen bereits aus der Erde gekommen sind, werden aus jeder Pflanzstelle die schwächsten Schösslinge entfernt. Nach weiteren 14 Tagen, wo die Pflanzen zu etwa 8 Zoll herangewachsen sind, wird die Erde zwischen den Reihen durch einen von Ochsen gezogenen Pflug zu beiden Seiten an den Pflanzen so hoch aufgebracht und von nachgehenden Frauenzimmern daran geebnet, dass nur die Blätter davon unbedeckt bleiben, welche Behandlung die *Incalzation* genannt wird, worauf man die Pflanzen sich ihrer weiteren Entwicklung überlässt.

Die Früchte der 10 bis 15 Fuss hoch werdenden Stauden reifen Anfangs September und werden sie dann von allen denselben nach und nach in dem Maasse, wie sie daran reif erscheinen, eingesammelt und auf Böden ausgebreitet trocknen gelassen. Aus diesen nun trocknen Früchten (*Ricino investito*) werden die Samen darin von ihren Kapseln auf die Weise befreit, dass man sie auf einem Dielenboden dünn ausbreitet und ein Mann mit ausgezogenen Schuhen ein eignes Instrument über die Oberfläche der Früchte so fest andrückend hin und her schiebt, dass gerade die Kapseln zersprengt werden (dieses Instrument besteht aus einer dicken, mit einer Handhabe versehenen, 20 Zoll breiten und langen Holzplatte, an die auf der Unterseite eine 2 Zoll dicke Schicht von Kork befestigt worden ist), damit die Samen weder durch die benagelten Schuhsoolen noch durch das Instrument beschädigt werden.

Die entfruchteten Stauden werden eingeerntet, getrocknet, in Bündel gebunden und als ein Brennmaterial angewandt, wozu auch, namentlich in Stubenöfen, die entsamten Hülsen dienen (welche, wie alle übrigen Theile der Stauden, eine gewisse Menge Fett enthalten, was sie zu einem vortrefflichen Brennstoff befähigt) oder dem Stalldünger einverleibt.

Auf diese erwähnte Weise werden in der Provinz Verona alljährlich über 10 Millionen Pfund Ricinussamen gewonnen, welche Quantität aber doch noch nicht dem Bedarf der Oelfabriken entspricht, daher diese auch noch anderswoher Ricinussamen dazu beziehen.

Die Gewinnung des Oels aus den Samen wird mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Zunächst werden dieselben dadurch enthülset, dass man sie zwischen 2 rotirenden hölzernen Walzen durchgehen lässt, wodurch die bekanntlich dünnen und spröden Schalen derselben in Stücke zersprengt und diese durch ein daran zugleich angebrachtes Windrad von den schweren Samenkernen sogleich entführt werden. Darauf lässt man diese letzteren von kleinen

Mädchen von verdorbenen oder ranzigen oder noch mit Schalstückchen versehenen so genau auslesen, dass man nur ganz gesunde und reine Kerne für das Auspressen des Oels bekommt, zu welchem Endzweck man sie zerstampft und in Räumen von etwa 22° in länglichen starken Pressbeuteln von Hanf zwischen eisernen und auf + 32 bis 33° erhitzten Platten der Wirkung einer hydraulischen Presse aussetzt. Das Oel, was auf diese Weise erzielt wird, betrifft die *erste Qualität* des Ricinusöls, und eine *zweite Qualität* wird daraus erhalten, indem man die Presskuchen der ersteren wieder zerstampft und zwischen auf + 38 bis 40° erhitzten eisernen Platten noch einmal ausspresst.

Auf diese Weise liefern die enthülseten Kerne von beiden Oelarten zusammen im Durchschnitt 40 Procent Ricinusöl.

Das Oel erster Qualität lässt man dann mehrere Tage lang an einem temperirten Orte (im Sommer auf dem Boden unter dem Dache) sedimentiren, um es dann von ausgeschiedenem Schleim etc. durch grosse Filtrirsäcke zu befreien.

Das auf diese Weise gewonnene und geklärte Oel kann weder im Geschmack noch im Ansehen übertroffen werden; es setzt bei gewöhnlichen Temperaturen kein körniges Fett ab, und wo darüber Klagen geführt worden sind, hat ein durch Auspressen in höherer Temperatur bereitetes Oel vorgelegen (die zweite Qualität?)

Die grossen Dosen bis zu 2 Unzen, welche man in Italien von diesem Oel zum Purgiren anwenden muss, scheinen wohl auszuweisen, dass Geschmacklosigkeit und Schönheit des veroneser Ricinusöls auf Kosten seiner purgirenden Kräfte erreicht worden seyn können, und da Groves erfahren hat, dass Chinesen das Ricinusöl selbst zum Salat gebrauchen sollen, so ist er der Ansicht, dass die schwache Wirkung des Ricinusöls eine zweifache Ursache haben dürfte, darin bestehend, dass der wirksame Bestandtheil durch verschiedene terrestische und cosmische Einflüsse auf die die Pflanzen zu ungleichen Mengen in dem Samen erzeugt werden und dass er auch durch eine sorgfältige Bereitung des Oels nur theilweise aus demselben in dasselbe gelangen könne, und aus beiden Ursachen sucht Groves die sehr milde Wirkung des italienischen Ricinusöls zu erklären.

Die Presskuchen von dem Ricinusöl hat man zerrieben auch als Mandelkleie anzuwenden gesucht, aber mit wenig Glück, weil diese Kleie einen Reiz auf der Haut hervorbringt, so dass Groves die Frage aufstellt, ob man die Ricinuskleie nicht zu milde reizenden Cataplasmen nützlich verwenden könne?

Wenn diese Angaben mit denen von Phillips im vorigen Jahresberichte nicht übereinstimmen, so hat dies offenbar darin seinen Grund, dass Phillips über die Verhältnisse in Neapel, dagegen Groves über die in Verona berichtet.

Oleum Sesami. Wie schon S. 66 in der Pharmacognosie angeführt worden ist, so kann man jetzt das *Sesamöl* als ein officinelles fettes Oel ansehen, weil es in die Pharmacopoea helvetica

aufgenommen worden ist, aber auch, weil man es, wie Shinn (Jahresber. für 1863 S. 158) berichtet, in Nordamerika (und vielleicht noch anders wo) anstatt Olivenöl allgemein zu pharmaceutischen Präparaten verwendet. Besondere Beachtung verdient es aber auch wegen seiner Verwendung zu Verfälschungen und Substitutionen anderer theurerer fetten Oele, worüber ich in den letzteren Jahresberichten schon mehrere Male einige Mittheilungen zu machen Gelegenheit hatte. Und endlich dürfte es selbst für seinen schon allgemein bekannten öconomischen Gebrauch mit anderen billigeren Oelen verfälscht und substituirt werden. Kurz eine genaue Kenntniss desselben ist ein Bedürfniss der Zeit.

Flückiger gibt über dieses Oel das Folgende an: es gehört zu den nicht trocknenden Oelen, hat eine schön hellgelbe Farbe, 0,9191 spec. Gewicht bei $+ 23^{\circ}$, erstarrt erst bei $- 5^{\circ}$, und schmeckt nicht kratzend, sondern milde, aber nicht so fein, wie Mandelöl und Olivenöl. Dann bestätigt F. die schon 1852 von Behrens (Mittheilungen des Schweizer Apothekervereins 1852, S. 117) für Sesamöl angegebene höchst charakteristische Reaction mit einer erkalteten Mischung von gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure zu gleichen Theilen. Schüttelt man nämlich gleiche Volumina von dieser Mischung und von Sesamöl durch einander, so nimmt das letztere eine vorübergehende schöne grüne Färbung an (die aber mit blosser Schwefelsäure nicht auftritt), während Arachisöl dadurch eine rothe bis braunrothe Färbung bekommt, was auch der Fall ist mit Mandelöl und den meisten anderen Oelen (vergl. auch Jahresb. für 1865 S. 170). Olivenöl färbt sich dadurch anfangs nur sehr wenig. Die Gegenwart von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ Sesamöl in anderen Oelen ruft schon die grüne Färbung hervor.

Für die pharmaceutische Anwendung empfiehlt sich dieses Oel allerdings durch seine Haltbarkeit, durch seinen niederen Gefrierpunkt und durch seine Wohlfeilheit, aber ob der von der Pharmacopoea helvetica getroffene Wechsel des Olivenöls gegen Sesamöl ein glücklicher Gedanke war, muss noch dahin gestellt bleiben, indem die bis jetzt dagegen erhobenen Tadel nicht hinreichend begründet erscheinen. So soll z. B. das Sesamöl (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1866, S. 301) nach Wyss schlechtere gekochte Oele und Pflaster geben, nach Lindt kein so gutes Bleipflaster liefern und nach Ladé weniger gut gebundene Cerate hervorbringen, als Olivenöl. Der Letztere hält dafür, dass das Sesamöl jedenfalls dem feinsten Olivenöl nachzusetzen, aber den geringeren Sorten von Olivenöl vorzuziehen sey.

Das Sesamöl ist noch nicht genau chemisch untersucht worden, aber Fl. glaubt, dass die fetten Säuren desselben wohl kein besonderes Interesse gewähren dürften. Inzwischen ist Ref. der Ansicht, dass eine genauere Bestimmung des relativen Verhältnisses derselben darin am besten den Unterschied von Olivenöl herausstellen und damit die Verwendbarkeit am sichersten beurtheilen lassen würde.

Oleum jecoris Aselli. Die Gewinnung des *Gadusleberthrans* geschieht, wie Soubeiran (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 161) bei seinem Aufenthalt in Bergen (Norwegen) genauer zu beobachten Gelegenheit gehabt hat, gegenwärtig anders wie früher, also nicht allgemein mehr so, dass man die Lebern über einander schiebt und sich das von ihnen eingeschlossene Fett selbst ausdrücken lässt, um den sich dann oben auf ansammelnden Thran zu mehreren Arten nach einander abzuschöpfen (Jahresb. für 1843 S. 7), bis beim Eintritt der Fäulniss noch der braune Thran durch Braten daraus erhalten wird; auch nicht mehr oder nur noch in einigen kleineren Anstalten, wie nachher einzuführen gesucht wurde, in der Art, dass man ausgewählte gesunde Lebern (Jahresber. für 1845 S. 396) zerschneidet, hierauf durch einströmende Wasserdämpfe auf $+ 49$ bis 55° erwärmt, den dann daraus hervortretenden milchig trüben Thran aufsammelt und sich klären lässt, wobei er auch viel starres Fett absetzt, denn wiewohl der nach dem letzteren Verfahren bereitete Thran nicht allein um vieles heller gefärbt, sondern auch angenehmer im Geruch und Geschmack war und deshalb auch als viel besser gepriesen wurde, wie nach der ursprünglichen Methode (bei welcher sich verschiedene, durch den Verkehr mit der Luft und durch Fäulniss aus den Bestandtheilen sowohl des Thrans als auch der Lebermasse erzeugte Zersetzungsproducte dem Leberthran mehr oder weniger beimischen mussten) erzielte, so verlor er doch bald wieder den ihm anfangs eingeräumten Vorzug, nachdem sich die wohl nicht unbegründete Ansicht verbreitet hatte, dass das heisse Wasser, welches man zur Ausscheidung des Thrans in die Lebermassen einströmen lasse, Jodüre, Bromüre etc. aus dem Thran ausziehe, und derselbe dadurch wesentlich verschlechtert werde.

Dagegen hat die gegenwärtig in Bergen, auf Tromsø etc. schon fast allgemein eingeführte Gewinnungsweise des Leberthrans zum Zweck, einerseits die Luft von den Lebern und dem Thran möglichst abzuschliessen und das Aussondern des Thrans aus den Lebern durch Wärme zu befördern, ohne dass Wasser gewisse Bestandtheile aus dem Thran ausziehen, und ohne dass die Wärme nachtheilig darauf wirken kann, und der so gewonnene Leberthran ist offenbar der, welcher in der jüngsten Zeit unter dem Namen

Dampfleberthran in den Handel gekommen ist. Soubeiran nennt diesen Thran *blonden Leberthran* und beschreibt den dazu gebrauchten Apparat, versinnlicht durch einen Holzschnitt, und die Operationsweise mit demselben.

Der Apparat ist ein Dampfkessel von Eisenblech mit doppelten Böden, zwischen welche der heisse Wasserdampf zur nöthigen Erwärmung der Lebern einströmen gelassen wird. Die Lebern, welche frisch sein müssen, werden auf dem oberen Boden des Dampfkessels über einander geschichtet und der Thran immer in dem Maasse, wie er sich bei dem Erhitzen daraus absondert, davon abgeschöpft.

Der so abgeschöpfte Thran ist milchig trübe; man lässt ihn sich klären und bringt ihn zum Aufbewahren in Gefässe von Weissblech, weil er sich in hölzernen Gefässen leicht färben soll.

Wenn die erwärmten Lebern keinen milchig trüben Thran mehr absondern, so erhitzt man sie in einem anderen Kessel von Gusseisen unter Umrühren etwas stärker, wobei sie einen *blonden Thran* abgeben, den man zum Brennen auf Lampen gebraucht, und durch ein noch stärkeres Erhitzen wird schliesslich daraus ein nur zu gewissen technischen Zwecken anwendbarer Thran erzielt, worauf die erschöpfte Lebermasse als ein Düngstoff, besonders auf Wiesen, benutzt wird.

In einem Nachtrage zu diesen Nachweisungen (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. IV, 324) theilt Soubeiran auch specielle Nachrichten über die Gewinnungsweise des Leberthrans in Dänemark mit, zufolge welcher der Thran von den dortigen Fischern aus den Lebern der gefangenen Gadusarten zwar in ähnlicher Art unter Zuhülfenahme von Wärme, aber viel sorgfältiger und in reinlicherer Art erzielt wird.

Die aus den gefangenen Fischen gewonnenen Lebern werden nämlich zunächst in 3 Gruppen sortirt: a) in völlig gesunde, runde und vorzugsweise ölige; b) in graulich gefärbte, längliche oder eckige, weniger ölige von nicht gut entwickelten Fischen und c) in ölarme und mit Geschwüren oder rothen und grünen Flecken versehene von kranken Fischen.

Das Oel aus den Lebern der *ersten* Gruppe ist sehr hell gefärbt und betrifft die erste Qualität des Thrans; das aus denen der *zweiten* Gruppe ist dunkler gefärbt, und das aus denen der *dritten* Gruppe ist braungrün und widrig riechend.

Das Oel aus den Lebern der dritten Gruppe wird wenig geachtet und nur zu gewissen technischen Zwecken verwandt; das Oel aus den Lebern der zweiten Gruppe dient zum Einschmieren von Leder etc., und das Oel aus den Lebern der ersten Gruppe ist ausschliesslich zur Anwendung als Arzneimittel bestimmt, wie schon angeführt in 2 Sorten.

Eine andere lobenswerthe Sorgfalt besteht darin, dass die Ansammlung der Lebern sowohl als auch die Zubereitung des Oels und dessen Aufbewahrung in Gefässen von Glas oder von Eisen geschieht, weil diese leicht gereinigt werden können, während hölzerne Tonnen einen Theil des Oels einsaugen, was darin ranzig wird und dem darin zuzubereitenden oder aufbewahrten Oel einen ranzigen Geruch mittheilt.

Für die Erzielung des Oels aus den Lebern dienen 2 Cylinder von Glas oder Eisen, welche an dem einen Ende offen und an dem anderen Ende mit einem nach aussen gewölbten Boden geschlossen sind, so dass man sie mit gewöhnlichen hohen Glasglocken in umgekehrter Haltung vergleichen kann, und sind sie natürlich aus einem Stück geblasen oder (von Eisen) gegossen. Der eine derselben ist kaum halb so lang und weit wie der andere und hat zu einer besseren Reinigung im Mittelpunkte seiner Wölbung eine

mit einem Kork verschliessbare Tubulatur. Dieser kleinere Cylinder ist vom oberen offenen Ende an bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Länge an 2 entgegengesetzten Seiten, ähnlich wie bei einem Sedimentirtopfe, mit je 4 Tubulaturen über einander versehen, in welche die Hälse von Retorten ähnlich gestalteten Behältern so eingesteckt und befestigt sind, dass das aus den Lebern aussickernde Oel in dieselben einfließen und sich darin ansammeln kann. So vorgerichtet wird dieser kleinere Cylinder nun in den grösseren eingehangen und befestigt, dass er diesen weder unten noch an den Seiten berührt, und dass auch zwischen seinem oberen offenen Ende und dem oberen offenen Ende des grösseren Cylinders noch ein Raum bleibt, kurz so, dass er mitten in dem grösseren auf in diesem angebrachten Streben ringsum mit Luft umgeben frei schwebt. Dieser kleinere Cylinder wird mit den Lebern bis oben an den Rand gefüllt und mit seinen Deckeln geschlossen, und darauf wird nun auch der grössere Cylinder darüber mit seinem Deckel verschlossen.

Für die nun nöthige Erhitzung des mit Lebern gefüllten inneren Cylinders ist der grössere Cylinder unten in seiner Wölbung in zweckmässigen Entfernungen mit 2 oder 3 Tubulaturen versehen und in jeder derselben die Mündung des Halses eines blasenartigen Behälters mit Wasser befestigt, so dass, wenn diese Behälter erhitzt werden, was mit Spirituslampen geschieht, der Wasserdampf in den leeren Raum zwischen beiden Cylindern strömt und den inneren Cylinder mit seinen Lebern erwärmt. Die zweckmässigste Temperatur zur Aussickerung des Oels aus den Lebern ist $+ 40^{\circ}$, welche mit den Spirituslampen auch leicht zu regeln ist und zu deren Beobachtung zwischen beiden Cylindern im Innern ein Thermometer angebracht worden ist.

Das Oel, welches die Lebern dann bei $+ 40^{\circ}$ in den ersten 2 Stunden entlassen, und welches sich in den, Retorten ähnlichen Behältern ansammelt, ist die beste Sorte oder die erste Qualität von Leberthran; das Oel, was darauf innerhalb 12 Stunden nachkommt, betrifft die zweite, etwas dunkler gefärbte Qualität und wird auch diese häufig als Heilmittel gebraucht, aber das Oel, was nun noch daraus erzielt werden kann, wird dem Oel aus der zweiten Gruppe der Lebern zugefügt und mit diesem zum Einsmieren von Leder etc. benutzt.

Die an Fett endlich so erschöpften Lebermassen dienen zur Fabrikation eines Düngers mit kaustischem Kalk etc.

Oleum jecoris Aselli ferratum. Bei seinen mehrjährigen Beobachtungen über dieses Präparat hat auch Waeber (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 104) ungefähr dieselben Erfahrungen gemacht, wie Ricker und Hager (Jahresb. für 1864 S. 213), dass nämlich der Leberthran das Eisen nur in Folge seines Gehalts an freien Säuren aufnimmt, eben daher in sehr veränderlicher Menge und mit sehr verschiedenen Färbungen, je nachdem durch die Bereitungs- und Aufbewahrungsweisen das anfangs aufgenommene Eisenoxydul sich in Eisenoxyd verwandelt, und dass das Eisen-

oxydul darin nur beim völligen Abschluss der Luft zu erhalten ist, aber sonst in Oxyd übergeht. Ebenso war auch Waeber schon früher, gleichwie Ricker und Hager, auf den Gedanken gekommen, ein fettsaures Eisenoxydul zu bereiten und dieses in dem Thran aufzulösen, aber an Versuchen darüber verhindert worden, bis ihm Hager's Angaben bekannt geworden waren. In Folge derselben bereitete er nun stearinsaures Eisenoxydul, fand dasselbe aber in der Kälte fast ganz unlöslich in dem Thrane, wiewohl es sich beim Erhitzen darin löste, jedoch beim Erkalten wieder ausschied und den Thran trübe und missfarbig machte. Dagegen erhielt er ein sehr günstiges Resultat, als er, gleichwie Ricker, dessen Angaben ihm nicht bekannt zu seyn scheinen, elainsaures Eisenoxydul auf die Weise dazu herstellte, dass er käufliches Olein (Jahresber. für 1864 S. 205) mit Kalilauge verseifte, die Seife durch Kochsalz und etwas kohlenaures Natron ausschied und nach dem Sammeln mit Aether behandelte, welcher das elainsaure Kali auflöste und die Seifen der anderen Fettsäuren zurückliess. Die Aetherlösung wurde abfiltrirt, der Aether abdestillirt, der Rückstand zur Verflüchtigung eines Rests vom Aether in heissem Wasser gelöst, und die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, wodurch elainsaures Eisenoxydul in Gestalt einer schmutzig weissen Masse niederfiel, welche nach dem Abfiltriren in der Luft sehr rasch eine dunkle und fast schwarzbraune Farbe annahm und zu einer pflasterartigen Masse zusammenbackte, die beim knetenden Auswaschen mit lauwarmem Wasser eine gleichmässige dunkelbraune Farbe bekam.

Diese Masse betrachtet nun Waeber als ein elainsaures Eisenoxydulhydrat, welches in allemal 9 Theilen nahezu 1 Theil Eisenoxydulhydrat enthalte. Sie löst sich bei Anwendung von Wärme nach allen Verhältnissen in Leberthran völlig klar und mit dunkelbrauner Farbe auf, so dass man im Stande ist, mit ihr einen eisenhaltigen Leberthran von beliebiger Stärke herzustellen, was er daher auch anrät, indem er sich selbst erbiethet, sie für Collegen mit zu bereiten.

Nach neuen Angaben von Ricker (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVI, 158) wird auf folgende Weise ein eisenhaltiger Leberthran ohne alle fremdartigen Beimischungen erhalten:

Man verseift 100 Grammen des besten Leberthrans auf einem Wasserbade mit 70 Grammen Natronlauge von 1,33 spec. Gew., löst die Seife in 350 Grammen Wasser, setzt 100 Grammen einer Lösung von 1 Theil Kochsalz in 3 Theilen Wasser hinzu und kocht bis zur völligen Abscheidung der Seife, die man auf einem Tuche von Leinwand sammelt, mit Wasser auswäscht und ausspresst. So erhält man etwa 230 Grammen von der Leberthranseife, die man aufbewahren kann, um davon je nach Bedürfniss z. B. 30 Grammen in 500 Theilen Wasser zu lösen und der Flüssigkeit eine Lösung von 15 Grammen schwefelsauren Eisenoxyduls zuzusetzen, wodurch sich nun die entsprechende Eisenseife abscheidet, die man auf einem leinenen Tuche abtropfen lässt, gut auswäscht und zwischen den Händen stark presst, wodurch sie sich zu einer pflasterähnli-

chen, grau- bis grünlichweissen Masse zusammenballt, die an der Luft bald dunkler wird und ungefähr 30 Grammen beträgt. Löst man nun diese 30 Grammen Eisenseife durch allmähliges Zusetzen in 500 Grammen Leberthran auf einem Wasserbade, und filtrirt schliesslich die Lösung, so ist dieselbe ein dunkelbrauner eisenhaltiger Leberthran, von dem 30 Grammen oder 1 Unze gerade 1 Gran metallisches Eisen in Gestalt von Eisenoxydoxydul enthalten.

Oleum jecoris Aselli cum Jodeto ferroso. Für eine solche, vielleicht sehr beachtenswerthe Arzneiform (eine Lösung von Eisenjodür in Leberthran) gibt Sinimberghi in Rom (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 277) die folgende Vorschrift:

Man reibt 6,5 Theile reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und 5,15 Theile völlig neutrales Jodkalium mit einem Zusatz von 1 Theil Eisenfeile und unter starkem Befeuchten mit reinem Glycerin in einem Mörser bis zur völligen Umsetzung zu schwefelsaurem Kali und Eisenjodür zusammen, von denen sich das letztere in dem Glycerin auflöst und dadurch, so wie durch die Eisenfeile gegen eine Verwandlung in Eisenjodid geschützt wird. Daneben stellt man eine Mischung von 30 Theilen blanken Leberthran und 1 Theil Aether her und wägt ausserdem noch 970 Theile blanken Leberthran ab, und theilt beide wiederum in ungefähr 3 gleiche Theile, um mit beiden 3 Mal nach einander jene Salzmischung in der Weise zu behandeln, dass man diese zuerst mit einem Theil des ätherhaltigen Thrans und darauf mit einem Theil des reinen Thrans zusammenreibt, klären lässt, die klare Lösung abgiesst und den Rückstand in gleicher Art mit den folgenden Portionen behandelt. Die Lösung in dem Leberthran wird dann filtrirt und in angefüllten und gut schliessenden Gläsern aufbewahrt. Der Aether vermittelt die Uebertragung des Eisenjodürs auf den Thran aus dem Glycerin, ohne dass eine Erwärmung nöthig wäre. Während des Filtrirens geht der Aether davon wieder grösstentheils weg.

Das Präparat enthält ungefähr 4 Gran Eisenjodür in 1 Unze Oel. Dasselbe ist gelblich orange, klar, schmeckt fast wie unveränderter Leberthran, und hält sich sehr gut.

Oleum jecoris Aselli balsamicum. Ist ein Fabrikat von Chevrier in Paris, ein durch Zusätze angeblich dahin verbesserter Leberthran, dass er angenehmer schmecke und leichter assimilirbar sey, in Folge welcher Eigenschaften derselbe von vielen Pariser Aerzten dem gewöhnlichen Leberthran vorgezogen werden soll. Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 138) giebt dafür die folgende Vorschrift:

R. Picis liquidae e ligno	P. 1
Bals. Tolutani	P. 3
Syrup. Sacchari	
Spir. V. rectificatiss. ana	P. 4

Digere per aliquot horas, interdum agitando. Mixtioni adhuc calidae inter fortem agitationem admisce

Olei jecoris Aselli P. 1000

Dein se pone loco frigido per hebdomadem, ut liquorem oleosum limpidum decanthare possis.

Oleum jecoris Aselli saccharatum. Erscheint als ein von Frankreich ausgehender Schwindel, indem Attfield (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 306) diesen angeblich *gezuckerten Leberthran* sehr genau untersucht und darin weiter nichts als reinen Milchzucker (!) erkannt hat. In einem brieflich an Attfield erhobenen Protest (Ebendas. 386) entdeckt sich der Fabrikant in der Person des Dr. Thiere mit der Erklärung, dass das Präparat sowohl Phosphor als auch Jod und Brom in Gestalt von unterphosphorigsaurem Natron, Jod- und Bromkalium enthalte, deren Gehalt aber Attfield (das. S. 407) ebenfalls auch nicht darin hat auffinden können.

Olea siccativa. Ueber die sogenannten *trocknenden Oele* sind von Mulder (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 452) sehr aufklärende Forschungen ausgeführt worden. Nachdem nämlich das dahin gehörige Leinöl von Sacc (Jahresb. für 1844 S. 150) als eine Verbindung von Lipyloxyd mit einer eigenthümlichen, flüssigen fetten Säure, der sogenannten

Leinölsäure = $H + C_{32}H_{54}O_3$ (welche Zusammensetzung jedoch erst nachher Schüler — Jahresb. für 1857 S. 155 — richtig ermittelte) erkannt und dadurch nur eine auf das Leinöl beschränkte Erklärung über den Unterschied zwischen trocknenden (an der Luft fest werdenden) und schmierig bleibenden Oele gefunden worden war, konnte man allerdings wohl folgern, dass auch die übrigen trocknenden Oele (Mohnöl, Hanföl, Wallnussöl) dieselbe Säure enthalten würden, allein diese Folgerung war bisher auffallend genug nur eine durch keine Thatfachen weiter unterstützte Vermuthung geblieben. Nun aber hat Mulder die erwähnten trocknenden Oele einer Elementar-Analyse unterworfen und in allen derselben einen so nahe zu gleichen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und mithin auch Sauerstoff gefunden, dass er darin einerlei fette Säure, d. h. die Leinölsäure anzunehmen sich berechtigt glaubt. In diesen trocknenden Oelen, so weit er sie, wie im Folgenden vorkommen wird, specieller untersuchte, hat er aber auch ausser dem leinölsauren Lipyloxyd einen nicht unbedeutenden Gehalt an den Verbindungen des Lipyloxyds mit Elainsäure (Elain), Palmitinsäure (Palmitin), Myristinsäure (Myristin) und Laurostearinsäure (Laurostearin) gefunden und, abgesehen von fremden, namentlich färbenden Stoffen würde daher nur ein ungleicher Gehalt an diesen Fetten die trocknenden Oele von einander unterscheiden lassen, wie solches auch der Fall ist bei den schmierig bleibenden Oelen, welche elainsaures Lipyloxyd anstatt leinölsaures Lipyloxyd enthalten.

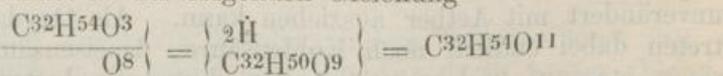
Nennen wir nun das so verbreitet vorkommende elainsaure Lipyloxyd schon immer allgemein und nicht nach einer einzigen Quelle sehr zweckmässig *Elain* und die Säure darin *Elainsäure*, so erscheint es nunmehr auch gerechtfertigt, das leinölsaure Lipyloxyd

kurz *Olein* und die Säure darin *Oleinsäure* zu nennen, weil beide nicht bloss mehr im Leinöl vorkommen, während die Namen *Oel* und *Oelsäure* dann als allgemeine Ausdrücke für flüssige Fette und flüssige Fettsäuren, ohne deren Natur damit anzudeuten, reservirt bleiben können.

Die *Oleinsäure* bekam Mulder aus Leinöl nach der von Schüler angegebenen Methode und er fand sie auch eben so beschaffen und zusammengesetzt, wie dieser. Von den Salzen derselben lösen sich nur die mit Alkalien in Wasser, die von Baryt und Kalk in siedendem Alkohol, und die von den Oxyden vom Calcium, Zink, Kupfer und Blei auch in Aether. Lässt man ferner die Lösung des Bleisalzes in Aether auf einer Glastafel verdunsten, so bleibt ein weisser Rückstand, in welchem sich die *Oleinsäure* bereits durch Oxydation in eine neue Säure verwandelt hat, welche Mulder

Leinoxylsäure (Oleoxylsäure) nennt und nach der Formel $C_{32}H_{50}O_9$ zusammengesetzt fand, zu deren Bildung also 1 Atom *Oleinsäure* 8 Atome Sauerstoff aufgenommen hatte, von denen 2 mit $2H$ in Gestalt von Wasser austraten, während die übrigen 6 eingetreten waren. Vertheilt man dann das Bleisalz = $Pb + C_{32}H_{50}O_9$ in Alkohol und zersetzt es darin durch Schwefelwasserstoff, so gibt die abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten die reine *Leinoxylsäure* in Gestalt einer farblosen, terpenthinartigen, klebenden, in Alkohol und Aether löslichen Masse. Erhitzt man dieselbe, so geht sie in eine *blutrothe* Modification über, welche auch entsteht, wenn man der *Oleinsäure* an der Luft den Sauerstoff absorbiren lässt, in welchem Falle das rothe Product = $H_3 + C_{32}H_{50}O_9$ ist. Die rothe *Leinoxylsäure* wird rein erhalten, wenn man das weisse Bleisalz mit heisser verdünnter Salzsäure zersetzt, dann Alkohol zufügt, das ausgeschiedene Chlorblei entfernt und den Alkohol wegduftet. Sie ist dann eine rothbraune, harzige und leicht schmelzbare Masse, die sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe auflöst und sauer reagirt. Setzt man diese rothe Modification in dünnen Schichten dem Einfluss der Sonne aus, so kehrt sie in die farblose Modification wieder zurück. Lässt man diese *Leinoxylsäure* dem Einfluss der Luft weiter ausgesetzt stehen, bis sie ganz fest und trocken geworden ist, so hat sie 2 Atome Wasser aufgenommen und sich damit in

Leinoxyn = $C_{32}H_{54}O_{11}$ verwandelt, welches neutral und in Aether unlöslich ist, und welches beim Erhitzen bis zu $+ 100^\circ$ diese 2 Atome Wasser wieder abgibt, unter Regeneration der ursprünglichen *Leinoxylsäure*. Die Veränderung, welche die *Oleinsäure* bei dem Festwerden oder dem sogenannten Trocknen an der Luft erfährt, findet in der folgenden Gleichung



ihre Erklärung, in Folge welcher sie also zunächst mit 8 Atomen Sauerstoff 2 Atome Wasser und 1 Atom *Leinoxylsäure* hervorbringt,

welche letztere sich dann die 2 Atome Wasser assimilirt und damit das trockne Leinoxyn erzeugt. Denselben Process erfährt sie auch in ihrer Verbindung mit Lipyloxyd, welche die Hauptmasse von

Oleum Lini ausmacht, weil dieses *Leinöl* bekanntlich an der Luft fest wird, allein um Vieles langsamer, theils wegen ihrer Verbindung mit dem Lipyloxyd darin und theils weil das durch Auspressen erhaltene *Leinöl* mehrere andere nicht trocknende Fette nach Mulder in einer unerwartet grossen Menge beigemischt enthält.

Als Mulder nämlich das *Leinöl* verseifte, bekam er daraus ausser der Oleinsäure etwa 5 Proc. Palmitinsäure, 5 Proc. Myristinsäure und 10 Procent Elainsäure, wonach das Oel über 10 Proc. fester Fette und über 10 Proc. Elain enthalten würde, die sämmtlich nicht trocknende Fette sind. Die Palmitinsäure und Myristinsäure werden erhalten, wenn man das aus der Seife durch Säure abgeschiedene Fettsäuren-Gemisch in Alkohol auflöst und die Lösung verdunsten lässt, wobei zuerst die Palmitinsäure und darauf die Myristinsäure daraus anschießt, und bereitet man dann aus der Oleinsäure, welche sich zuletzt ölförmig ausscheidet, ein Bleisalz, und lässt man dasselbe sich so oft wiederholt in Aether lösen und durch Verdunsten wieder ausscheiden, bis sich der Verdunstungs-Rückstand ganz wieder in Aether löst, so hat sich das oleinsäure Bleioxyd in ein in Aether unlösliches Oxydationsproduct (*Leinoxyn*) verwandelt (von dem jedes Mal nach dem Verdunsten beim Behandeln mit Aether eine Portion zurückbleibt), und man hat nur noch eine Lösung von elainsäurem Bleioxyd in Aether, worin aber auch die Elainsäure in eine Art von *oxydirter Elainsäure* (*Brenzölsäure?*) übergegangen ist, indem sie nach der Abscheidung mit salpetriger Säure nicht mehr völlig feste Elaidinsäure, sondern nur noch eine butterartige Masse liefert. Aus einem an der Luft ganz fest gewordenen *Leinöl* kann man mit Aether dieselbe veränderte Elainsäure und ausserdem Palmitinsäure und Myristinsäure ausziehen.

An der Luft absorbiert das rohe *Leinöl* allerdings auch Sauerstoff und wird fest, aber es entstehen dabei wegen des Gehalts an Lipyloxyd in dem Olein, Elain, Palmitin und Myristin und einer vorgängigen Verseifung derselben mit dem Wasser der Luft noch verschiedene andere nähere und secundäre Producte, zunächst also Glycerin und die freien Fettsäuren; aus dem Glycerin entstehen weiter Glycerinsäure, Acrylsäure etc.; von den Fettsäuren zunächst aus der Oleinsäure die Leinoxylsäure und aus dieser wiederum das *Leinoxyn*; dann aus der Elainsäure die *Brenzölsäure* (*Sebacylsäure*), während die Palmitinsäure und Myristinsäure sich am längsten dem sogenannten Ranzigwerden widersetzen, so dass man sie, wie schon angeführt, aus dem festen Rückstande des *Leinöls* noch theilweise unverändert mit Aether ausziehen kann. Als Oxydationsproducte treten dabei endlich noch Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure etc. auf und was von allen diesen Producten flüchtig ist, geht natürlich bei dem Festwerden des *Leinöls* an der Luft weg, so dass der feste Rückstand davon im Wesentlichen immer das

Leinoxyn ist, gemengt mit grösseren oder geringeren Resten von den festen Fettsäuren, von Brenzölsäure und dem Glycerin etc. Alle diese Prozesse gehen unter dem Einflusse des Sonnenlichts rascher vor sich.

Die Herstellung eines rascher festwerdenden Leinöls: *Leinölfirnis* und *Siccativ*, hat danach die Aufgabe, alle darin liegende Hindernisse zu beseitigen, und ein einfaches Hilfsmittel besteht bekanntlich in dem Erhitzen mit Bleioxyd, welches eine partielle Verseifung bewirkt und die festen Fettsäuren daraus wegnimmt, während die Oleinsäure durch die Wärme in die leichter oxydirbare, wasserfreie Oleinsäure übergeht. Noch besser wird der Zweck befördert, wenn man dazu die schon etwas oxydirend wirkende Mennige mit dem Leinöl erhitzt, und hält man allemal 100 Theile Leinöl mit 3 Theilen Mennige an der Luft 2 Stunden lang im gelinden Sieden, so hat man nach dem Absetzenlassen und klaren Abgiessen ein sehr rasch trocknendes Siccativ.

Wird nämlich Leinöl für sich einer sehr langsam trocknen Destillation unterworfen, so gehen Acrolein, Acrylsäure, Brenzölsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure weg, und bei einem gewissen Grade der Destillation hat man fast nur noch wasserfreie Oleinsäure zurück, welche an der Luft rasch in Leinoxylsäure und dann in Leinoxyn übergeht, die aber bei zu langer und zu starker Erhitzung in Kohlwasserstoffe, feste und flüssige Körper zerfallen.

Oleum Papaveris. Nach dem, was im Vorhergehenden über die trocknenden Oele im Allgemeinen und über das Leinöl insbesondere mitgetheilt worden ist, habe ich aus der Arbeit von Mulder für das *Mohnöl* speciell noch Folgendes hervorzuheben:

Gleichwie demnach das Leinöl, so ist auch das Mohnöl im Wesentlichen nur *Olein* mit einem Gehalt nach Mulder's Bestimmung von 14 Proc. *Myristin*, 6 Proc. *Laurostearin*, 8 Proc. *Elain* und nur sehr geringen Mengen von *Palmitin*. Gleichwie das Leinöl, enthält auch dieses Mohnöl kein Stearin. (Vergl. Jahresber. für 1863 S. 159).

Das Mohnöl zeigt daher auch ganz ähnliche chemische Verhältnisse, wie das Leinöl, nur trocknet es langsamer, wie dieses, und der Unterschied des Mohnöls vom Leinöl besteht also nur in dem ungleichen und summarisch grösseren Gehalt an anderen Fetten (weshalb es langsamer trocknet) und in dem jedenfalls geringeren und viel weniger färbenden Gehalt an ganz fremden Substanzen, in Folge welcher das Mohnöl bekanntlich fast farblos und geruchlos ist, während das Leinöl braun gefärbt und widrig riechend ist. In allen diesen Verhältnissen stimmt dagegen mit dem Mohnöl viel mehr das Oel aus Wallnusskernen, das

Oleum nucum Juglandis überein, indem dasselbe auch fast farblos und geruchlos ist, und indem Mulder darin, ausser *Olein* als Hauptbestandtheil, 10 Proc. *Myristin*, 20 Proc. *Laurostearin* und 6 Proc. *Elain*, aber weder *Palmitin* noch *Stearin* fand.

Myristin, Laurostearin und Elain waren bisher wohl kaum vermuthete Bestandtheile der trocknenden Oele, und die grosse Menge derselben darin ist eben so auffallend als interessant. Da diese trocknenden Oele auch beim starken Abkühlen kein starres Fett absetzen, so folgt daraus, dass Myristin und Laurostearin in dem Olein und Elain sehr auflöslich sind und daher bisher der Beobachtung sich entzogen, während bekanntlich die viel Stearin und Palmitin enthaltenden Elaine schon häufig bei gewöhnlicher Temperatur viel starres Fett absetzen.

d. *Zweiatomige Alkohole.* Von den Resultaten der vielen Arbeiten über diese interessanten Körper dürfte in pharmaceutischer Beziehung nur die Erfahrung erwähnt zu werden verdienen, welche ein Derivat des

Aethyl-Glycols = $C^4H^{12}O^4$ betrifft, nämlich die diesem Glycol bekanntlich (Jahresb. für 1863 S. 159) angehörige

Glycolsäure oder Homolactinsäure = $H + C^4H^6O^5$. Dieselbe ist nämlich von Erlenmeyer (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 639) in den Früchten von

Vitis vinifera natürlich gebildet nachgewiesen worden. Die Weintrauben enthalten davon jedoch nur eine kleine Menge und zwar, wie es scheint, immer nur so lange, als dieselben noch unreif sind, woraus folgt, dass sie beim Reifen darin verschwindet, und ist Erlenmeyer der Ansicht, dass sie nach ihrer Erzeugung darin stets auch sogleich weiter verwandelt werde.

e. *Einatomige Alkohole.* Von den Resultaten sehr zahlreicher neuer Untersuchungen über diese wichtige und interessante Körperklasse scheinen mir nur die folgenden hier vorgeführt werden zu müssen.

1. *Melissyl-Alkohol* = $C^{60}H^{124}O^2$ und 2. *Cerotyl-Alkohol* = $C^{54}H^{112}O^2$. Das bekanntlich aus palmitinsäurem Keryloxyd (Myricin) und freier Cerotinsäure (Cerin) gemengte

Cera apiaria oder *Bienenwachs* ist, gleichwie schon mehreren Anderen (Jahresb. für 1864 S. 207) jetzt auch Payen (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. I, 466) sehr stark mit Paraffin verfälscht vorgekommen, welcher Betrug demselben noch neu erschien. Nach ihm kann man diese Beimischung schon durch einen niederen Schmelzpunkt erkennen, indem reines Bienenwachs bei $+ 61$ bis $+ 62^\circ$, dagegen die verschiedenen Arten von Paraffin einen Schmelzpunkt von $+ 33^\circ$ bis höchstens $+ 49^\circ$ haben, der Schmelzpunkt also mehr oder weniger unter 61° fallen muss.

Da aber ein solcher niedrigerer Schmelzpunkt nicht bloß Paraffin, sondern auch Talg etc. ausweisen kann, so ist jedenfalls die folgende von Payen angegebene Prüfung sicherer und bestimmter: Man verseift das verdächtige Wachs mit Kalilauge, verdunstet die Masse bis zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, der nun das nicht verseifbare Paraffin auszieht und dann beim Verdunsten dasselbe zurücklässt, während die verseifte Wachsmasse

sich nicht in dem Aether löst. Dieses Verfahren erscheint als eine Verbesserung der Methode von Dullo (Jahresb. für 1864 S. 207). Der dann aus dem Aether zurückbleibende Rückstand zeigte nun alle die Eigenschaften des Paraffins, und das, was Payen aus dem Wachs auf diese Weise bekam und als Paraffin betrachtet, schmolz bei $+ 47^{\circ}$.

Indem Wittstein die Angaben von Payen in seiner „Vierteljahresschrift für Pharmacie XV, 443“ mittheilt, knüpft er daran die Nachweisung, dass nicht Reichenbach der Entdecker des Paraffins sei, sondern der Weil. Hofr. u. Prof. Buchner, welcher (dess. Repert. f. d. Pharmac. IX, 290) schon 1820 das Erdöl von Tegernsee untersucht und daraus eine *Bergfett* genannte Substanz erhalten habe, von dem Reichenbach jedenfalls keine Ahnung gehabt hätte, als er sein „Paraffin“ aufstellte.

Inzwischen erscheint es noch gar nicht ausgemacht zu sein, dass Reichenbach's Paraffin aus Buchentheer nicht einen eigenthümlichen Körper betreffe, welchem demnach nur dieser Name zukäme, und dass also die ähnlichen Körper, welche man nachher aus künstlichen und natürlichen Theer- und Erdöl-Arten, aus Steinkohlen, Torf etc. etc. erhalten und ebenfalls Paraffin genannt hat, nicht allein von Reichenbach's Paraffin, sondern auch wieder unter sich verschieden seien, wie solches auch Dullo (am angef. O.) bemerkt.

Eine andere Nachweisung des Paraffins in Wachs, welche auch zur quantitativen Bestimmung geeignet erscheint, ist von Liès-Bodart (Compt. rend. LXII, 749) angegeben worden. Sie besteht darin, dass man das verdächtige Wachs in Amyl-Alkohol auflöst, verdünnte rauchende Schwefelsäure hinzufügt, so lange erhitzt, als noch Blasen entwickelt werden und dann erkalten lässt. Die erstarrte Masse besteht nun aus Paraffin, Melissyl-Alkohol, cerotinsaurem und palmitinsaurem Amyloxyd. Man erhitzt sie nun mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch etwa in 2 Stunden alle jene Körper mit Ausnahme des Paraffins verkohlt sind. Diese kohlige Masse zieht man mit heissem Amyl-Alkohol aus, versetzt die vermischten und filtrirten Auszüge mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, wodurch der Amyl-Alkohol sich in Amylschwefelsäure verwandelt und dadurch die Eigenschaft verliert, das Paraffin aufgelöst zu erhalten, so dass es sich beim Erkalten ganz ausscheidet, aber nicht ganz rein und daher noch nach gewöhnlichen Vorschriften gereinigt werden muss, wenn man es ganz rein haben will.

Nach Liès-Bodart werden von einem solchen mit Paraffin verfälschten Wachse grosse Mengen aus Amerika importirt.

3. *Aethyl-Alkohol* = $C^4H^{10}O_2$. Eine mehrseitige und dadurch noch vortheilhaftere Verwerthung der Holzfaser oder des Zellstoffs, wie die von Cramer (Jahresb. für 1857 S. 161) zur blossen Fabrikation von Weingeist, scheint eine Gesellschaft in Genf (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1150) in Betrieb setzen zu wollen, wenigstens ist es bereits bekannt geworden, dass sie die Sägespäne so mit

Schwefelsäure zu behandeln gelernt haben, dass sie daraus erzielen *einerseits* Zucker, um durch Gährung desselben, wie auch Cramer, Weingeist zu produciren, dessen Ausbeute schon allein die Kosten der Materialien und des Betriebs decken soll, und *anderseits* eine Fasermasse, um daraus Papier in verschiedenen Sorten zu verfertigen, welches alle Producte der Art, wie sie gegenwärtig aus verschiedenen anderen Substanzen, als aus Lumpen, fabricirt werden, übertreffen und selbst den aus dem letzteren sehr nahe kommen soll.

Gährung. Hallier hat die Pilze, welche bekanntlich die verschiedenen Gährungsarten bedingen sollen, einer sehr eingehenden naturhistorischen Erforschung unterworfen und die Resultate derselben vorgelegt. Wegen ihrer hauptsächlich botanischen Bedeutung habe ich sie bereits S. 20 in der Pharmacognosie mitgetheilt, um hier darauf hinweisen zu können.

Naunyn (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 181) hat ferner gezeigt, dass reines Benzin (Benzol) den die Weingährung verhindernden Substanzen angehört. Die darüber vorgelegten Versuche mit Traubenzucker etc. weisen solches völlig aus.

Trockenhefe. Die amerikanische Trockenhefe wird nach dem „Polyt. Centralblatt 1866 S. 478“ auf folgende Weise bereitet:

Man übergiesst 6 Loth Hopfen und $3\frac{1}{2}$ Pfund Roggenmehl mit 4 Quart heissem Wasser, colirt den lauwarm gewordenen Auszug, setzt $\frac{1}{4}$ Quart Bierhefe zu und lässt die Mischung gähren; am folgenden Tage setzt man 7 Pfund Mehl von Mais, Gerste oder Erbsen hinzu, knetet daraus einen gleichförmigen Teig, rollt diesen zu $\frac{1}{2}$ Zoll dicken Kuchen aus, theilt denselben am besten mit einem Glassmesser in kleinere Stücke und trocknet diese in warmen Räumen oder an der Sonne unter häufigem Umwenden.

In verschlossenen Gefäßen kann diese Hefe beliebig lange aufbewahrt werden, und für die Anwendung bricht man etwas von dem Kuchen ab, weicht in heissem Wasser ein, lässt 24 Stunden lang an einem warmen Orte stehen und benutzt dann die Masse wie gewöhnliche Hefe.

Alkohol absolutus. Mit besonderer Genauigkeit und wissenschaftlicher Umsicht hat Mendelejeff (Zeitschrift f. Chemie 2 Ser. I, 257) den absolut *wasserfreien Weingeist* darzustellen gesucht, um dann verschiedene Verhältnisse desselben, als specifisches Gewicht, Ausdehnung in der Wärme, Siedepunkt, Vereinigung mit Wasser etc., damit zeitgemäss zu revidiren und festzustellen.

Von dem absolut ganz rein und wasserfrei dargestellten Weingeist glaubt Mendelejeff annehmen zu können, dass er ganz *geruchlos* sey, indem der Geruch bei den wiederholten Rectificationen immer schwächer wurde, jedoch nicht völlig verschwand, aber doch so, dass wenn am Ende auch noch eine Spur eines Riechstoffes darin zurückgeblieben seyn sollte, dieselbe doch keinen Einfluss auf die folgenden Bestimmungen ausüben konnte.

Den *Siedepunkt* des wirklich wasserfreien Weingeists fand Mendelejeff = $78^{\circ},303$ und das *specifische Gewicht* desselben =

0,80625	bei	0°
0,80207	„	+ 5°
0,79788	„	+ 10°
0,79367	„	+ 15°
0,78945	„	+ 20°
0,78522	„	+ 25°
0,78096	„	+ 30°

Das relative *Volum-Verhältniss* des wirklich wasserfreien Weingeistes bei den verschiedenen Temperaturen wird demnach durch folgende Zahlen ausgedrückt:

1,00000	bei	0°
1,01049	„	10°
1,01585	„	15°
1,02128	„	20°
1,03238	„	30°

Die grösste *Contraction*, welche bekanntlich der Weingeist beim Vermischen mit Wasser erfährt, besitzt ein Gemisch von 45,88 Gewichtstheilen wirklich wasserfreiem Weingeist und 54,12 Gewichtstheilen Wasser, welches ziemlich genau der Formel $C^4H^{12}O^2 + 6H$ entspricht und daher als eine Art chemischer Verbindung von 1 Atom Weingeist und 6 Atomen Wasser angesehen werden könnte.

Nach den Bestimmungen des *specifischen Gewichts* der *Mischungen* des wirklich wasserfreien Weingeistes mit 5 zu 5 Procenten Wasser bei verschiedenen Temperaturen und bezogen auf Wasser von $4^{\circ} = 1,0000$ hat endlich Mendelejeff die folgende Tabelle hergestellt, worin die erste Reihe von Zahlen die Procentgehalte an wasserfreiem Weingeist und die folgenden 4 Reihen die specifischen Gewichte der Mischungen bei den darüber gesetzten Temperaturgraden ausdrücken:

Procente.	Bei 0°	Bei + 10°	Bei + 20°	Bei + 30°
0	0,99988	0,99975	0,99831	0,99579
5	0,99135	0,99113	0,98945	0,98680
10	0,98493	0,98409	0,98195	0,97892
15	0,97995	0,97816	0,97527	0,97142
20	0,97566	0,97263	0,96877	0,96413
25	0,95115	0,96672	0,96185	0,95628
30	0,96540	0,95998	0,95403	0,94751
35	0,95784	0,95174	0,94514	0,93813
40	0,94939	0,94255	0,93511	0,92787
45	0,93977	0,93254	0,92493	0,91710
50	0,92940	0,92182	0,91400	0,90577
55	0,91848	0,91074	0,90275	0,89456
60	0,90742	0,89944	0,89129	0,88304
65	0,89595	0,88790	0,87961	0,87125
70	0,88420	0,87613	0,86781	0,85925
75	0,87245	0,86427	0,85580	0,84719

Procente.	Bei 0°	Bei +10°	Bei +20°	Bei +30°
80	0,86035	0,82515	0,84366	0,83483
85	0,84789	0,83967	0,83115	0,82232
90	0,83482	0,82665	0,81801	0,80918
95	0,82119	0,81291	0,80433	0,79553
100	0,80625	0,79788	0,78945	0,78096.

Wie dieser Aethyl-Alkohol auf eine Verfälschung mit Methyl-Alkohol geprüft werden kann, wird nachher bei diesem letzteren mitgetheilt werden.

Aether sulphuricus. Procter (Pharmac. Journ. and Transact. VII, 195) hat gefunden, dass wenn man gleiche Volumen von starkem Ammoniakliquor und Aether durch einander schüttelt, das Gemisch in ein heftiges Aufwallen geräth, und dass man, wenn das Durcheinanderschütteln in einer verschlossenen Flasche geschieht, eine zähe opalisirende Masse erhält, welche beim Oeffnen der Flasche unter Gasentwicklung aus derselben hervorgeschleudert wird, was aber nicht mehr stattfindet, wenn man die beiden Flüssigkeiten sich durch ruhiges Stehen wieder von einander trennen und über einander hat schichten lassen. Ueber die Bildung jener Masse und die heftige Gasentwicklung hat Procter nichts weiter angeführt als die Vermuthung, dass dabei die Bildung einer Art von Emulsion im Spiele seyn dürfte.

Zur Ermittelung der Frage: ob ein Schwefeläther mit einem mit Methyl-Alkohol verfälscht gewesenen Weingeist bereitet gewesen ist, und derselbe in Folge dessen eine entsprechende Beimischung von Methyl-Aether bekommen hat, empfiehlt Young (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 278) die schön rothe Lösung von 1 Gran übermangansaurem Kali in 568 Gran Wasser, von der man 10 Tropfen zu 284 Gran des verdächtigen Schwefeläthers setzt: Ist der Schwefeläther rein, so bekommt er eine schön blassrothe Farbe, die er sehr lange Zeit behält, während der mit Methyl-Aether gemengte Schwefeläther jene Farbe schon in 1 Minute in eine blassbraune verwandelt.

Durch jene Lösung des übermangansauren Kalis kann man auch erfahren, ob der

Spiritus nitrico-aethereus mit einem mit Methyl-Alkohol verfälschten Weingeist bereitet worden ist, ob also dieses Präparat die analogen Derivate von Methyl-Alkohol enthält, welche er nur von Aethyl-Alkohol besitzen soll. Zu diesem Endzweck hat man nur vorher das Präparat mit einer entsprechenden Menge von Natronhydrat bis zur Verwandlung zu digeriren (Jahresb. für 1865 S. 180), dann die Flüssigkeit zu destilliren und das Destillat nun derselben Prüfung mit der Lösung des übermangansauren Kali's zu unterwerfen, wie direct den Aethyl-Alkohol oder den Schwefeläther. Eine sofortige oder baldige braune Färbung weist also dann die unrichtige Bereitung aus.

Vinum rubrum. Die aus dem Rothwein sich häufig absetzenden Krystalle sind bekanntlich meist als Weinstein betrachtet

worden. Auch Phipson (Compt. rend. LXII, 230) hatte sie schon 1858 nach einer oberflächlichen Prüfung dafür gehalten. Inzwischen bekam derselbe vor etwa 1 Jahr von einer englischen Compagnie ein aus 7200 Flaschen des rothen Bordeauxweins abgesetztes und daraus gesammeltes Krystallpulver zur Untersuchung, welches er mit dem früher von ihm selbst gesammelten völlig gleich beschaffen fand. Die Krystalle erkannte Phipson unter einem Mikroscope als achteckige Tafeln, welche durch den Farbstoff des Rothweins etwas gefärbt waren. Das daraus bereitete Kalksalz bildete theils rhombische Prismen mit den Flächen des Octaëders und theils vollständige Octaëder, und es war sowohl in kalter als auch in warmer Essigsäure unlöslich, woraus er auf das Vorkommen von Traubensäure in den krystallinischen Absatz des Rothweins schloss, und bei einer genauern Untersuchung zeigte sich derselbe bestehend aus:

Zweifach-traubensaurem Kali	88,8
Neutralem weinsaurem Kalk	6,2
Rothem Farbstoff, Fermentsubstanz etc.	5,0
	100.

Unter dem Mikroskop bemerkte er in dem Absatze allerdings auch einige prismatische Krystalle, welche saures weinsaures Kali zu seyn schienen, die Menge derselben war aber so gering, dass sie keinen Einfluss auf das Resultat der Analyse haben konnten. Phipson ist dabei der Ansicht, dass in den Absätzen von Weinen bisher noch kein saures traubensaures Kali ohne Weinstein gefunden worden sey.

Die rothen Weine, woraus sich dieses saure traubensaure Kali abgesetzt hatte, zeichneten sich durch eine vorzügliche Qualität aus.

Wenn aber das saure traubensaure Kali bei der Reinigung des rohen Weinstains in den Mutterlaugen bleibt (Jahresber. für 1853 S. 105—106) und daher der gereinigte Weinstein kein traubensaures Kali mehr enthalten soll, so lässt sich diese Angabe von Phipson wohl nur damit erklären, dass etwas Alkohol (bis zu 10 Procent) enthaltendes Wasser sich gegen saures traubensaures und weinsaures Kali ganz anders verhält wie reines Wasser.

Nach Artus (Polytechn. Centralblatt. 1866 S. 1296) geben echte Rothweine beim Schütteln einen weissen Schaum, aber einen röthlichen Schaum, wenn sie mit Hollunderbeeren, Heidelbeeren, Klatschrosen, Malvenblumen und Hartringelbeeren künstlich gefärbt sind.

Eine andere, mit einem Mikroscope ausführbare Unterscheidung des echten Rothweins vom künstlich gefärbten wird im „Böttger's polyt. Notizblatt. XIX, 176“ angegeben.

Man lässt 1 Tropfen davon abdunsten und betrachtet den Rückstand mit einem Mikroscope: von dem echten Rothwein zeigt der Rückstand eine homogene Mischung seines Farbstoffs mit den übrigen zurückgebliebenen Bestandtheilen des Weins, während der Rückstand vom gefärbten Wein dagegen Farbkügelchen von verschiedenen Formen erkennen lässt, je nachdem er mit Kirschen,

Hollunderbeeren, Malvenblüthen etc. gefärbt worden war. Ein solcher Wein hat also seinen Farbstoff nicht schon durch den Gährungsprocess assimilirt bekommen.

Jene getrennte Ablagerung der künstlichen Farbstoffe kann man auch schon auf Papier bei starker Beleuchtung und Vergrößerung erkennen. (Echter Rothwein färbt daher bekanntlich ein weisses Tischtuch oder Serviette kaum röthlich, gefärbter dagegen sehr stark).

Die im vorigen Jahresberichte, S. 178, nach Miller mitgetheilte Prüfung des Aethyl-Alkohols auf eine Verfälschung mit

4. *Methyl-Alkohol* = $C^2H^5O^2$ ist von Demselben (Pharmaceut. Journ. and Transact. VII, 318) für die Praxis noch so vereinfacht worden, dass sie nicht mehr eine Destillation nöthig macht, wenn sie in der folgenden Weise ausgeführt wird:

Man löst in einer kleinen Flasche 20 Gran zweifach-chromsaures Kali in 3 Drachmen Wasser auf, setzt 20 Tropfen Schwefelsäurehydrat und darauf $\frac{1}{2}$ Drachme von dem zu prüfenden Alkohol hinzu, lässt nach gehörig schüttelnder Vermischung 10 Minuten lang ruhig stehen, fügt so viel Kalkmilch hinzu, dass die Flüssigkeit gerade alkalisch reagirend wird, erwärmt, filtrirt und wäscht mit $\frac{1}{2}$ Unze warmem Wasser nach. Aus dem Filtrat fällt man noch restirende Chromsäure exact durch essigsäures Bleioxyd, erwärmt gelinde und filtrirt. Das nun klare, neutrale und völlig farblose Filtrat wird in gelinder Wärme bis auf 2 Drachmen verdunstet, in ein Proberohr gegossen, darin mit 1 Tropfen Acetum concentratum und der Lösung von 1 Gran salpetersaurem Silberoxyd in 30 Tropfen Wasser versetzt, dann allmähig bis zum Sieden erhitzt und 2 bis 3 Minuten lang schwach sieden gelassen. Eine dabei eintretende dunklere Färbung der Flüssigkeit selbst rührt von Aethyl-Alkohol her, auch wenn derselbe frei von Methyl-Alkohol ist, und bietet daher eine weniger zuverlässige Andeutung auf diesen Alkohol dar, als wenn man, wie nach der früheren Angabe, die Oxydationsproducte durch Destillation abgeschieden hatte. Dagegen entscheidet die Belegung der Innenseite der Proberröhre die Frage dahin dass, wenn diese Innenseite nach dem Herausgiessen der Flüssigkeit und Wiederauffüllen der Röhre mit Wasser gegen weisses Papier gehalten, rein und ungefärbt gesehen wird, kein Methyl-Alkohol vorhanden, dass aber, wenn die Innenseite *braun* belegt erkannt wird, darin ein Beweis für die Gegenwart von Methyl-Alkohol vorliegt. Auf diese Weise kann man eine Beimischung von Methyl-Alkohol in Aethyl-Alkohol entdecken, selbst wenn sie nur $\frac{1}{50}$ von dem letzteren beträgt.

Young (Pharm. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 278) hat in dem krystallisirten *übermangansauren Kali* ein für die Unterscheidung von Aethyl-Alkohol und Methyl-Alkohol, sowohl isolirt als auch in ihren Vermischungen und in Gestalt von Aether und dem Spiritus nitrico-aethereus, wie es scheint, eben so einfaches als zuverlässiges Mittel entdeckt und bei der Anwendung bewährt gefunden:

Für die Prüfungen verwendet derselbe eine Lösung von 1 Gran übermangansaurem Kali in 568 Gran Wasser.

Vermischt man nun 10 Tropfen dieser Lösung mit 284 Gran reinem *Aethyl-Alkohol*, so bekommt das Gemisch eine schöne, blassrothe Farbe, welche es wenigstens 10 Minuten lang beibehält, worauf sie dann aber allmählig von selbst verschwindet.

Stellt man denselben Versuch mit *Aethyl-Alkohol* an, dem vorher nur 2 Procent Methyl-Alkohol zugesetzt worden sind, so erhält das Gemisch sogleich eine matte hellbraune Färbung, und enthält der *Aethyl-Alkohol* einen Zusatz von 10 Procent Methyl-Alkohol (wie der „Methylatad Spirit“ der Engländer — Jahresb. für 1865 S. 179 —), so bekommt die Mischung sofort eine dunkelbraune Farbe.

Auf diese Weise kann man selbst den Gehalt von 1 Theil Methyl-Alkohol in 300 Theilen rectificirtem Spiritus entdecken. — Die Prüfung des *Aethyl-Alkohol-Aethers* auf Methyl-Alkohol-Aether und die des Spiritus nitrico-aethereus auf eine Bereitung desselben mit einem mit Methyl-Alkohol verfälscht gewesenen Weingeist habe bereits unter dem Artikel „*Aethyl-Alkohol*“ im Vorhergehenden S. 324 mitgetheilt.

Chloroformum. Da sich die früheren Klagen über eine freiwillige Zersetzung des *Chloroforms* auch in der jüngsten Zeit häufig wiederholen, so scheint Hager (Pharmac. Centralblatt VII, 426) seinen früheren Angaben entgegen doch etwas Wahres daran zu sein, und nach seiner eigenen Erfahrung der Einfluss des Lichts (Jahresb. für 1863 S. 165 und für 1865 S. 180) dieselbe nicht allein zu bedingen. Hager hatte nämlich ein Chloroform eingekauft, welches 1,496 spec. Gew. bei $+ 17^{\circ},5$ besass und auch sonst eine gute Beschaffenheit auswies. Er hatte dasselbe in einem Schranke an einem dem Tageslichte unzugänglichen Orte verwahrt und fand es dennoch nach etwa $\frac{1}{4}$ Jahr schon so sauer geworden, dass es bestimmt Salzsäuregas exhalirte. Durch Schütteln mit Magnesia verlor es den erstickenden Geruch nach Salzsäure nicht ganz, und bei einer Rectification ging es immer sauer und nach Salzsäure riechend über, mit Zurücklassung einer geringen Menge von Flüssigkeit, welche 1,5 spec. Gewicht hatte, und welche Hager für Parachloralid zu halten geneigt ist. In dem mit dem sauer gewordenen Chloroform geschüttelten Wasser fand Hager viel Salzsäure, wenig Ameisensäure und Chloressigsäure.

In Folge dieser Verhältnisse glaubt Hager, dass sich das Chloroform mit dem Sauerstoff der Luft oxydiren könne, oder dass es von vorn herein mit Chloralid, (wahrscheinlicher aber wohl Chloral = $C^4H^2Cl^3O^2$, einer Flüssigkeit von 1,502 specif. Gewicht, weil Chloralid bekanntlich ein krystallisirbarer fester Körper ist) verunreinigt gewesen sei.

Wiewohl Ursache und Zersetzungsweise des Chloroforms sich jetzt noch nicht mit Sicherheit angeben lassen, so rath Hager doch eine grosse Vorsicht bei der Aufbewahrung und Dispensirung

des Chloroforms zu handhaben. Die Aufbewahrung eines bei der Prüfung sich völlig bewährten Chloroforms soll zu 2 bis 3 Unzen vertheilt in ganz angefüllten und gut schliessenden Gläsern an einem kühlen und dunklen Orte geschehen, weil das Sauerwerden wahrscheinlich nicht gleich rasch jede Portion treffen werde, und selbstverständlich darf ein sauer gewordenes Chloroform niemals dispensirt werden, und hat man dasselbe also häufig und besonders noch vor jeder Dispensation sorgfältig zu prüfen.

Eben so gibt auch Städeler (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXII, 329) an, dass gegenwärtig ein Chloroform im Handel vorkomme, welches sich in fortwährender Veränderung befinde, welches ferner durch Behandeln mit etwas Kali und Rectificiren den Geruch des reinen Chloroforms erlange, aber dann doch rasch wieder sauer werde und den Geruch nach Phosgengas (Chlorkohlenoxyd) annehme. Städeler hat ferner bemerkt, dass ein solches in Zersetzung begriffenes Chloroform das Bilirubin (Gallenroth) nicht mit gelber oder orangerother Farbe, sondern mit grüner Farbe auflöse, und dass dasselbe auch eine gelbe Lösung von Bilirubin in gutem Chloroform rasch grün färbe, in Folge dessen er das Bilirubin für ein vortreffliches Reagens erklärt, um ein solches unrichtiges Chloroform von einem richtigen zu unterscheiden, indem schon weniger als 1 Milligramm Bilirubin hinreicht, die grüne Färbung hervorzurufen, selbst wenn die Veränderung des Chloroforms erst so eben begonnen hat und dasselbe noch nicht einmal nach dem Phosgengas riecht. Dieselbe grüne Färbung ruft auch Chlor mit dem Bilirubin hervor, denn wenn man eine gelbe Lösung von Bilirubin in gutem Chloroform mit wenig Chlorwasser durchschüttelt, so färbt sie sich prächtig grün, aber durch mehr Chlorwasser wird sie dann ganz entfärbt.

Bei einem guten und regelrecht aus Weingeist bereitetem Chloroform hat Städeler eine solche Veränderung nie beobachtet.

Das Bilirubin für die obige Prüfung wird sehr leicht erhalten, wenn man dunkelgefärbte Gallensteine zerreibt, das Pulver durch Behandeln mit Aether völlig von Fett befreit, den Rückstand eine Zeitlang mit Salzsäure digerirt, die dunkelblaugrüne Masse völlig mit Wasser auswäscht, trocknet, den trocknen Rückstand mit Chloroform erschöpft, die filtrirte Lösung verdunstet und den Rückstand durch absoluten Alkohol von Bilifuscin befreit und das zurückbleibende Bilirubin trocknet. Es ist dann schon brauchbar, aber noch nicht völlig rein, und will man es völlig rein haben, so muss man es wieder in Chloroform lösen, die filtrirte Lösung verdunsten, den Rückstand mit Aether und Alkohol behandeln, das dabei zurückbleibende Bilirubin noch einmal in Chloroform lösen, die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung des Bilirubins verdunsten und nun dasselbe durch Alkohol ausfällen, damit waschen und trocknen. Es ist dann ein orangefarbiges Pulver, was sich in Chloroform mit derselben Farbe löst.

Noch einfacher erhält man ein für diese Reaction hinreichend reines Bilirubin, wenn man nach Dragendorff (Pharmac. Zeit-

schrift für Russland) Ochsen-galle auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit rectificirtem Schwefelkohlenstoff auszieht, den geklärten Auszug verdunsten lässt, den Rückstand wiederholt mit Alkohol und dann mit Aether behandelt, wobei das hinreichend reine Bilirubin als ein rother krystallinischer in Alkohol und Aether schwer löslicher Körper zurückbleibt, und noch rascher kann man ein kleines Quantum von einem zu obiger Reaction brauchbaren Bilirubin erhalten, wenn man frische Ochsen-galle mit Wasser verdünnt, ein wenig Salzsäure hinzufügt, nun mit rectificirtem (also schwefelfreien) Schwefelkohlenstoff schüttelt, den klar wieder abgeschiedenen Schwefelkohlenstoff verdunstet und den Rückstand mit Alkohol und Aether behandelt, wobei das anwendbare Bilirubin zurückbleibt.

Dragendorff sowohl als auch Neubauer (Zeitschrift für analyt. Chemie V, 213) haben die vorhergehenden Angaben von Städeler völlig richtig befunden, und Ref. kann hinzufügen, dass er ein vor mehr als 15 Jahren aus Weingeist selbst bereitetes und namentlich zur Reinigung auch mit concentrirter Schwefelsäure behandeltes Chloroform besitzt, welches seitdem an einem schattigen Orte aufbewahrt, sich auch noch jetzt unverändert und gut zeigt.

Bei der grossen Bedeutung des Chloroforms als Heilmittel liegt hier offenbar ein höchst wichtiger Gegenstand für eine gründliche und wissenschaftliche Erforschung vor. So viel steht aber wohl schon fest, dass ein richtig hergestelltes, reines und der Formel $C_2H_2Cl_3$ entsprechendes Chloroform sich beim Aufbewahren nicht verändert, wenn man es nur gegen Sonnenlicht und gut auch gegen Tageslicht schützt, und fragen wir also nun, wie und aus welchen Materialien wird jenes so leicht zersetzbare Chloroform hergestellt? ist dasselbe wahres Chloroform und sind es nur fremde Beimischungen, auf deren Kosten nur allein unter allen Umständen die erwähnten Zersetzungsphänomene stattfinden? welche Körper betreffen die fremden Beimischungen und welche Producte gehen daraus bei der Selbstzersetzung hervor?

Diese Fragen werden gewiss von nun alle Kräfte in Bewegung setzen. Wäre es dabei nicht einfach und sehr erleichternd, den Weg, welchen ein solches veränderliches Chloroform im Handel bis zu unseren Händen nimmt, bis zur Quelle, d. h. bis dahin zu verfolgen, wo es bereitet wird, um hier zu sehen, wie die Fabrication geschieht, und wie es in Folge derselben beschaffen seyn kann?

So hat auch schon Hager (dessen Centralhalle VII, 441) wieder einen Nachtrag zu seinen vorhin mitgetheilten Angaben geliefert, worin wir über obige Fragen aber noch keine wünschenswerthe Aufklärung erhalten. Derselbe berichtet nämlich, dass ihm in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten her Mittheilungen über ein zur Zersetzung geneigtes Chloroform gemacht worden seyen, woraus er nur folgern könne, dass da nicht einerlei Chloroform vorgelegen habe, und dass auch die Ursache der Zersetzung dieser Chloroformproben eine verschiedene gewesen zu seyn scheine, und daraus

schliesst Hager wiederum weiter, dass einerlei Reinigungs- und Verbesserungsmethode nicht auf alle solche unrichtigen Chloroformproben gleich gut anwendbar sey, bei der einen also wohl den Zweck erreichen lasse, bei einer anderen aber wieder auch nicht. So hat ihm Stelzner mitgetheilt, dass er ein eingekauftes und zur Zersetzung geneigtes Chloroform dadurch richtig beschaffen erhalten hätte, dass er es mit Wasser und Kalilauge geschüttelt und nach der Absonderung davon rectificirt habe, während diese Behandlung bei dem Hager vorliegenden Chloroform den Zweck verfehlte.

Zufolge einer Mittheilung aus Petersburg war dort ein solches Chloroform vorgekommen, welches Schwefelsäure beim Schütteln damit braun färbte etc.

Hager hat ferner wahrscheinlich Recht, wenn er der Ansicht ist, dass ein so zur Zersetzung geneigtes Chloroform höhere Chlorsubstitutionsproducte enthalten, die sich freiwillig zersetzten, und welche, da sie alle einen höheren Siedepunkt als Chloroform hätten, bei einer vorsichtigen Rectification am Ende zurückbleiben würden und dann erkannt werden könnten.

Die düstere Vorstellung von einem stabilen und von einem zur Zersetzung geneigten Chloroform ist übrigens nicht mehr neu, und hat sie selbst schon einmal eine wunderliche Annahme zur Erklärung gefunden (Jahresb. für 1849 S. 158—160 und für 1851 S. 137); sie ist nur seitdem durch Lieferung eines guten Chloroforms von Seiten der Fabrikanten in Vergessenheit gerathen und wäre auch gewiss eingeschlafen geblieben, wenn Apotheker nach den damals und gleich darauf noch weiter gründlich erprobten Regeln das Chloroform selbst bereitet hätten.

Jedenfalls ist ein sich veränderlich zeigendes Chloroform für die Aufnahme in Apotheken unbedingt unzulässig!

5. *Amyl-Alkohol* = $C^{10}H^{24}O^2$. Die Derivate oder Verwandlungsproducte von dem diesen Alkohol angehörig

Amylen = $C^{10}H^{20}$ durch Chlor sind von Bauer (Sitzungsberichte der K. K. Acad. der Wissens. zu Wien LIII, 692) genauer studirt worden, und glaube ich hier die Resultate vorführen zu müssen, weil dieser Körper selbst einmal medicinische Anwendung gefunden hat (Jahresb. für 1857 S. 173), und weil die durch das Chlor daraus entstehenden Substitutionsproducte bei dem jüngst am Chloroform gemachten Beobachtungen (S. den Artikel im Vorhergehenden „Chloroformum“ und Jahresber. für 1849 S. 158 und für 1853 S. 122) vielleicht eine Rolle spielen könnten.

Schon vor 6 Jahren hatte Guthrie gefunden, dass das Amylen das Chlorgas absorbire und dabei Salzsäuregas entwickele, aber er hatte die Producte davon nicht weiter verfolgt, und Bauer hat nun darüber die folgenden Resultate erhalten:

Das Amylen absorbirt schon bei -15° grosse Mengen von Chlorgas, aber ohne dass dabei eine bedeutende Entwicklung von Salzsäuregas stattfindet. Nachdem dann so bei jener niederen Tempera-

tur mit dem Einleiten des Chlorgases lange Zeit fortgefahen war, wurde das Einleiten noch unter Umgebung des Gefässes mit nur kaltem und zuletzt mit siedendem Wasser fortgesetzt, wodurch am Ende eine Flüssigkeit entstand, welche nach dem Abwaschen mit alkalischem und dann mit reinem Wasser und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium bei $+ 40^\circ$ anfang zu sieden, ihren Siedepunkt dann aber allmählig so erhöhte, dass er über $+ 240^\circ$ hinaufging. Das Destillationsproduct wurde dann einer fractionirten Rectification unterworfen und durch diese daraus erhalten:

a. *Monochloramylen* = $C^{10}H^{18}Cl$ oder Amylen, worin 1H gegen 1Cl ausgewechselt worden ist. Dasselbe ist eine sehr bewegliche, zwischen $+ 90$ und 95° siedende Flüssigkeit, welche 0,9992 spec. Gewicht bei 0° hat. Dasselbe betrug nur relativ sehr wenig.

b. *Amylenchlorid* = $C^{10}H^{20} + 2Cl$ oder eine directe Verbindung des Amylens mit 2 Aequivalenten Chlor, welches auch schon von Guthrie aus dem Amylen durch Phosphorchlorid erhalten worden ist. Es siedet bei $+ 145^\circ$, und hat 1,2219 specif. Gewicht bei 0° . Es beträgt die grösste Menge von dem Product des Amylens durch Chlor und erklärt, warum das Amylen viel Chlor absorhirt, aber nur wenig Salzsäuregas dabei entwickelt.

c. *Chloramylenchlorid* = $C^{10}H^{18}Cl + 2Cl$ oder eine Verbindung von Monochloramylen mit 2 Aequivalenten Chlor, welches aus dem Theil des Destillats, welcher bei $+ 160$ bis $+ 190^\circ$ übergegangen war, sich in weissen, federartig zusammenhängenden Krystallen beim Abkühlen ausschied. — Die davon abgeschiedene Flüssigkeit scheint dieselbe Verbindung zu seyn, aber isomerisch verschieden und daher flüssig.

d. *Bichloramylenchlorid* = $C^{10}H^{16}Cl_2 + Cl_2$ oder eine Verbindung von 2 Aequivalenten Chlor mit einem Amylen, worin 2H gegen 2Cl ausgewechselt worden sind. Dasselbe bildet sich in ansehnlicher Menge durch das Chlor am Ende bei $+ 100^\circ$. Es ist eine wasserhelle, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei $+ 220$ bis 230° siedet, 1,4292 specif. Gewicht bei 0° hat und mit grünesäumter Flamme verbrennbar ist.

Ob aber diese Körper, was für ihr mögliches Vorkommen in Chloroform zu erfahren von Interesse gewesen wäre, sich leicht und mit Bildung von Salzsäure zersetzen, ist nicht erforscht worden.

6. *Capryl-Alkohol*. Da die Resultate der Untersuchungen über die Producte der trocknen Destillation des ricinölsauren Natrons von Bouis, Städeler, Limpricht etc., wie sie in den Jahresberichten für 1858 S. 184 und für 1861 S. 195 nachgelesen und aus denselben zurückverfolgt werden können, so verschieden ausgefallen waren, dass man nicht sicher sagen konnte, ob dabei dieser Capryl-Alkohol = $C^{16}H^{36}O^2$ oder der

Oenanthyl-Alkohol = $C^{14}H^{32}O^2$ gebildet würde, so hat Chopmann (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. III, 290) neue Versuche darüber angestellt, und glaubt derselbe sicher gefunden zu haben,

dass unter gewissen Umständen dabei beide Alkohole zugleich auftreten können, wenigstens hat er aus dem Destillat beide Alkohole isolirt erhalten.

7. *Benzyl-Alkohol* = $C^{14}H^{16}O^2$. Dieser Alkohol ist von Lippmann (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVII, 252) dadurch künstlich hervorgebracht worden, dass er Chlorbenzoyl = $C^{14}H^{10}ClO^2$ bei völligem Ausschluss von Wasser mit flüssigem Natriumamalgam in einem langsamen Strom von Salzsäuregas behandelte. Nach



hatte sich dann zuerst Bittermandelöl und aus diesem wiederum der Benzyl-Alkohol erzeugt. Das Natrium-Amalgam allein liess das Chlorbenzoyl selbst bei mehrtägiger Berührung unverändert.

8. *Styryl-Alkohol* (Styron) = $C^{18}H^{20}O^2$. Aus der diesem Alkohol angehörigen

Zimmetsäure = $H + C^{18}H^{14}O^3$ hat van Rossum (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 361) die folgenden Derivate dargestellt:

a. *Zimmetsäure-Amid* = $C^{18}H^{14}O^2 + NH^2$, indem er die Zimmetsäure zuerst in Chlorzimmetsäure = $H + C^{18}H^{14}ClO^2$ verwandelte und diese mit starkem Ammoniakliquor behandelte, wodurch ein weisser, aus Salmiak und dem neuen Amid bestehender Brei entstand, woraus der erstere mit Wasser ausgewaschen wurde, um dann das Amid mit heissem Wasser zu krystallisiren, wobei es in glänzenden, weissen, blättrigen Krystallen anschoss.

b. *Zimmetsäure-Nitril* = $C^{18}H^{14}N$ oder $C^{16}H^{14} + Cy$, dadurch dass er das Zimmetsäure-Amid mit Phosphorsuperchlorid = PCl^5 behandelte, das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirte und den Rückstand mit Kalilauge behandelte, wobei sich das Nitril bildet und abscheidet. Es ist eine farblose Flüssigkeit, siedet zwischen $+ 254$ und 255° , erstarrt beim Abkühlen, schmilzt aber schon wieder bei $+ 11^\circ$, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. — Leitet man in die mit etwas Ammoniak versetzte Lösung in Alkohol reichlich Schwefelwasserstoff, verdunstet die Lösung auf $\frac{1}{4}$ ihres Volums, löst den sich dann ausscheidenden Niederschlag in siedendem Wasser und filtrirt unzersetzt gebliebenes Nitril ab, so schießt daraus beim Erkalten das

c. *Thiozimmetsäure-Amid* = $C^{18}H^{14}S^2 + NH^2$ in prächtigen, goldgelben und glänzenden blättrigen Krystallen an.

d. *Nitrozimmetsäure* = $C^{18}H^{12}NO^3$ entsteht, wenn man die Zimmetsäure zu kleinen Portionen nach einander in ein gut abgekühlt erhaltenes Gemisch von 1 Theil starker Salpetersäure und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure einträgt und dann Wasser zusetzt. Es ist dabei nicht nöthig, dass man nach Mitscherlich, der diese Säure entdeckt und beschrieben hat, eine von niederen Säurestufen freie Salpetersäure anwendet.

e. *Nitrozimmetsäure-Aether* = $C^4H^{10}O + C^{18}H^{12}\overset{\cdot\cdot}{N}O_3$ bildet sich, wenn man zimmetsaures Aethyloxyd in starker Salpetersäure auflöst. Nach bisherigen Angaben sollte dies nicht der Fall seyn.

9. *Phenyl-Alkohol*. (Phenylsäure, Carbonsäure etc.). Die bekanntlich für diesen Alkohol = $C^{12}H^{12}O^2$ als so charakteristisch aufgestellte und dessen völlig entwässerten Zustand ausweisende Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur zu krystallisiren (Jahresb. für 1865 S. 181), scheint sich fast in einer gewiss unerwarteten und offenbar einen Betrug involvirenden Weise aufzuklären. Nach den Angaben von Parisel *Annuaire pharmaceutique* und *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland* V, 187) soll dieselbe nämlich von Fabrikanten dadurch erzielt werden, dass sie in dem flüssigen Phenyl-Alkohol mit Hülfe von Wärme eine gewisse Menge von Naphthalin auflösen, welches dann beim Erkalten daraus in Krystallen wieder anschießt und dem Fabrikat das bekannte halbkrySTALLisirte Ansehen gibt.

So lange, als von dem krystallinischen Phenyl-Alkohol in Frankreich das Pfund mit 20 Franken, dagegen das Pfund von dem nur flüssigen Phenyl-Alkohol mit nur 5 Franken bezahlt wurde, bestand darüber also ein sehr lukratives Geheimniss, was aber nach dem allmäligen Herabdrücken des Preises für den ersteren auf 6 Franken fürs Pfund der Veröffentlichung vorzuenthalten kein Interesse mehr gewährte.

Man kann das Naphthalin aus dem flüssigen Phenyl-Alkohol zur (aber doch wohl nur theilweisen) Abscheidung bringen, wenn man das krystallinische Präparat mit einer grösseren Menge heissen Wasser schüttelt und nun erkalten lässt: Der Phenyl-Alkohol hat sich dann unter dem Wasser ölförmig angesammelt, während Krystallfitter von dem Naphthalin theils an den Seitenwänden des Glases hängen und theils in dem Wasser umherschwimmen.

Dass dieser Kunstgriff häufig und selbst wohl sehr allgemein seine Rolle gespielt hat und noch spielen dürfte, kann vielleicht nicht in Abrede gestellt werden, dass er aber dem Phenyl-Alkohol stets als Ursache seiner Krystallisirbarkeit zu Grunde liegen sollte, erscheint mir nach dem, was Calvert und Hofmann (Jahresb. für 1865 S. 181 und 186) über den Phenyl-Alkohol und das *Kreosot* als im Wesentlichen identische Körper angegeben haben, noch nicht klar erwiesen zu sein, so dass weitere Nachforschungen darüber noch entscheiden müssen. (Vergl. weiter unten auch den Artikel „Kreosotum“.)

Nach Crookes (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 267) soll ferner der Carbonsäure (Phenyl-Alkohol) häufig Steinkohlentheeröl substituirt werden, diese Betrugerei aber schon durch die Löslichkeit der Carbonsäure in 65 bis 70 Theilen Wasser oder in ihrem zweifachen Volum Natronlauge zu erkennen sein, indem sich darin das Steinkohlentheeröl fast gar nicht löst. Für die Prüfung bringt man daher die verdächtige Carbonsäure in einer Flasche mit der 70fachen Menge warmem Wasser zusammen und schüttelt dann

von Zeit zu Zeit gut durch einander; der Theil, welcher sich nun nicht von der Carbolsäure aufgelöst hat, betrifft das zugesetzte oder ganz dafür substituirt Steinkohlentheeröl. Oder man schüttelt allemal 5 Theile der verdächtigen Carbolsäure mit der Lösung von 1 Theil kaustischem Natron in 10 Theilen warmem Wasser, und was sich dann davon nicht auflöst, ist Steinhohlentheeröl.

Körner (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVII 197) hat aus dem Phenyl-Alkohol eine Reihe von Substitutions-Producten mit Brom und mit Jod hervorgebracht, von denen hier die

Monojodphenylsäure = $C^{12}H^{10}JO^2$ in so fern erwähnt zu werden verdient, als sie, wie Körner (Compt. rend. LXIII, 564) in einem Nachtrage zu der ersten Abhandlung weiter nachweist, in selbst 3 Modificationen auftreten kann, wovon die eine beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat gleichzeitig

Brenzcatechin (Brenzcatechusäure, Brenzmoringersäure, Oxyphenensäure — Jahresb. für 1854 S. 23) = $C^{12}H^{12}O^4$ oder $C^{12}H^8O^2 + 2H$ und

Hydrochinon = $C^{12}H^{12}O^4$ (Jahresb. für 1864 S. 46) hervorbringt, während eine andere Modification davon, welche Körner *Parajodphenylsäure* nennt, beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat das damit isomerische oder polymerische

Resorcin = $C^{12}H^{12}O^4$ erzeugt, eine Zuckerart, welche Hlasiwetz entdeckt und beschrieben hat. (S. S. 97 dieses Berichts.)

Lesimple (Annal. der Chemie und Pharmacie CXXXVIII, 375) hat ferner den diesem Phenyl-Alkohol angehörigen

Phenyläther (Phenylöxyd) = $C^{12}H^{10}O$ oder $C^{24}H^{20}O^2$ direct aus dem Phenyl-Alkohol auf die Weise dargestellt, dass er daraus mit Phosphorsäure zuerst das phosphorsaure Phenylöxyd = $(C^{12}H^{10}O)_3 + \ddot{P}$ bereitete und aus diesem dann die Phosphorsäure mit Kalk wegnahm.

Dieser Aether bildet kleine farblose Krystallblätter, die bei $+80^\circ$ schmelzen und erst bei $+51^\circ$ wieder erstarren.

Der Körper, welchen Limpricht und List durch trockne Destillation von benzösaurem Kupferoxyd erhalten haben, erscheint Lesimple problematisch, da ihm Limpricht selbst später eine andere Formel gegeben hat.

10. *Allyl-Alkohol* = $C^6H^{12}O^2$. Die von Wertheim (Jahresb. für 1844 S. 28) angegebene Bereitung des

Allyloxyds = $C^6H^{10}O$ (von dem sich nach demselben auch eine kleine Menge schon fertig gebildet im Knoblauchöl vorfinden sollte) aus Schwefelallyl = $C^6H^{10}S$ und salpetersaurem Silberoxyd ist von Ludwig (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 356) einer experimentellen Prüfung unterzogen worden, und hat sie sich dabei als ein Irrthum herausgestellt.

Ludwig bereitete zuerst aus Allyljodür = $C^6H^{10}J$ (Jahresb. für 1858 S. 188) und Schwefelkalium das Allylsulfid = $C^6H^{10}S$, und als er dann dieses ölförmige Liquidum (bekanntlich das Knoblauchöl) in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd brachte

entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, dem nur sehr wenige braune Flocken beigemischt waren. Der krystallinische Niederschlag entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $C^6H^{10}S + Ag\ddot{N}$ und ist also nur eine directe Verbindung von 1 Atom Allylsulfid mit 1 Atom salpetersaurem Silberoxyd. Wurde dann diese Verbindung mit Ammoniakliquor behandelt, so wirkte derselbe auf das salpetersaure Silberoxyd in derselben Art, wie im freien Zustande ein, unter Abscheidung eines ölartigen Körpers, der nur Allylsulfid, aber nicht, wie Wertheim angegeben hat, Allyloxyd war, und zeigt Ludwig dann noch, worin Wertheim's Irrthum begründet gewesen ist.

Eine künstliche Darstellung des Allyloxyds ist demnach noch unbekannt und muss sie, wenn man diesen Körper haben wollte, erst noch aufgesucht werden.

Allyljodür = $C^6H^{10}J$. Dieser Körper, welcher bekanntlich zur Bereitung des flüchtigen Senföls aus Glycerin mit Phosphorjodür (Jahresb. für 1858 S. 188) hergestellt wird, ist von Erlenmeyer (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXIX, 211) auch dadurch aus dem Glycerin erhalten worden, dass er in der Absicht, den genetischen Zusammenhang zwischen Glycerin = $C^6H^{16}O^6$, Propyl-Glycol = $C^6H^{16}O^4$ und Propyl-Alkohol = $C^6H^{16}O^2$ noch klarer wie bisher nachzuweisen, 1 Atom Glycerin mit wenig mehr als 2 Atomen Jodwasserstoff 5 Stunden lang in einer verschlossenen Röhre auf $+145^\circ$ erhitzte und die dabei entstandene schwach gelbliche Flüssigkeit, worin sich kein Jod, aber eine schwarze Masse ausgeschieden hatte, nach Entfernung derselben der Destillation unterwarf, wobei das Allyljodür reichlich überging. Ob diese Darstellung des Allyljodürs nun practischer ist, als die mit Phosphorjodür müssen weitere Prüfungen ausweisen. Hier erinnere ich daran, dass Berthelot (Jahresb. für 1855 S. 136) durch eine ähnliche Behandlung des Glycerins mit Jodwasserstoff ein *Jodhydrin* = $C^{12}H^{22}JO^6$ erhalten hat, in Gestalt dessen nach ihm das Jod im Leberthran vorzukommen scheint.

Die Verfolgung dieses Resultats und die zur Erreichung der Absicht noch weiter angestellten Versuche und wissenschaftlichen Beurtheilungen der Resultate müssen in der Abhandlung nachgelesen werden.

In Betreff des sehr wahrscheinlich diesem Alkohol angehörigen Aldehyds, des sogenannten

Acroleins = $C^6H^8O^2$ glaubt Wittstein (Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 444) dem Weil. Hofr. und Prof. Buchner die Ehre der Entdeckung dieses Körpers noch einmal vindiciren zu sollen, indem dieser denselben schon 1825 in seinem „Repert. f. d. Pharmac. XXII, 411“ unter dem Namen *Pyrofettäther* oder *Pimelin* beschrieben hätte, während man diese Entdeckung noch fortwährend bald Brandes bald Redtenbacher zuschrieb, welche doch, wie er schon 1847 in seinem „Handwörterbuche der Chemie II, 361“ nachgewiesen habe, der Erstere um 10 Jahre, und der Letztere noch später darüber nur weiter gearbeitet hätten.

11. *Camphyl-Alkohol* = $C^{20}H^{36}O^2$. Mit dem Aldehyd dieses einatomigen Alkohols oder dem wohl bekannten

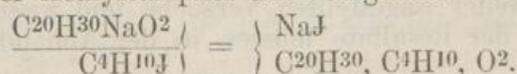
Campher = $C^{20}H^{32}O^2$ hat Baubigny (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 408) verschiedene Versuche ausgeführt und deren Resultate mitgeteilt:

Löst man etwa 150 Grammen Campher in $\frac{1}{2}$ Liter eines gegen Natrium sich indifferent verhaltenden Kohlenwasserstoffs, am besten Toluol, auf und bringt man dann 15 bis 17 Grammen Natrium hinein, so erfolgt kalt noch keine Reaction, aber bei $+ 90^\circ$ eine so stürmische Entwicklung von Wasserstoffgas, dass man einen grossen Kolben anwenden und das Natrium portionsweise eintragen muss. Beim Erkalten scheidet sich dann ein krystallisirter Körper ab, der sich so leicht durch Wasser und daher auch schon an der Luft wieder in Campher zurück verwandelt, dass er für eine Analyse nicht richtig hergestellt werden konnte, von dem aber Baubigny annimmt, dass er = $C^{20}H^{30}NaO^2$, also Campher sei, worin 1H gegen 1Na ausgewechselt worden ist.

Als er dann die direct hergestellte Lösung desselben in dem Toluol mit Jodäthyl versetzte und die Mischung auf $+ 60$ bis 70° erwärmte, so schied sich Jodnatrium ab und die Flüssigkeit gab dann beim Abdestilliren des Toluols ein Gemisch von nicht verwandeltem Campher (der nämlich zur völligen Verwandlung 23 Grammen Natrium gebraucht haben würde) und von

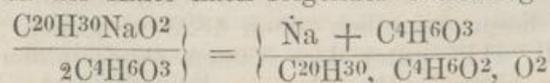
Aethyl-Campher = $C^{20}H^{30}, C^4H^{10}, O^2$, also Campher, worin 1H gegen 1 Atom Aethyl = C^4H^{10} ausgewechselt worden war.

Der durch Abtropfen, Auspressen, Abkühlen, Befreien von dabei auskrystallisirtem Campher und wiederholte fractionirte Destillation rein dargestellte Aethyl-Campher ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure etc. auflöst. Er riecht und schmeckt dem Campher ähnlich, siedet und destillirt ohne Zersetzung bei $+ 226$ — 231° , hat 0,946 specif. Gewicht bei $+ 22^\circ$, und dreht die Polarisations-Ebene des Lichts stärker nach Rechts als Campher. War die Natriumverbindung nun = $C^{20}H^{30}NaO^2$, so entsteht der Aethylcampher nach folgender Gleichung



Mit Acetylchlorür = C^4H^6Cl und Acetylbromür = C^4H^6Br konnte aus dem Natriumcampher in ähnlicher Weise ein

Acetyl-Campher = $C^{20}H^{30}, C^4H^6O^2, O^2$ nicht hervorgebracht werden, aber dagegen mit wasserfreier Essigsäure, welche ziemlich heftig schon in der Kälte nach folgender Gleichung



auf den Campher reagirt. Die Trennung von unverändertem Campher und die Reinigung geschieht wie beim Aethylcampher.

Der Acetyl-Campher ist ebenfalls eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether,

riecht schwach nach Campher, schmeckt brennend, siedet und destillirt unverändert bei + 227 bis 230°, hat 0,986 specif. Gewicht bei + 20°, und dreht die Polarisations - Ebene des Lichts nur schwach nach Rechts.

6. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

a. Olea aetherea. Aetherische Oele.

Ausbeute an ätherischen Oelen aus Vegetabilien. Eine sehr werthvolle und sichere Annahmen gewährende Mittheilung darüber hat Zeise (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 65) gemacht, indem derselbe schon seit vielen Jahren die Darstellung zahlreicher Oele im Grossen betreibt und nur angibt, was er selbst bekommen hat, und zwar mit einer Sorgfalt und Rechtlichkeit, dass man sich auf die von ihm gelieferten Oele wohl sicher verlassen kann, wie denn auch die Redaction jener Zeitschrift in einer Nachbemerkung den von ihm erhaltenen Oelen nach einer damit vorgenommenen Untersuchung eine ganz vorzügliche Qualität zuerkennt.

Zeise bemerkt zunächst sehr richtig dass, wie wir auch schon lange wissen, die Vegetabilien je nach den ungleichen cosmischen und terrestrischen Verhältnissen, unter welchen die Vegetation stattfand, je nach der Stufe ihrer natürlichen Entwicklung, je nach der Dauer der Aufbewahrung nach dem Einsammeln etc., allerdings wohl in ihrem Gehalt an ätherischen Oelen grosse Differenzen herausstellen könnten, indem z. B. die in heissen und trocknen Jahren gewachsenen Pflanzen immer öltreicher seyen, als welche in kalten und nassen Jahren gewachsen wären, indem ferner alte Cubeben stets weniger Oel lieferten als frische etc., dass jene beobachteten Differenzen in der Ausbeute theilweise aber auch in der ungleich zweckmässigen Bereitungsweise der Oele gesucht werden müsse. (Soviel mir bekannt, bereitet Zeise die Oele durch Dampfdestillation; er hat jedoch nichts darüber bemerkt, und wäre es daher sehr wünschenswerth, wenn er uns das Verfahren, welches von ihm nach vieljährigen Erfahrungen als bestes erkannt worden und angewandt wird, einmal in allen Einzelheiten vorlegen würde, in so fern es sich hier nicht bloss darum handelt, viel Oel, sondern dasselbe auch möglichst unverändert zu erhalten).

Aber auch mit Rücksicht auf alle diese Veranlassungen wird es darum doch noch nicht erklärlich, wie einige Oele im Handel so unverhältnissmässig billiger vorkommen, als dieser die Materialien dazu darbietet, so dass Zeise die Darstellung derselben wohl einmal angefangen, aber auch wieder aufgegeben hat, weil er dabei einen zu grossen Schaden machte, wie namentlich bei dem Oleum Cinnamomi, Cardamomi und Sassafras. So z. B. kostet 1 Pfund Cardamomenöl im Handel 50 Rthlr., während Zeise dasselbe aus den käuflichen Cardamomen nie unter 90 bis 96 Rthlr. herzustellen im Stande war; ferner kostet 1 Pfund des aus Nordamerika in unseren Handel kommenden Sassafrasöls 1 $\frac{1}{3}$ Rthlr., aber Zeise konnte

dasselbe aus dem von dort in unseren Handel gebrachten Sassafrasholz nicht unter 5 $\frac{1}{3}$ Rthlr. herstellen. Damit will Zeise nun zwar nicht ausgesprochen haben, dass diese Oele des Handels unecht oder verfälscht seyen, sondern er sucht die Ursache des niedrigeren Preises vielmehr darin, dass dieselben in der Heimath der betreffenden Pflanzen bereitet worden wären, wo die Materialien für die Oele billiger zu stehen kämen, und was seine Vermuthung wegen des Zimmetöls anbetrifft, so habe ich sie schon bei „Cinnamomum zeilanicum“ S. 58 vorgelegt, weil sie auch den ceylonischen Zimmet als solchen betrifft.

Zeise hat die erhaltenen Mengen der ätherischen Oele durchweg für 100 Pfund der Materialien angegeben, ich habe sie wegen einer einfacheren Uebersicht und des bequemeren Gebrauchs auf Procente von demselben berechnet und diese in der folgenden Tabelle den vorangesetzten Materialien hinzugefügt.

Materialien:	Oelprocente:
Herba Absinthii rec.	0,12
Semen Amomi	2,6 — 3,0
Amygdal. amar.	0,72 — 0,84
Semen Anisi vulg.	2,0
Semen Anisi stellati	4,3 — 4,9
Cardamom. min.	2,18
Semen Carvi	3,54 — 4,48
Caryophyll. de Bourbon	18,0
„ de Zanzibar	16 — 16,5
Cortex Cascarillae	0,6 — 0,84
Flor. Chammom. rom. sicc.	0,39
Flor. Chammom. vulg. sicc.	0,06 — 0,186
Lignum Pini Cedri	1,18 — 2,12
Cinnam. acut. ceylon.	0,42 — 1,69
„ „ javan.	1,19
Balsam. Copaivae	58 — 67
Cubebae	6,5 — 12,5
Lign. Cupressi thyoides	3,36
Sem. Foenicul. vulg.	3,5 — 3,75
Bacc. Juniperi	0,72 — 0,84
Bacc. Lauri	0,69 — 0,78
Macis	7,0
Nuc. Moschatae	3,54
Herb. Menth. pip. sicc.	0,69
Nuc. Amygdal. persic.	0,84 — 0,96
Piper nigrum de Batav.	2,34
„ „ de Singapour	2,22
Herba Sabinæ sicc.	2,75
Lign. Santali alb.	1,25 — 2,75
Lign. Sassafras	0,72
Sem. Sinap. nigr. Holl.	0,42 — 0,66
„ „ Italic.	0,42 — 0,66
Radix Zingiberis	1,08.

Selbstverständlich liefern die Materialien um so viel mehr Oel als das damit überdestillirende Wasser weniger davon auflösen kann.

Prüfung ätherischer Oele auf Alkohol. Hierzu hat Puscher (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 219) das *Anilinroth* (Fuchsin) empfohlen, indem sich dasselbe gar nicht in ätherischen Oelen, aber so leicht in Alkohol löst, dass man damit eine Verfälschung noch erkennen kann, selbst wenn der Gehalt an Alkohol nur 1 Procent beträgt. Bei dieser Gelegenheit bemerke ich, dass das

Anilinroth (Fuchsin) nicht, wie im Jahresberichte für 1863, S. 138, mit einem! berichtet steht, *farblose* Krystallblätter bildet, sondern dass es nach dem Trocknen grüne, metallisch glänzende, nicht krystallinische Schüppchen darstellt, die sich jedoch mit rother Farbe wenig in Wasser und leicht in Alkohol lösen.

Oleum Amygdalarum aethereum. Wird das *Bittermandelöl* = $C^{14}H^{12}O^2$ mit allmählig hinzugefügten kleinen Mengen von wasserfreier Phosphorsäure so behandelt, dass keine Erhitzung dabei stattfindet und nur bis daraus ein breiförmiger Syrup entstanden ist, der eine gelbbraunliche Farbe hat, so ist, wie Hlasiwetz & Grabowsky (Zeitschrift f. Chemie 2 Ser. II, 390) gezeigt haben, zwar noch etwas unverändertes Bittermandelöl vorhanden, was man dann abdunsten oder abdestilliren kann, aber ein gewisser grösserer Theil des Oels hat sich in ein sprödes, geruchloses und dem Colophonium ähnliches Harz verwandelt. Durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser kann es dann rein erhalten werden, und eigenthümlich ist es dabei, dass das Wasser die Alkohollösung nur milchig trübe macht, dass aber ein wenig Salzsäure die sofortige Abscheidung des Harzes bewirkt.

Dieses Harz löst sich nur theilweise in Aether, und die Lösung in Alkohol wird nicht durch Bleizucker gefällt.

Dasselbe soll ferner die Zusammensetzung des Alphaharzes der Benzoe (= $C^{120}H^{132}O^{24}$ — Jahresb. für 1865 S. 26) haben und daher seine Eigenschaft erklärlich finden lassen, dass es bei einer trocknen Destillation viel Benzoesäure, dickes brenzliches Oel etc. und beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat ausser Benzoesäure auch Paraoxybenzoesäure liefert.

Setzt man zu viel wasserfreie Phosphorsäure oder diese zu rasch hinter einander und schliesslich in zu grosser Menge zu dem Bittermandelöl, und sorgt man dabei nicht für gute Abkühlung desselben, so erfolgt zwar dieselbe Verwandlung in jenes Harz, aber auch die Bildung von directen und indirecten, namentlich stark gefärbten anderen Producten.

Oleum Anisi. Aus einer auf Versuche gegründeten Mittheilung von Boutterreau (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. II, 559) erfahren wir, dass das bekannte krystallinische Erstarren des Anisöls in niederen Temperaturen kein Beweis für seine Echtheit ist; indem sich dieses Oel nach allen Verhältnissen in 96procentigen Alkohol auflöst und solche Mischungen in gewissen Verhältnissen

beim Abkühlen eben so krystallisiren, wie das echte Oel, und dass also ein Gehalt an Alkohol darin vorkommen kann, dessen Gegenwart nur nach anderen bekannten Prüfungen darin aufzufinden sein würde.

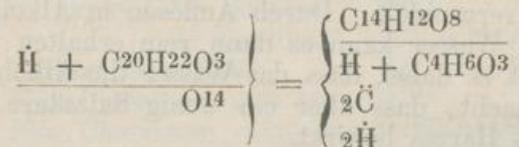
Oleum Caryophyllorum. Wird die in dem *Nelkenöl* vorkommende Nelkensäure (Jahresb. für 1863 S. 176) oder die

Eugensäure = $\dot{H} + C^{20}H^{22}O^3$ in ähnlicher Weise, wie im Vorhergehenden das Bittermandelöl, mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, bis daraus eine röthliche terpenthinähnliche Masse entstanden ist, so hat sich daraus nach Hlasiwetz & Grabowsky (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 391) ebenfalls ein eigenthümliches Harz erzeugt, welches anfangs weich und klebend ist, dann aber hart und spröde wird, geruchlos ist, aber gewürzhaft bitterlich schmeckt, und dessen Lösung in Alkohol einen prächtig veilchenblauen Dichroismus zeigt. Das Weitere muss darüber in der Abhandlung nachgelesen werden.

Durch die wasserfreie Phosphorsäure werden in analoger Weise und noch mehrere andere Oele, namentlich

Oleum Cassiae, *Oleum Rutae*, *Oleum Anisi* etc., vielleicht alle ätherische Oele in Harzkörper verwandelt.

Hlasiwetz & Grabowsky (am angef. O. S. 393) haben ferner gezeigt, dass sich die Eugensäure mit 14 Atomen Sauerstoff ganz einfach nach



in *Protocatechusäure*, *Essigsäure*, Kohlensäure und Wasser verwandelt, wenn man 3 Theile Kalihydrat in wenig Wasser löst, der Lösung 1 Theil eugensaures Kali zusetzt, die Mischung zur Trockne verdunstet, den Rückstand zum Schmelzen erhitzt und unter stetem Rühren darin erhält, bis die Masse nicht mehr stark aufschäumt, welche dann jene Säuren mit Kali verbunden enthält.

Diesem nach verhält sich die Eugensäure ganz analog der Ferulasäure (Vgl. S. 95 dieses Berichts) nur mit dem Unterschiede, dass bei dieser kein Wasser auftritt, und sind daher H. & G. der Ansicht, dass die Ferulasäure ganz in derselben Beziehung zur Essigsäure stehe, wie die Oxalsäure zur Essigsäure.

Erlenmeyer (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 430) hat ferner gefunden, dass wenn man die Eugensäure mit Jodwasserstoff vermischt und destillirt, sich unter Abdestillation von *Methyljodür* eine rothe Harzmasse = $C^{18}H^{20}O^4$ erzeugt, entstanden nach folgender Gleichung:



Das rothe Harz löst sich in Kalilauge mit grüner Farbe auf, welche dann aber bald in Braun übergeht.

Anisöl = $C^{20}H^{24}O^4$ gab mit HJ auch Methyljodür aber daneben einen dem Saliretin ähnlichen Körper = $C^{18}H^{20}O^2$.

Oleum Menthae piperitae. Ueber die Quantität und den Preis des Pfeffermünzöls, welches die grossartigen Pflanzungen der Pfeffermünze im nordamerikanischen Staate Michigan während der 4 Kriegerjahre 1861 bis 1864 geliefert haben, gibt Stearns (Americ. Journ. of Pharm. XXXVIII, 68 und Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 122) statistische Nachrichten, zufolge welcher von dem Pfeffermünzöl gewonnen wurden:

1861 . . .	15000 Pfund.
1862 . . .	18000 „
1863 . . .	24000 „
1864 . . .	11000 „

und war der durchschnittliche Preis in diesen vier Jahren für ein Pfund Pfeffermünzöl

1861 . . .	2,25 Dollar.
1862 . . .	2,75 „
1863 . . .	3,00 „
1864 . . .	5,00 „

War das Oel nun ein echtes und nicht, wie es oft in unseren Handel kommt, ein mit Terpenthinöl versetztes, so würde der Preis ein sehr mässiger zu nennen sein.

Oleum Rosarum. Die im Jahresberichte für 1864 S. 230, angeführte Prüfung des Rosenöls mit Schwefelsäure etc. auf beigemischte andere Oele ist von Redwood (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 499) einer experimentellen Nachprüfung unterzogen worden, mit Resultaten, in Folge welcher er sie für unzuverlässig erklärt.

Zu diesen Nachprüfungen verwandte Redwood 1) 4 Rosenölproben, welche er von Hanbury als völlig echt bekommen hatte, und wovon eine von Whipple durch Rectification von Rosenwasser erzielt worden war; 2) 1 Probe Rosenöl des englischen Handels; 3) 2 Proben von dem Oel, welches Hanbury (Jahresb. für 1859 S. 171) unter dem Namen *Roshé-Oil* und *Idris Yaghi* (als von Andropogon-Arten in Indien gewonnen) beschrieben hat; 4) Wahres *Geraniumöl* von *Geranium roseum* und 5) Wallrath.

Die beiden Proben des *Roshé-Oil* verhielten sich bei der Prüfung ganz so, wie Hager für das wahre Geraniumöl angibt. Das wahre *Geraniumöl* verhielt sich dagegen wie das echte türkische Rosenöl, indem es mit der Schwefelsäure eine klare braune Lösung bildete ohne, wie es mit dem Roshé-oil der Fall ist, einen dunklen harzigen Niederschlag dabei abzuscheiden (es will demnach scheinen, wie wenn Hager anstatt wahres Geraniumöl das Roshé-oil in Händen gehabt haben könnte, indem bekanntlich dieses für jenes allgemein in den Handel kommt). Der *Wallrath* verhielt sich gegen Schwefelsäure so, wie Hager gefunden hat. Von den 4 echten Rosenölproben zeigten sich 2, eine englische und eine französische, bei der Prüfung mit Schwefelsäure als echt, indem sie mit

derselben eine braune, klare und auch nach dem Erhitzen klar bleibende Lösung gaben, während die beiden anderen Proben bei der Lösung in Schwefelsäure einen flockigen Rückstand zurückliessen, der dem von Wallrath sehr ähnlich war. Das *Rosenöl* des englischen Handels, welches doch wohl schwerlich völlig echt seyn durfte, verhielt sich endlich ganz so, wie echtes Rosenöl.

Redwood ist daher der Ansicht, dass Hager's Prüfung keine Sicherheit gewähre, und dass, da eine unsichere Prüfung schlechter als gar keine wäre, Apotheker zu warnen seyen, nach derselben die Echtheit des Rosenöls zu beurtheilen. Derselbe bemerkt ferner, wie er häufig Gelegenheit gehabt habe, ätherische Oele nach den dazu angegebenen Prüfungen zu untersuchen, diese aber alle als ungenügend befunden habe, und dass die Nachweisung der Echtheit aus dem Grunde um so schwieriger werde, als selbst echte ätherische Oele in Folge der Einflüsse, welche ungleiche terrestrische und cosmische Verhältnisse auf die Pflanzen ausüben, so wie der Bereitungsweise und der Veränderungen, die sie beim Aufbewahren erföhren, eine mehr oder weniger verschiedene Beschaffenheit besitzen könnten. So enthält das englische Rosenöl viel festes Stearopten, weshalb es einen hohen Schmelzpunkt besitzt und mit Schwefelsäure so reagirt, wie wenn es mit Wallrath verfälscht wäre. Das französische Oel enthält davon weniger und das türkische noch weniger. So besitzt das Nelkenöl eine ungleiche Mischung, je nachdem man davon die davon übergehenden Portionen fractionirt oder mit einander vermischt (Jahresbericht für 1851 S. 142) etc.

Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 322) wünscht jedoch eine mehrseitigere Nachprüfung, da ihm seine Prüfung von anderer Seite als eine vorzügliche bezeichnet worden sey.

Waring (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 501) gibt an, dass man in Indien das Rosenöl mit dem Oel aus *Lignum santalinum citrinum* verfälsche.

b. *Olea empyreumatica*. Brenzliche Oele.

Benzinum. Von einem *Benzin* für die S. 258 angeführte Ausmittelung und Bestimmung organischer Basen verlangt Dragen-dorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 80) die folgende Beschaffenheit: Dasselbe muss aus Steinkohlentheer bereitet worden seyn, bei $+ 81^{\circ}$ sieden und destilliren, einige Grade unter 0° gefrieren, durchaus nicht den penetranten Geruch des aus Erdölen gewonnenen und gewöhnlich im Handel vorkommenden *Benzin's* besitzen, beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand geben, und endlich eine bedeutende Menge von Asphalt auflösen (vergl. auch Jahresh. für 1864 S. 233).

Dass das *Benzin* den Process der Weingährung verhindern kann, ist bereits schon S. 322 angeführt worden.

Rhigolene nennt Bigelow (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 614) den flüchtigsten Theil von dem *Petroleumäther*

oder der *Naphta* aus amerikanischem Erdöl (Jahresber. für 1863 S. 69 und für 1864 S. 121), welcher schon bei 70° F. (21—22° C.) siedet und 0,625 specifisches Gewicht besitzt, und als ein ausgezeichnetes Anästheticum zum äusseren Gebrauch empfiehlt. Dieser so flüchtige Theil besteht aus einem oder mehreren sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen, und nach dem, was ich im Jahresberichte für 1863 S. 70—71, darüber angeführt habe, dürfte er vorzugsweise den *Butylwasserstoff* = C^8H^{20} betreffen, mit geringen Mengen von dem schon früher als Anästheticum empfohlenen

Amylwasserstoff = $C^{10}H^{24}$, worüber schon im Jahresberichte für 1857 S. 176 das Weitere abgehandelt worden ist.

Sehr nahe daran grenzen die Körper, welche ebenfalls aus dem amerikanischen Erdöl gewonnen und unter dem Namen

Petroleumäther, Kerosene, Benzolene,
Chimogene, Kerosolene, Gasolene,

als Heilmittel angekündigt, aber von verschiedenen Fabrikanten nicht immer völlig gleich beschaffen geliefert werden, und welche einen Siedepunkt bis zu + 90° F. und ein specif. Gewicht bis zu 0,633 haben können.

Alle diese Körper sind höchst flüchtig und mit grosser Tension ausgestattet, in Folge welcher sie an den Flächen und Stellen, von denen sie abdunsten, eine bedeutende Abkühlung und durch diese wiederum eine temporäre Gefühllosigkeit und Schmerzstillung hervorbringen, zu welchem Endzweck sie als Heilmittel auch in Gebrauch gekommen sind, z. B. bei rheumatischen Schmerzen, beim Ausziehen von Zähnen, bei Operationen etc.

Nach Bigelow übertrifft nun die von ihm Rhigolene genannte Flüssigkeit nicht allein alle diese Körper, sondern auch den Schwefeläther etc.

Kreosotum. Im vorigen Jahresberichte, S. 186 bis 188, wurden die Resultate einer vergleichenden Untersuchung des *Kreosots* aus Buchentheer und aus Steinkohlentheer von Hofmann mit dem Resultat vorgelegt, dass beide Kreosotarten, abgesehen von fremden beigemischten Stoffen, völlig identisch seyn und nichts anderes als den „Phenyl-Alkohol“ betreffen sollten, jedoch mit einigen Bedenken über die Richtigkeit dieses Resultats, welche ich zum Schluss an diese Identitäts-Erklärung knüpfte. Seitdem hat sich derselben durch die S. 333 bei dem Phenyl-Alkohol gemachte Mittheilung, in Folge welcher derselbe seine Krystallisirbarkeit nur durch darin absichtlich aufgelöstes Naphtalin besitzen soll, schon ein weiterer Einspruch in die Richtigkeit jener Erklärung hinzugesellt, der sich von selbst dagegen klar macht.

Daran schliesst sich ferner eine vor auszusehen gewesene Reclamation, welche v. Gorup-Besanez im „Journ. für pract. Chemie. XCVII, 63“ zu Gunsten seiner früheren Resultate erhebt, zwar nicht mit neuen Thatsachen begründet, aber auf seine früheren gründlichen Erforschungen einer wirklich nach Reichenbach's Vorschrift aus Buchentheer bereiteten und daher authentischen

Probe von Kreosot (Jahresber. für 1853 S. 141) und auf die eben so aufklärenden als bestätigenden Resultate einer Untersuchung des wahren Kreosots von Hlasiwetz (welche Hofmann nicht gekannt zu haben scheint, weil er sie nicht erwähnt) in der Art gestützt, dass wir das eigentliche Reichenbach'sche Kreosot und den Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) offenbar noch nicht als identische Körper betrachten und den letzteren ohne Weiteres für das erstere dispensiren dürfen.

Wie schon Ref., so fordert auch v. Gorup-Besanez, dass sich Hofmann eine bessere und völlig unzweifelhafte Garantie für sein Untersuchungsmaterial hätte verschaffen sollen, mit dem Hinzufügen, dass Hofmann, wenn er dieses gethan hätte, die Ueberzeugung gewonnen haben würde, dass seine Lieferanten beim besten Willen nicht im Stande gewesen wären, ihm wahres Kreosot zu bieten, weil dasselbe schon zur Zeit seiner Untersuchung (1853) aus dem Handel gänzlich verschwunden gewesen wäre, d. h. aus Buchentheer nicht mehr bereitet worden sey (vergl. Jahresber. für 1862 S. 195).

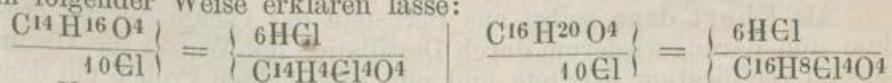
In Folge dieser letzteren Angabe hatte dann Fresenius an v. Gorup-Besanez (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 609) die Mittheilung gemacht, dass der „Verein für chemische Industrie in Mainz“ schon seit mehreren Jahren das Kreosot wieder aus Buchenholztheer fabricire und zu grossen Mengen in den Handel bringe. Mit einer dann durch Fresenius aus dieser authentischen Quelle erhaltenen Portion Kreosot hat v. Gorup-Besanez nun eine neue Untersuchung begonnen, um dadurch mit Thatsachen über diesen streitigen Gegenstand entscheiden zu können, und aus den bereits darüber gemachten Angaben hebe ich Folgendes mit dem Bemerkten hervor, dass v. Gorup-Besanez dieses neu erhaltene Präparat *rheinisches* und das früher angewandte (Reichenbach'sche) *böhmisches* und *mährisches* Kreosot nennt.

Das rheinische Kreosot, sagt er, ist eben so wenig Phenyl-Alkohol, wie das böhmische und mährische, aber es ist auch mit dem letzteren nicht völlig identisch, in wie naher Beziehung es dazu auch stehe. Identisch ist es wahrscheinlich mit dem von Völckel (Jahresb. für 1863 S. 141) untersuchten, indem es damit im specifischen Gewicht (= 1,076), Siedepunkt (+ 195—208°) und in der Zusammensetzung (= C²⁴H²⁶O⁴) übereinstimmt. Es verhält sich ferner gegen Eisenchlorid und Essigsäure eben so, wie das böhmische, auch ist es davon im Geruch nicht zu unterscheiden, während der Phenyl-Alkohol einen wesentlich verschiedenen Geruch besitzt.

Wird das rheinische Kreosot mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, so treten dieselben Erscheinungen auf und am Ende scheiden sich dieselben glänzenden goldgelben Schuppen ab, wie früher bei dem böhmischen Kreosot. Die Schuppen hatte v. Gorup-Besanez *Hexachlorxylon* genannt und nach der Formel C²⁶H¹²Cl⁶O⁶ zusammengesetzt gefunden, entstanden also aus dem Kreosot, nach v. Gorup-Besanez's früherer Berechnung =

$C^{26}H^{32}O^4$, durch gleichzeitige Auswechselung von Wasserstoff gegen Chlor und Sauerstoff. Die Formel $C^{26}H^{12}Cl^{16}O^6$ hatte darauf Gerhardt in seinem Lehrbuche der organischen Chemie zu $C^{16}H^8Cl^{10}O^4$ umrechnen zu müssen geglaubt, aber da die damals bei der Analyse gefundenen Zahlen mit dieser Formel nicht in Uebereinstimmung zu bringen sind, so richtete v. Gorup-Besanez jetzt seine Aufmerksamkeit auf die nun aus dem rheinischen Kreosot erhaltenen goldgelben Schuppen, und da fand er, dass diese noch ein Gemenge von 2 Producten waren, die man durch Chloroform trennen kann, weil sich die eine darin löst und die andere nicht. Eine weitere Untersuchung und Analyse derselben ergab dann, dass das in Chloroform unlösliche Product die grösste Menge davon ausmacht und nach der Formel $C^{14}H^4Cl^{10}O^4$, das andere in Chloroform lösliche Product aber nach der Formel $C^{16}H^8Cl^{10}O^4$ zusammengesetzt ist, welche letztere also mit der von Gerhardt berechneten Formel übereinstimmt.

Daraus folgt nun, dass diese beiden Producte homologe Körper sind und zwar um C^2H^4 , welche das letztere mehr einschliesst, und daher ist nun v. Gorup-Besanez zu der Annahme geneigt, dass auch das zu ihrer Herstellung verwandte rheinische Kreosot ebenfalls eine Mischung von 2 entsprechenden homologen Körpern seyn werde, zusammengesetzt nach den Formeln $C^{14}H^{16}O^4$ und $C^{16}H^{20}O^4$, mit denen sich dann die Bildung jener chlorhaltigen Producte leicht in folgender Weise erklären lasse:



Von jenen beiden Verbindungen würde dann die $= C^{16}H^{20}O^4$ den grösseren Theil des rheinischen Kreosots ausmachen.

Bei einer kritischen Beurtheilung der Resultate, welche Hlasiwetz (Jahresb. für 1858 S. 195) bei einer Untersuchung über die Producte der trocknen Destillation des Guajac's aufgestellt hat, in Folge welcher sich das früher sogenannte Guajacol im Wesentlichen als ein Gemenge von $C^{14}H^{16}O^4$ und $C^{16}H^{20}O^4$ herausgestellt hatte, glaubt v. Gorup-Besanez nicht allein, dass diese beiden Körper dieselben seien, wie die in dem rheinischen Kreosot vorläufig angenommenen, sondern auch dass der Körper, welchen Hlasiwetz bei der fractionirten Rectification des Guajacols bekam, nach der Formel $C^{15}H^{18}O^4$ zusammengesetzt fand und daher als ein Zersetzungsproduct von einem jener beiden Körper durch die Wärme anzusehen geneigt war, wahrscheinlicher ein drittes Homologon von der Formel $C^{18}H^{24}O^4$ gewesen sein dürfte.

Der Unterschied zwischen dem rheinischen Kreosot und dem Guajacol würde also nur darin bestehen, dass das letztere nicht allein die beiden homologen Körper $C^{14}H^{16}O^4$ und $C^{16}H^{20}O^4$ ungefähr zu gleichen Atomen enthalte, sondern ausserdem auch noch einen Gehalt des dritten Homologens $= C^{18}H^{24}O^4$ besitze, während das erstere rheinisches (Kreosot) nur eine Mischung von relativ viel $C^{14}H^{16}O^4$ und wenig $C^{16}H^{20}O^4$ sein würde, wiewohl der relative Gehalt derselben darin je nach der Bereitungs- und Reinigungs-

weise offenbar ein constanter nicht würde sein können, und darin dürften dann auch die angedeuteten Abweichungen zwischen dem böhmischen und dem rheinischen Kreosot wohl nur begründet sein.

Ist nun aber auch noch Mehreres nachzutragen, um diese Bedeutung des Kreosots aus Buchentheer völlig ausser Zweifel zu setzen, so sieht man doch schon jetzt klar ein, dass dasselbe der Phenyl-Alkohol = $C^{12}H^{12}O^2$ weder selbst sein noch auch denselben beigemischt enthalten kann. — Eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes hat v. Gorup-Besanez in Aussicht gestellt.

Oleum Succini rectificatum. Mit dem rectificirten Bernsteinöl wird in Nordamerika, wie Ebert (Americ. Journ. of Pharmac. XXXVIII, 146 und Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 58) berichtet, ein arger Betrug getrieben.

Von 5 der von ihm untersuchten Proben, welche er theils aus pharmaceutischen und theils aus grossen Droguerie-Handlungen entnommen hatte, waren *zwei* nichts anderes als *Kerosolen* (Jahresb. für 1862 S. 222 und vorhin S. 343), *zwei* andere nur *Terpenthinöl*, und die *fünfte* Probe entweder der Rückstand von *Oleum Succini rectificatum*, weil er von 16 Unzen desselben bei der Destillation mit Wasser nur 2 Drachmen eines flüchtigen Oels abdestillirt erhalten konnte, oder ein ganz anderes Product. Diese letztere Probe war nämlich dunkel gefärbt, dick, roch theerartig brenzlich etc.

Als Ebert dann selbst aus Bernstein das *Oleum Succini crudum* und daraus wiederum durch Destillation mit Wasser das *Oleum Succini rectificatum* bereitete und nun diese echten Proben mit dem Bernsteinöl des Handels verglich, kam er zu dem Resultat, dass im amerikanischen Handel fast gar kein echtes Bernsteinöl vorkomme, sondern entweder Kerosolen oder harzhaltiges Terpenthinöl feil gehalten werde.

Die beiden Proben Kerosolen (welcher Körper auch keine constante Beschaffenheit zu haben scheint) hatten 0,823 und 0,831 specif. Gewicht, fingen die eine bei $+ 109^\circ$ und die andere bei $+ 144^\circ$ an zu sieden, worauf bei deren Destillation der Siedepunkt allmählig bis zu $+ 182^\circ$ hinaufging.

Das Kerosolen ist auch noch daran kenntlich, dass es im Sonnenlichte eine deutliche Opalescenz darbietet, dass es sich nicht in Alkohol löst und sich durch Salpetersäure nicht verharzt. Dagegen löst es, gleichwie auch das echte Bernsteinöl, ganz ruhig Jod auf, während bekanntlich Terpenthinöl dadurch eine heftige und gleichsam explodirende Zersetzung erfährt.

Bei einer weiteren Nachforschung brachte Ebert endlich noch in Erfahrung, dass man für den Handel das Bernsteinöl durch Vermischen von Terpenthinöl mit so viel *Oleum Succini crudum* herstelle, bis jenes durch dieses die erforderliche Farbe erhalten habe!

Oleum Lithanthracis. In dem *Steinkohlentheer* hat Fritzsche (Journ. für pract. Chemie XCVII, 290) einen neuen festen Kohlenwasserstoff entdeckt und denselben

Chrysogen genannt, dessen Zusammensetzung aber noch nicht sicher ermittelt werden konnte, weil er nur in geringer Menge in dem Theil des Theers vorkommt, welchen man schweres Steinkohlenöl zu nennen pflegt und sehr schwierig daraus rein herzustellen ist.

Dieses Chrysogen ist besonders dadurch characterisirt, dass es in rhombischen Tafeln oder Blättern krystallisirt, die eine rosenrothe, goldgelbe oder gelbgrüne Farbe haben, je nach ihrer Dicke und Grösse, dass es ausserordentlich grossen Mengen von anderen farblosen Kohlenwasserstoffen eine schöne gelbe Farbe ertheilt, dass es selbst und diese dadurch gefärbten Substanzen im Sonnenlichte sehr rasch gebleicht werden, und dass es sich ungewöhnlich schwer in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzin auflöst. Im Uebrigen kann ich hier nur auf die Abhandlung darüber verweisen.

7. Resinae. Harze.

Resina Jalapae. Wiewohl das *Jalapenharz* mit dem Harz der Wurzel von *Convolvulus Orizabensis* in der Wirkung ungefähr gleich steht (Jahresb. für 1864 S. 52) und demnach eine Substitution oder Verfälschung des ersteren mit dem letzteren keine erhebliche Bedeutung für die medicinische Anwendung haben würde, so erklärt nun auch Kohlmann (Archiv der Pharmac. CLXXVIII, 67), gleichwie schon Diehl (Jahresb. für 1865 S. 189) eine solche Unterschiebung doch immer, *und gewiss mit vollem Recht*, für einen Betrug, indem in den Preislisten der Droguisten das Loth von dem wahren Jalapenharz zu 24 und von Jalapenstengelharz nur zu 4 Gr. notirt sei.

Kohlmann erklärt ferner die von Bernatzik gegebene Erkennung und Prüfung der beiden Harze allerdings für völlig entscheidend, aber er findet sie für die Praxis zu weitläufig, ein Umstand, der ihm ein einfacheres Verfahren aufsuchen liess, was er auch gefunden zu haben glaubt, und welches auf das sehr ungleiche spec. Gewicht beider fusst, indem er das spec. Gewicht des echten Jalapenharzes = 1,146 und das des Harzes aus *Convolv. Orizabensis* nur = 1,047 fand.

Um dieses specif. Gewicht zu bestimmen, zerbricht man das Harz in kleine, stecknadelkopfgrosse Stückchen, bringt eine gerade Anzahl davon in ein gewöhnliches Mixturglas, übergiesst sie mit Glycerin, setzt nach und nach so viel Wasser zu, bis nach dem Durchschütteln damit in der Ruhe die eine Hälfte der Stückchen nach unten und die andere nach oben drängt. Das so verdünnt erhaltene und von den Harzstückchen befreite Glycerin bringt man darauf in ein 1000 Gran-Glas und bestimmt damit sein specif. Gewicht, welches dann zugleich auch das spec. Gewicht des zur Prüfung vorliegenden Harzes ist.

Auf diese Weise fand Kohlmann das angeführte specif. Gewicht des *echten* (von *Conv. Jalapa*) und des *falschen* (von *Conv. Orizab.*) Harzes.

Ein zur Prüfung vorliegendes Harz hatte 1,136 specif. Gewicht, es war also verfälscht, und die Quantität der Verfälschung findet man dann leicht durch Differenz-Rechnung:

Bezeichnet man das specif. Gewicht des echten Harzes = 1,146 mit a, und das des falschen = 1,047 mit b, und die verschiedenen Mengen beider Harze in ihrer Mischung entsprechend mit x und y, das specif. Gewicht der Mischung selbst aber mit c, so verhält sich $x : y = (c - b) : (a - c)$, denn

$$\frac{x \times a + y \times b}{x + y} = c, \text{ d. h. } \frac{x}{y} = \frac{c - b}{a - c}$$

In dem vorliegenden Falle ist a = 1,146 und
b = 1,047,

und es verhält sich somit in dem zu untersuchenden Gemisch das echte Harz zum falschen Harz, wie das specif. Gewicht des Gemisches weniger 1,047 zu 1,146 weniger dem specif. Gewicht des Gemisches. Für das zu untersuchende Gemisch von 1,136 hat man also:

$$\text{Echtes Harz zum falschen Harz, oder } x \text{ zu } y = \\ (1,136 - 1,047) : (1,146 - 1,136) = 89 : 10,$$

und war also das geprüfte Harz ein Gemisch von 89 Proc. echtem und 10 Proc. falschem Harz.

Diese quantitative Bestimmung ist mithin ganz einfach, aber immer wird man sich durch anderweitige Prüfungen doch auch erst noch zu überzeugen haben, ob man es überhaupt nur mit einer solchen Mischung, und nicht mit anderen Harzen ausserdem noch zu thun hat.

Ein mit 30 Procent Aloe verfälschtes *Jalapenharz* ist Daenen (Bullet. de la Soc. de Pharmac. de Bruxell. Janvr. 1866) aus dem Handel zugeführt worden.

Die Verfälschung des Harzes verrieth sich schon durch sein äusseres Ansehen, durch seine braune Farbe, durch einen sehr bitteren Geschmack und durch seine Brüchigkeit. Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösten nur sehr wenig davon auf, dagegen löste es sich vollständig in Alkohol, so wie auch grösstentheils in Wasser, Ammoniakliquor und in einer Lösung von kohlensaurem Natron. Die Lösung in Alkohol wurde durch unterchlorigsaures Natron wohl grau gefällt, aber nicht blau oder grün gefärbt, wie solches der Fall gewesen sein würde, wenn Guajac darin vorhanden war. Salpetersäure färbte die Lösung in Wasser beim Erwärmen schön gelb.

E. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

I. Aquae medicatae. Medicinische Wasser.

Zur Erzielung reinerer und deshalb besser haltbarer *destillirter Wasser* von Kamillen, Fenchel, Fliederblumen und ähnlichen

Vegetabilien empfiehlt Feldmann (Archiv der Pharmacie CLXXV, 251) dieselben hinreichend mit Wasser zu benetzen, ehe man sie in die Destillirblase einbringe, weil sich, wenn man sie in dem gewöhnlichen Zustande trocken hineinschütte, dieselbe und auch der Helm darauf mit den Staubwolken fülle, welche von den Vegetabilien durch die Bewegung beim Einschütten davon aufstiegen, und welche darauf beim Destilliren mit den Wasserdämpfen in das condensirte Wasser übergeführt würden.

Dieser leichte Handgriff des Benetzens verdient gewiss alle Beachtung, denn dass der von den Vegetabilien beim Bewegen aufsteigende Staub nicht ganz unerheblich ist, kann man leicht an den Milliarden von Staubkörperchen bemessen, welche man sich erheben sieht, wenn solche Vegetabilien zwischen sich selbst und dem Sonnenlichte gerüttelt werden.

Aqua florum Aurantii. Bekanntlich wird das *Orangenblüthwasser* in mehreren Gegenden von Frankreich aus den frischen Blüthen des Citrus Bigaradia destillirt und von daher meist in unseren Handel gebracht. Gobley (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 249) theilt nun mit, dass dieses Wasser schon seit mehreren Jahren im südlichen Frankreich auch auf die unerlaubte Weise fabricirt werde, dass man nicht bloss die Blüthen, sondern Blüthen und Blätter des Orangenbaums zugleich mit Wasser destillire, oder dass man über die blossen Blätter ein Wasser abziehe, um damit das echte Blüthenwasser zu versetzen oder zu verfälschen, und dass diese unzulässige Bereitungsweise so überhand genommen habe, um bereits 1857 von Seiten der Behörden eine Verordnung zu veranlassen, dass solche Präparate für den Handel mit bestimmt die Bedeutung derselben ausweisenden Etiquetten versehen werden sollten, also mit „Eau de fleurs d'Oranger“, „Eau de feuilles d'Oranger“, „Mélange d'eau de fleurs et d'eau de feuilles d'Oranger.“

Offenbar handelt es sich nun darum, diese Wasser sicher von einander zu unterscheiden und unter denselben das unverfälschte herauszufinden. Zu diesem Endzweck hat man schon längst (Jahresb. für 1860 S. 209) eine Mischung von 2 Theil. Salpetersäure, 1 Th. Schwefelsäure und 3 Theil. Wasser vorgeschlagen, um mit 1 Theil dieser Mischung 5 Theile des zu prüfenden Wassers zu versetzen, wodurch sich das echte Blüthenwasser sogleich rosenroth färben soll, nicht aber das Blätterwasser. Gobley hat diese Farben-Reaction ganz richtig, aber nicht in allen Fällen befriedigend gefunden:

Vermischt man 5 Theile *Blüthenwasser* mit 2 Theilen von der Säure-Mischung, so ist die rosenrothe Färbung noch um Vieles intensiver, als mit 1 Theil von der Säure-Mischung, und verdunstet man das Blüthenwasser bis auf ein geringes Volum, so färbt sich der rückständige Theil davon schon durch einige Tropfen der Säure-Mischung roth, während das *Blätterwasser* unter denselben Umständen eine bräunlich gelbe Färbung erfährt.

Versetzt man ein Gemisch von 10 Theilen *Blüthenwasser* und 90 Theilen *Blätterwasser* mit obigem Säure-Gemisch, so erfolgt ebenfalls eine rosenrothe Färbung (die aber doch wohl verhältnissmässig heller ist?), und nach diesem Versuch ist es klar, dass man mit dem Säure-Gemisch beide Wasser, wenn man sie einzeln vor sich hat, einfach und deutlich unterscheiden kann, nicht aber nachzuweisen im Stande ist, ob das Blüthenwasser mit dem Blätterwasser versetzt oder verfälscht ist, was aber doch eben so wichtig erscheint, als die Untersuchung beider Wasser für sich, und ist ausserdem dabei auch noch besonders zu beachten, dass Perin-Duval und Icard, wie Gobley hinzufügt, die Erfahrung gemacht haben, dass ein auch sehr gutes Blüthenwasser bei jahrelanger Aufbewahrung allmählig die Eigenschaft verliert, durch jenes Säuregemisch rosenroth zu werden.

In Folge dieser Verhältnisse kommt Gobley nun zu dem Schluss, dass, wenn man mit dem Säuregemisch auch Manches erfahren könne, doch Geruch und Geschmack bis auf Weiteres als die besten Mittel für die Beurtheilung des Orangenblüthwassers angesehen werden müssten, insofern das Blätterwasser nur einen schwachen aromatischen Geruch und Geschmack besitze, während das Blüthenwasser einen kräftigen Wohlgeruch und lieblichen Geschmack habe.

Gobley führt endlich noch die Ansichten von Rabot, Dumas und Icard über die Ursache der rosenrothen Färbung des Blüthenwassers durch das Säuregemisch an, die ich hier übergehe, da sie nicht durch Thatsachen begründet vorliegen.

2. Chartae medicatae.

Chartae medicamentosae gradatae können als eine neue Arzneiform angesehen werden, in welcher nach dem Beispiel von Atropin und Physostigmin (Jahresb. für 1863 S. 56 und für 1865 S. 191) bereits noch mehrere andere Arzneimittel, als Cuprum sulphuricum, Zincum sulphuricum, Cadmium sulphuricum, Kalium jodatum, Argentum nitricum, Morphinum muriaticum, Extractum Belladonnae, Extractum Opii etc., von Seiten der Aerzte, besonders bei Augenübeln, endermatisch angewendet werden, und theilt daher Hager (Pharmaceut. Centralhalle VII, 146) das Verfahren von Leperdriel mit, nach welchem diese Papiere leicht und richtig hergestellt werden können:

Man wählt dazu schwedisches Filtrirpapier oder sonst ein feines weisses Filtrirpapier, und schneidet daraus ein rechteckiges Stück, welches z. B. 10 Centimeter lang und 10 Centimeter breit ist. Wird dieses dann durch feine Quer- und Längs-Striche mit einer Bleifeder oder einer nicht einschneidenden Metallklinge mittelst Druck in 100 gleiche Quadrate eingetheilt, so entspricht jedes derselben 1 Quadratcentimeter, und theilt man wiederum jeden derselben mit einem durch die Mitte geführten Quer- und 4 gleich

weit von einander entfernte Längs-Striche ein, so repräsentirt jeder Quadratcentimeter 10 gleiche länglich-quadratische Felderchen. Dann handelt es sich darum, das Papier mit der von den Arzneimitteln geforderten Menge genau und in der Weise zu imprägniren, dass sowohl alle 100 Quadratcentimeter als auch wiederum alle 10 Felderchen eines jeden derselben gleichviel davon enthalten. Forderte nun z. B. der Arzt „Charta medicamentosa Atropini sulphurici Millgramma in centimetro quadrato continens“ so muss man 1 Decigramm (= 10 Centigrammen schwefelsaures Atropin in einer geeigneten Menge von Wasser (worüber nachher eine genauere Angabe folgen wird) auflösen, mit der Lösung das eingetheilte Stück Papier gleichmässig tränken und nun trocknen. Es ist leicht einzusehen, dass dann der Vorschrift entsprechend ein jedes der 100 Quadratcentimeter Papier 1 und jedes der 10 Felderchen darin $\frac{1}{10}$ Milligramm schwefelsaures Atropin enthalten muss. Der Arzt fordert nun wohl seltener ein in dieser Art zu 100 Quadratcentimeter bereitetes Papierstück, sondern nur Theile davon, z. B.

R. Chartae medic. cum Atropino sulphur. (1 Milligramm)
Centim. quadr. 2. D. S.

Diese Verordnung ist dann so zu verstehen, dass jedes Quadratcentimeter des Papiers 1 Milligramm schwefelsaures Atropin enthalten und dass man 2 solcher Quadratcentimeter abschneiden soll.

Hiernach lässt sich nun jede andere Forderung der Aerzte leicht ermässigen, wenn also eine grössere oder geringere Menge von demselben oder andern Arzneimitteln in dem Papier verlangt wird, z. B.

R. Chartae medic. Zinco sulphur. (1 Centigramm) Centim. quadr. 4. D. S.

Hier waren also 4 Quadratcentimeter zu dispensiren, deren jeder 1 Centigramm schwefelsaures Zinkoxyd enthält.

Bei der Anwendung schneidet der Arzt dann selbst von jedem Quadratcentimeter so viele kleine Felderchen ab, als er auf einmal appliciren will, und daher diese Eintheilung eines jeden Quadratcentimeters in 10 Felderchen.

Für die Lösung des Arzneimittels darf nicht mehr Wasser angewandt werden, als das Papier zur gleichmässigen Durchfeuchtung einsaugen kann. Ein 100 Quadratcentimeter grosses Stück vom schwedischen Filtrirpapier wird im Durchschnitt von 0,5 Grammen (= 8 Gran) einer dazu bestimmten Lösung zweckmässig durchtränkt. Bei der oben beispielsweise angeführten Imprägnirung von 100 Quadratcentimeter schwedischen Filtrirpapier mit schwefelsaurem Atropin würden also die 10 Centigrammen davon in 0,5 Grammen (etwa 9 Tropfen) aufgelöst und mit dieser Lösung das Papier gleichmässig durchfeuchtet werden müssen. Diese gleichmässige Durchfeuchtung erfordert aber eine gewisse Sorgfalt, wie auch das Trocknen nachher, damit hierbei nicht die gleichmässige Vertheilung wieder gestört werde. Dieses wird theils schon dadurch erreicht, dass die Lösung nicht mehr beträgt, als wodurch das Papier

gleichmässig feucht wird, aber auch dadurch, dass man das Stück Papier auf eine Glasplatte legt, und die Lösung dann in regelmässigen Distanzen in der Art auf die Papierfläche tropft, dass Anfangs in der Richtung der Diagonalen je 3 Tropfen liegen, darauf noch je 1 Tropfen zwischen die Schenkel der von den Diagonalen gebildeten 4 Winkel bringt, wodurch also obige 9 Tropfen der Lösung zur gleichmässigen Vertheilung kommen. Dann legt man die Ecken des Quadrats nach der Mitte um, so dass sich die 4 Ecken in der Mitte des Quadrats berühren und presst das Ganze sanft mit einer darauf gelegten Glasscheibe. Das Auftropfen geschieht zweckmässig mit dem Salleron'schen Tropfenzähler (Jahresber. für 1862 S. 97). Das endliche Trocknen muss an einem dunklen Orte ohne Wärme bewirkt werden.

3. Emplastra. Pflaster.

Kräuterpflaster. Zur Verhinderung des bekannten leichten Schimmeln der Pflaster mit Canthariden- und anderen vegetabilischen Pulvern wird in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 249“ den Apothekern und Droguisten der Rath ertheilt, diese Pflaster mit Glycerin (anstatt mit Olivenöl) auszurollen. Man soll dabei nur wenig Glycerin anwenden, um den Pflasterstangen die letzte Politur zu ertheilen, weil zu viel Glycerin das Ausrollen erschwere, indem dadurch die Stangen zu schlüpfrig würden, so dass sie der Hand leicht entgleiteten. (Vergl. weiter unten „Emplastrum cantharidum.“)

Inzwischen hat bereits Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 321) gefunden, dass dieses zur Verhinderung des Schimmeln beim Canthariden- und anderen, vegetabilische Pulver enthaltenden, Pflaster empfohlenen Ausrollen mit Glycerin so wenig nutzt, dass z. B. ein und dasselbe Canthariden-Pflaster nur 2 Tage später zu schimmeln anfing, als das mit Provençeröl ausgerollte.

Als er dann nach derselben Vorschrift das Canthariden-Pflaster, aber mit getrockneten Ingredienzen und mit venetianischem Terpenthin bereitete, und einen Theil davon mit Glycerin und einen anderen Theil mit Provençeröl ausgerollt hatte, zeigte sich das Schimmeln an der ersteren Portion schon nach 10 Tagen, dagegen an der zweiten mit Oel ausgerollten Portion erst nach 26 Tagen. (Der venetianische Terpenthin enthält bekanntlich kein Wasser, wie der gemeine, trübe Terpenthin.)

Daraus zieht Hager den gewiss richtigen Schluss, dass Glycerin das Schimmeln nicht verhindert, und dass die Anwendung gut ausgetrockneter Materialien und das Aufbewahren der Pflaster an einem trocknen Ort oder über Aetzkalk in dichten Kasten nothwendige Bedingungen seien, um das Schimmeln zu umgehen.

Emplastrum cantharidum. Der häufig genug beobachtete allmälige Verlust der Wirksamkeit eines auf Leinen etc. aufgestrichenen *Cantharidenpflasters* beim Aufbewahren hat nach Ménière

(Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. II, 158) seinen Grund in dem Entstehen weisser Flecke an der Oberfläche, welche den Schimmelpilz „*Mycoderma atramenta*“ betreffen (welcher sich bekanntlich auch auf der schwarzen Tinte und selten auf Tecturen der Honigtöpfe erzeugt), besonders aber in einer superficiellen Verharzung der Pflastermasse. Durch Abreiben der Oberfläche mit Leinwand gewinnt ein solches Pflaster seine Wirksamkeit nicht wieder, wohl aber vollkommen, wenn man die Oberfläche des Pflasters mit Cantharidentinctur überfeuchtet und dann auflegt.

Ein Apotheker H. in P. (Hager's Pharmaceut. Centralhalle VII, 465) erklärt die Vorschrift zur Bereitung des Cantharidenpflasters von Hager in seinem „Manuale pharmaceuticum. 3 Aufl. S. 166“ unbedingt für die beste von allen vorgeschlagenen, weil das danach hergestellte Pflaster leicht streichbar sei, gut anklebe, nie seine Wirkung versage, und allein nur, wie aber auch das Pflaster nach anderen Vorschriften, die unangenehme Eigenschaft habe, dass es beim Aufbewahren im Keller schimmelig werde, selbst wenn man es nach Vorschrift aus ganz trocknen Ingredienzen bereitet hätte.

Inzwischen hat er in seiner Praxis zur Verhinderung des Schimmeln in dem *Perubalsam* ein völlig probates Mittel erkannt, welches dem Pflaster zugleich auch noch eine bequeme Plasticität und einen angenehmen Wohlgeruch ertheilt, und bis er an seine Landes-Pharmacopoe gebunden war, hat er aus 4 Unzen *gelben Wachs*, 4 Unzen *Colophonium*, 1½ Drachmen *Terpenthin*, 10 Drachmen *Leinöl*, 6 Unzen *Cantharidenpulver* und 4 Drachmen *Perubalsam*, l. a. verarbeitet, ein allen Anforderungen und Wünschen völlig entsprechendes Cantharidenpflaster dispensirt.

Wenn nun auch von den Vorschriften der Pharmacopoen niemals abgewichen werden darf, so ist Ref. doch der Ansicht, dass der Zusatz von *Perubalsam* gewiss durchaus nicht nachtheilig ist, und dass, wenn er die erwähnten Vortheile wirklich besitzt, auch Aerzte nichts dawider haben werden, wenn man sich mit ihnen darüber zu verständigen sucht.

Hager fügt hinzu, dass der Zusatz von *Perubalsam* alle Berücksichtigung verdiene, und dass er bei allen anderen schimmeln den Pflastermassen vielleicht sehr gut durch ein feines Pulver von *Benzoëharz* zu ersetzen sein dürfte.

4. Extracta. Extracte.

Die *Darstellungsweise* der Extracte nach der neuen Preussischen und Schweizerischen Pharmacopoe in Rücksicht auf Zweckmässigkeit oder Unzweckmässigkeit und auf die davon abhängige Beschaffenheit der Producte ist von Jessler (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1865 № 49, 50, 51, 52 und 1866 № 2, 3, 5, 7, 8, 10, 16, 18, 24 und 25) vergleichend und mit auf eigene Erfahrungen gegründeten kritischen Bemerkungen abgehandelt worden, so dass die Abhandlung einen besonderen Werth für die Ver-

fassung gesetzlicher Vorschriften in Pharmacopoen darbietet, hier aber ihres Umfangs wegen nicht mitgetheilt werden kann.

Extractum Carnis Guibert. Durch den Drogenbericht von Gehe & Comp. ist die Angabe verbreitet worden, dass dasselbe zwar schön bereitet, von salbenartiger Consistenz und hellbrauner Farbe sei, aber *stark mit Kochsalz* versetzt worden wäre. Hiergegen hat nun Liebig (Chemisches Centralblatt 1 Dec. 1866 S. 1035) einen entschiedenen Protest erhoben, mit dem Bemerkten, dass es ihm unbegreiflich erscheine, wie Gehe & Comp. zu einer solchen Angabe gekommen seyen, da doch das Extract in der Fabrik der Gesellschaft zu Fray-Bentos, bei welcher er die Stelle als Director des wissenschaftlichen Departements übernommen habe, unter der speciellen Leitung seines früheren Assistenten Seekamp nach wie vor in der von ihm verlangten Art und Weise sorgfältig bereitet werde (Jahresb. für 1864 S. 236), dass ferner keine Portion davon nach Europa komme, sei es direct in die Hofapotheke zu München, sei es durch Vermittlung seines früheren Assistenten Dr. Finck in Antwerpen, welche nicht erst seine Prüfung bestehen müsse.

Liebig bemerkt ferner, dass der Fleischsaft kein Kochsalz enthalte, das Extract davon mithin auch nicht kochsalzhaltig sein könne, und dass, wenn betrügerischer Weise ein Zusatz von Kochsalz gemacht worden sei, sich Jeder davon durch Einäscherung und Prüfung der Asche überzeugen könne. Das Extract schmeckt allerdings etwas salzig und zeigt auch wohl häufig Krystalle in seiner Masse, aber diese sind nicht Kochsalz, sondern Kreatin und saures phosphorsaures Kali, die dem Extract angehören.

Da das Fleischextract, gleichwie jedes andere Extract, nicht immer absolut gleich beschaffen sein kann, so stellt Liebig jetzt nach seinen vielen Prüfungen folgende Forderungen an ein zulässiges Extract:

1. Der Wassergehalt desselben darf nicht unter 16 und nicht über 21 Procent betragen.
2. Der Aschengehalt kann 18 bis höchstens 22 Procent betragen.
3. Ein 80procentiger Alkohol muss von dem Extract 56 bis 66 Procent lösen, und darf in den unlöslichen Theilen kein Leim enthalten sein.

In der Fabrik zu Fray-Bentos geben durchschnittlich 34 Pfund reines Muskelfleisch 1 Pfund, also ein Ochs oder eine Kuh selten mehr als 8 bis 9 Pfund Extract.

Extracta narcotica. Um die *narkotischen Extracte* in einen eben so haltbaren als leicht dispensirbaren Zustand zu bringen und um dadurch wiederum auch in erlaubter Weise dem (gewiss gerechten) Tadel zu entgehen, womit bei allen Apotheken-Visitationen das Vorräthighalten von Lösungen dieser Extracte verfolgt wird, hat Rheinboldt (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 204) einen ähnlichen Vorschlag gemacht wie Behrens (Jahresb. f. 1865 S. 192), nur dass er daraus nicht, wie dieser eine Mischung mit

Dextrin, sondern eine Mischung mit weissem Zucker in etwas relativ grösserer Menge herzustellen empfiehlt. Die Mischungen nennt er *Extracta narcotica saccharata*, und sollen dieselben einfach auf die Weise hergestellt werden, dass man 1 Theil des mit Spiritus nach der Preussischen Pharmacopoe bereiteten Extracts von steifer Consistenz in einem über einem Sandbade oder einer Spiritusflamme gelinde erwärmten eisernen Pillenmörser mit 3 Theilen pulverisirtem, weissem Zucker innig vereinigt, dann bis zum Erkalten das Reiben fortsetzt und schliesslich noch so viel Zuckerpulver als Ersatz für weggedunstete Feuchtigkeit damit vereinigt, dass das Gemisch genau 4 Theile beträgt, von dem also beim Dispensiren 4 Mal so viel genommen werden muss, als das Extract vor der Vermischung betrug. Es bildet nun ein staubtrocknes, grünliches Pulver, welches sich in einem verschlossenen Glase sehr gut hält, und welches nach dem Abwägen und Einschütten in ein Medicin-glas beim Aufgiessen von Wasser sofort eine vollständige und schön grüne Extractlösung gibt, ohne dass man dazu in der Receptur jedes Mal das lästige Abwägen kleiner Mengen des Extracts und deren Auflösung im Mörser nöthig hat, so dass nun auch keine Veranlassung mehr vorliegt, diese Extracte aufgelöst zu halten und verderben zu lassen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die so mit Zucker versetzten pulverförmigen Extracte direct auch zu Pulvern dispensirt werden können und sich gewiss eben so zweckmässig dazu eignen, als die nach Pharmacopoeen mit Süssholzpulver versetzten und ausgetrockneten.

Der Zusatz von Zucker ist für alle Fälle gewiss höchst zweckmässig und in keiner Weise nachtheilig; inzwischen dürfte es sich hierbei doch darum handeln, was vorschriftsmässig ist, oder wie man sich mit Aerzten darüber zu verständigen vermag.

In ähnlicher Art empfiehlt Rheinboldt auch Mischungen von Morphinum aceticum und Tartarus stibiatus mit 9, dagegen Goldschwefel, Benzoesäure etc. mit gleichviel Zucker vorrätzig zu halten, sowohl zu Pulvern als auch zu Schüttelmixturen, indem man sie für die letzteren nicht jedesmal im Mörser zu verreiben braucht.

Extracta adstringentia. Zur Unterscheidung der verschiedenen *adstringirenden Extracte* sind von einem Ungenannten (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. I, 48) gleiche starke Lösungen (von 1 Theil Extract mit 40 Theilen Wasser) gemacht und jene durch die ungleichen Farben derselben sowie durch gewisse Reactionen mit einigen Reagentien gekennzeichnet worden. Die Lösung von

Extractum Bistortae ist gelbbraun, gibt mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure selbst nach 12 Stunden keine Trübungen, färbt sich mit Eisenchlorid schwarz und nach 10 bis 15 Stunden hat sich die Mischung in einen schwarzen Niederschlag und in eine tintenartige Flüssigkeit getheilt.

Extractum Catechu ist nicht intensiv roth, gibt beim Schütteln einen stehenden Schaum, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und

Salzsäure sogleich eine Trübung, welche nach 10 bis 15 Stunden nur einen mässigen Niederschlag im Gefolge hat, ohne dass die Flüssigkeit ganz durchsichtig wird, und mit Eisenchlorid eine graue Färbung, worauf allmählig ein eben so gefärbter Niederschlag entsteht, der die Flüssigkeit fast ganz ungefärbt zurücklässt.

Extractum Monesiae ist ganz dunkelbraun, gibt beim Schütteln einen sehr stehenden Schaum, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sogleich eine Trübung, die innerhalb einiger Stunden einen reichlichen graubraunen Niederschlag im Gefolge hat, und mit Eisenchlorid eine schwarze Färbung, auf die in einigen Stunden ein schwarzer Niederschlag folgt, welcher die Flüssigkeit tinnenartig zurücklässt.

Extractum Ratanhae ist schön und nur etwas ins Braune spielend roth, gibt beim Schütteln keinen lange stehenden Schaum, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sogleich eine Trübung, auf welche in 8 bis 10 Stunden ein reichlicher fleischfarbiger Niederschlag folgt, der die Flüssigkeit klar und hellroth zurücklässt, und mit Eisenchlorid eine graubraune Färbung, worauf ein eben so gefärbter und sich nur sehr langsam absetzender Niederschlag folgt, der die Flüssigkeit nur durch überschüssiges Eisenchlorid gelb gefärbt zurücklässt.

Extractum Tormentillae ist schön roth (heller als von Ratanhiaextract), gibt beim Schütteln einen wenig stehenden Schaum, mit den erwähnten Mineralsäuren sogleich keine Trübung, aber es folgt nach Salzsäure in 10 Minuten, nach Schwefelsäure in 15—20 Minuten und nach Salpetersäure noch später eine Trübung, und mit Eisenchlorid eine schwarze Färbung und darauf einen schwarzen Niederschlag, der die Flüssigkeit schwarz gefärbt übrig lässt.

5. Mucilagines. Schleime.

Mucilago Cydoniorum. Um den *Quittenkernenschleim* gut, constant und, wie nicht selten verlangt wird, in wenigen Secunden herzustellen, empfiehlt Lind (Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 278) den reinen Schleim auf die Weise im trocknen Zustande herzustellen, dass man aus den Quittenkernen in gewöhnlicher Weise durch Maceriren und häufiges Schütteln derselben mit reinem Wasser einen möglichst klaren und dicken Schleim bereitet, diesen in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, dann zu Pulver zerreibt und gut verschlossen aufbewahrt. Will man nun den beanspruchten flüssigen Schleim daraus darstellen, so löst man allemal 1 Gran von dem trocknen Schleim in 1 Unze reinem destillirtem Wasser oder in 1 Unze Rosenwasser auf, was leicht und rasch erfolgt.

6. Pastae. Pasten.

Pasta Canquoini. Diese nach der Vorschrift von Canquoin durch Vereinigen von 1 Theil Zinkchlorür und 2 Theilen Waizen-

mehl mit der nöthigen Menge von Wasser herzustellende Pasta hat den Uebelstand, sehr rasch zu erhärten, der aber nach Pitre-Ménière (Bull. général de thérapeutique, Septbr. 1865 und Journ. de Pharmac. et de Chem. 4 Ser. III, 132) ganz beseitigt werden kann, wenn man das Wasser durch Glycerin ersetzt und demzufolge $2\frac{1}{2}$ Theil Zinkchlorür und 5 Theile Waizenmehl mit 1 Theil Glycerin zur einer Pasta verarbeitet. Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 126) nennt diese Form

Pasta Canquoini glycerinata. Diese ätzende Pasta ist sehr knetbar, klebt nicht an die Finger, bläht sich nicht auf und erhärtet nicht rasch, so dass sie lange Zeit aufbewahrt und leicht angewandt werden kann. Zum Einführen in Wunden eignet sich jedoch nicht, weil sie dazu eine gewisse Härte haben muss, wie sie eine solche nur nach der zuerst erwähnten Vorschrift hergestellt besitzt.

Das Glycerin macht auch den zur besseren Knetbarkeit vorgeschlagenen Zusatz von Antimonchlorid überflüssig, der bekanntlich keinen anderen Zweck hat, und der nur heftigere Schmerzen verursacht.

7. Pastilli. Plätzen.

Pastilli cum Calomelle. Betreffen bekanntlich die in Frankreich officinellen *Pastilles vermifuges au Calomel à vapeur*, welche nach dem Codex auf die Weise hergestellt werden sollen, dass man 1 Unze Calomel mit 11 Unzen Zucker vermischt, aus dem Gemisch mit der nöthigen Menge von Tragantenschleim eine bildsame Masse herstellt und aus dieser nun endlich 12 Gran schwere Plätzchen formirt. Bonnewyn (Archiv der Pharmac. CLXXV, 253) ist nun in Folge von Vergiftungszufällen, welche er durch den Gebrauch derselben bei Kindern zu beobachten Gelegenheit gehabt hatte, der Ansicht, dass die Ursache davon in der, durch das Gummi und den Zucker bedingten, ausserordentlichen Erhärtung zu hornigen Massen begründet werde, weil sie nach dem Zerreiben zu Pulver niemals die Symptome einer Quecksilbervergiftung hervorgerufen hätten. (Sollte aber wohl nicht die auch von Claus (Jahresb. für 1864 S. 164) von Neuem nachgewiesene leichte Spaltung des Calomels zu Quecksilber und Quecksilberchlorid in solchen Mischungen vielmehr die Ursache der Vergiftungszufälle gewesen seyn?).

Er ist daher der Meinung, dass man die acceptirte Vorschrift zu diesen Wurm-Pastillen in Pharmacopoen streichen, oder darin sowohl das Gummi als auch den Zucker durch Manna ersetzen, und selbst zur Verhinderung sowohl der Salivation als auch der Vergiftungszufälle ein wenig chloresaures Kali zusetzen solle, weil die Pastillen, wenn man sie mit Manna bereite, niemals so erhärteten, sich also leicht im Magensaft auflösten, und weil die Manna durch ihre purgirenden Wirkungen sowohl die Abführung der Wür-

mer fördere als auch die Absorption des Calomels (die Spaltung desselben in Quecksilber und Quecksilberchlorid?) verhindere.

8. Pilulae. Pillen.

Um aus Terpenthinöl, Copaivabalsam, Perubalsam und ähnlichen Substanzen gute Pillenmassen hervorzubringen, empfiehlt Olislaeger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1866, S. 324) gute Mandelölseife, von welcher 1 Theil mit 3 Theilen jener Substanzen sehr gut formbare Massen hervorbringe, vorausgesetzt, dass nicht noch andere Ingredienzen (z. B. Säuren, Metallsalze) mit verordnet worden seyen, welche die Seife zersetzen.

Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland. V, 175) hat einige ihm in seiner Praxis häufig vorgekommene Recept-Ordinationen von Pillen vorgelegt, deren Unzweckmässigkeit hervorgehoben und einige die Uebelstände derselben möglichst abhelfende Vorschläge gemacht. Sie betreffen

1. *Pilulae e Ferro carbonico*. Nach der *einen* Verordnung sollten *Ferrum sulphuricum*, *Natron bicarbonicum* und *Succus Liquiritiae* ana Drachm. tres zu 180 Pillen verarbeitet werden, und nach einer *anderen* Ordination wurde aus 4 Drachmen *Ferrum sulphuricum*, 4 Drachm. *Kali carbonicum* und 1 Scrupel *Traganth* eine Pillenmasse herzustellen verlangt.

Die Uebelstände der *ersten* Verordnung bestehen darin, dass die Masse in Folge der von dem Bicarbonat weggehenden Hälfte der Kohlensäure stark schäume, so dass man die Masse vor dem Zusetzen des Lakriz erst erwärmen müsse, wodurch sich ein Theil des entstehenden kohlensauren Eisenoxyduls in Eisenoxydhydrat verwandele, und ausserdem die Masse durch das Krystallinischwerden des sich erzeugenden schwefelsauren Natrons so hart werde, dass sie immer erst noch mit Wasser angestossen werden müsse, ehe man sie ausrollen könne (man kann auch noch hinzufügen, dass etwa $\frac{2}{5}$ des Natr. bicarb. unverändert beigemischt bleiben). Und die *zweite* Ordination ist in sofern unzweckmässig, dass in der Masse ungefähr die Hälfte des Kali carbon. unverändert beigemischt bleibt, dass die Masse darum doch bald steinhart und ebenfalls Eisenoxydhydrat darin gebildet wird.

Viel zweckmässigere Formel sind dagegen nach Frederking die folgenden:

a) Man verarbeitet $2\frac{1}{2}$ Drachme *Ferrum sulphuricum* *Alcohole praecipitatem* (Jahresb. für 1865 S. 117) mit 4 Scrupel *Kali carbonic.* und 4 Scrupel *Succ. Liquiritiae l. a* zu einer Pillenmasse und formirt aus dieser 120 Pillen, von denen jede $\frac{1}{2}$ Gran *Ferr. carbon.* einschliesst. — Die nach dieser Vorschrift erhaltene Masse ist vortrefflich zu handhaben und schäumt mit Salzsäure stark; die Pillen, welche man auch versilbern oder candiren (Jahresber. für 1854 S. 203) kann, werden jedoch mit der Zeit ebenfalls sehr hart. Es entsteht darin nur wenig Eisenoxyd. Oder

b. Man vermischt 4 Scrupel Kali carbon. mit $\frac{1}{2}$ Drachma Gummi arabicum, setzt $2\frac{1}{2}$ Drachma Ferr. sulphuricum Alcohole praecip., $\frac{1}{2}$ Drachma Glycerin und $\frac{1}{2}$ Drachma Succ. Liquiritiae hinzu, verarbeitet die Mischung mit einer erforderlichen Menge von Pulv. rad. Althaeae zu einer Pillenmasse und formirt daraus 120 Pillen. — Diese Masse erhärtet nicht, braust stark mit Säuren und enthält nur eine Spur Eisenoxyd.

2. *Pilulae e Ferro jodato.* Nach einer Ordination sollten dazu 4 Scrupel Ferrum sulphuricum und 1 Drachme Kalium jodatum mit der nöthigen Menge von Succ. Liquirit. zu einer Pillenmasse verarbeitet und daraus 60 Pillen formirt werden. Da aber dabei (etwa 1,5 Scrupel) Ferrum sulphuricum unzersetzt übrig bleibt, so findet Frederking eine der folgenden Formeln viel zweckmässiger:

a. Man verarbeitet 2 Drachmen Kalium jodatum, $\frac{1}{2}$ Drachma Gummi arabicum, 5 Scrupel Ferrum sulphuricum Alcohole praecipit. und 2 Drachmen Succ. Liquiritiae l. a. zu einer Pillenmasse und formirt daraus 120 Pillen, deren jede dann $\frac{1}{3}$ Gran Ferrum jodatum einschliesst, und welche nur allmählig erhärten. Oder

b. Man vermischt 2 Drachmen Kalium jodatum mit $\frac{1}{2}$ Drachma Gummi arabicum, setzt 5 Scrupel Ferrum sulphuricum und $\frac{1}{2}$ Drachma Glycerin hinzu, verarbeitet sie mit den nöthigen Mengen von Succ. Liquirit. und Pulv. rad. Althaeae zu einer Pillenmasse und formirt daraus 160 Pillen, deren jede dann $\frac{1}{4}$ Gran Ferrum jodatum einschliesst, und welche nicht leicht erhärten und sich nicht zersetzen.

9. Potiones. Tränke.

Infusum laxativum viennense. Zu einem Wiener Trank, der sich Monate lang gut aufbewahren lässt, leicht und ohne Erzeugung von Leibscherzen purgirend wirkt, gibt Lind (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 277) die folgende Vorschrift:

R. Fol. Sennae pur. Libr. 1

Semin. Coriandri Unc. dimid.

infunde aquae fervidae libris $4\frac{1}{2}$ per tres horas et exprimendo cola. In Colaturae libris 4 solve

Mannae calabrinae

Sacchari ana Uncias 6.

cola et admisce fermenti optimi cochlearem unum et sepone loco tepido donec fluidum odorem vinosum appareat, tunc filtra et adde

Spir. Vini rectificatissimi Unc. 4.

D. S. Infusum laxativum fermentatione paratum. — (Vergl. auch S. 153 in der Pharmacognosie).

10. Sapones. Seifen.

Talgseifen. Müller (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1866 S. 295) hat zwei solche Seifenproben, eine rein weisse und

eine röthlich marmorirte untersucht und darin nach Procenten (a) in der weissen und (b) in der marmorirten gefunden:

	(a)	(b)
Fettsäuren	30,00	44,0
Natron	5,89	6,3
Kochsalz etc.	11,61	11,0
Wasser	52,50	39,0

Da nun gute Talgseifen 58 bis 72 Proc. Fettsäure, 5,8 bis 8,8 Proc. Natron und nur 14 bis 28 Proc. Wasser enthalten, so erscheinen jene untersuchten Seifen bei einer Vergleichung damit als ziemlich schlechte Fabrikate.

Sheppard (N. Jahrbuch für Pharmacie XXV, 337) hat gefunden, dass die gewöhnliche Seife, wenn man sie mit einer gewissen Menge von Ammoniakliquor vereinigt, eine syrupförmige Consistenz bekommt, und dass diese syrupförmige Mischung sich ganz vorzüglich zum Ausmachen von Fettflecken aus Tuch (z. B. Rockkragen etc.) eignet.

II. Solutiones. Lösungen.

Solutio Chinini sulphurici. Statt der bisherigen Lösung von gewöhnlichem *neutralen* schwefelsauren Chinin in Wasser mit einem Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure oder von Weinsäure zu subcutanen Einspritzungen empfiehlt Vée (Buchn. N. Repert. XV, 369) eine einfache Lösung von *saurem* schwefelsauren Chinin in $11\frac{1}{2}$ Theil Wasser, und zwar aus dem Grunde, weil jene zur Lösung des bekanntlich sehr schwer löslich neutralen Salzes nöthigen Zusätze einen sehr nachtheiligen Reiz in den Wunden hervorbrächten, namentlich da die vermittelnden Zusätze der einen oder andern Säure leicht über ihr Bedürfniss hinaus hineingebracht werden könnten.

Vée bemerkt ganz richtig, dass das saure Salz weniger wirksam sei, als das neutrale, weil es relativ weniger Chinin enthalte (ersteres enthält bekanntlich nur 59,13 und das letztere 73,57 Proc. Chinin, in welchem Verhältniss bei gleichen Gewichten das letztere also wirksamer sein muss, als das erstere), dass man aber wegen der leichten Löslichkeit des sauren Salzes ohne irgend einen Zusatz die Lösung doch concentrirt genug machen könne. 1 Theil des sauren Salzes bedarf nämlich 11 Theile Wasser bei $+ 10^{\circ}$ und nur 8 Theile bei $+ 22^{\circ}$. Die vorgeschlagene Lösung in $11\frac{1}{2}$ Theil Wasser ist also eine ziemlich ganz gesättigte.

Der Grund des etwas höheren Preises von dem sauren Salz liegt nach Vée darin, dass es wenig verordnet würde (vorzüglich aber wohl darin, dass man es für diese geringe Nachfrage immer auch nur in kleiner Menge aus dem neutralen Salz darstellt und daher noch besondere Arbeitskosten berechnet). Möglich wäre es, wie Vée meint, dass sich der Preis in Folge eines häufigeren Gebrauchs entsprechend vermindern werde.

12. Syrupi. Syrupe.

Syrupus Violarum. Da ein *Veilchensyrup* zu dem in der Schweiz viel im Handverkauf begehrten sogenannten „Kindliwehwasser“ (einer Mischung desselben mit aqua Cerasorum) eine schöne und gegen Säuren indifferente Farbe haben muss, so hatte in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1866 S. 233“ ein Abonnent derselben die Fragen gestellt: wie ist ein so beschaffener Veilchensyrup herzustellen? und wie kann ein missfarbig gewordener Syrup wieder blau gemacht werden? Darauf sind von 2 Ungenannten in derselben Zeitschrift, S. 247, verschiedene Antworten gegeben worden:

Der *Eine* gibt an, dass er nach den Vorschriften der Pharmacopoea borussica und Ph. helvetica einen schönen blauen Syrup erhalte, der mit Phosphorsäure und Elixir acidum Halleri eine glänzend violette Färbung annehme, und welcher in 4 Unzen Gläser gefüllt noch nach 1 Jahr völlig tadellos sei, dass aber ein bei der Aufbewahrung missfarbig gewordener Syrup durch nichts wieder verbessert werden könne, wenn man nicht einen jedenfalls unzulässigen Zusatz machen wolle.

Der *Andere* hat in seiner Praxis gefunden, dass Zusätze von anderen blauen Blumen den Syrup in seiner blauen Farbe nicht haltbarer machen, als er es bekanntlich für sich und ohne solche Zusätze ist, und dass am wenigsten dabei die blauen Blumen von Campanula-Arten nützen. In Anbetracht, dass es nicht der blaue Farbstoff sei, welcher dem Veilchensyrup seine Bedeutung als Heilmittel ertheile, hält er es für erlaubt, sich bei demselben mit einer neutralen Indigolösung aus allen Verlegenheiten zu helfen. Man soll schon den frisch bereiteten Veilchensyrup mit einigen Tropfen der Indigolösung versetzen, wodurch er dunkler blau werde, aber nach einiger Zeit eine etwas blässere und fast rein violette Färbung bekomme, die sich dann unter günstigen Verhältnissen bei der Aufbewahrung nur wenig mehr verändere. Einen missfarbig gewordenen Veilchensyrup soll man durch einmaliges Aufkochen und angemessenes Versetzen mit der neutralen Indigolösung wieder anwendbar machen.

Inzwischen dürfte gegen dieses Färben mit dem giftigen Indigo doch wohl allgemein Verwahrung eingelegt werden, und demnach der erstere Practicus die besten Rathschläge gegeben haben.

Fruchtsyrupe. Nach seinen mehrjährigen practischen Erfahrungen erklärt Jessler (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 195) die Vorschrift zu diesen Syrupen für die beste, welche von der „Pharmacopoea Germaniae“ gegeben worden ist. Nach den Angaben von Frickhinger (Jahresb. für 1864 S. 242) soll man zwar klare Syrupe erhalten, die aber im Gehalt an Arom und Farbstoff eine bedeutende Einbusse erlitten haben. (Vgl. auch „Jahresb. für 1862 S. 211“).

Da nun wohl nicht jedem Leser die „Pharmacopoea Germaniae“ zu Gebote steht, so will ich hier die Vorschrift derselben für

den Syrupus Cerasi vorführen, nach welchem Muster auch der Syrupus Rubi Idaei etc. herzustellen sein würde.

R. Fructum Cerasi quant. placet

Cum nucleis contusa stent per biduum in loco tepido tum per viginti quatuor horas in usitata temperatura; exprime, succum expressum calefac usque ad 80—90° et sepone per dies duas usque ad quatuor, ut subsideat. In

Succi decant. et filtr. pts 11

solve

Sacchari albi pts 20

Sit coloris ex atro purpurei.

13. *Tablettae.* Tabletten.

Tablettae Santonini. Die Bereitung des *Santoninzeltchen* hat Beck (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 314) eben so leicht als sicher gemacht. Die kegelförmigen Eiweisszeltchen lässt man sich dazu von einem Conditor in netter Gestalt herstellen, und bringt dann das Santonin in Gestalt einer Lösung in Chloroform hinein. Zu diesem Endzweck hat er ermittelt, dass wenn man in 1 Unze Chloroform, welche das Volum von 20 Cub. Centimeter hat, 120 Gran Santonin auflöst, die Lösung genau ein Volum von 25,6 Cub. Centimeter besitzt, und dass, wenn man diese Lösung aus einer 1 Cent.-Pipette vertropft, 2457 Tropfen erhalten werden, also allemal 10 Tropfen nahe $\frac{1}{2}$ Gran Santonin enthalten.

Sollen nun die Tabletten genau $\frac{1}{2}$ Gran Santonin erhalten, so würde jene Lösung des Santonins in Chloroform für 240 Tabletten ausreichen und jede derselben mit 10 Tropfen davon imprägnirt werden müssen. Man kann natürlich auch eine grössere Menge von der Lösung herstellen, aber immer in dem Verhältniss von 120 Gran Santonin zu 1 Unze Chloroform, und immer sind von der Lösung 10 oder 20 Tropfen für jede Tablette anzuwenden, je nachdem diese $\frac{1}{2}$ oder 1 Gran Santonin mitgetheilt erhalten soll. Für dieses Imprägniren stellt man die Tabletten neben einander mit der Spitze nach unten gerichtet auf, füllt die Pipette mit der Lösung aus dem Gefäss, worin man sie hergestellt hat, und lässt mit derselben auf die nach oben gerichtete Unterfläche einer jeden Tablette 10 Tropfen, wenn dieselbe $\frac{1}{2}$ Gran Santonin bekommen soll, und 20 Tropfen von der Lösung fallen und einsaugen, wenn jede Tablette 1 Gran Santonin bekommen soll. Soll jede Tablette $\frac{3}{4}$ Gran Santonin bekommen, so lässt man 15 Tropfen darauf fallen etc.

Die Lösung des Santonins hat man in einem Cylinderglas und für die Füllung der Pipette taucht man nur die Spitze derselben in die Lösung, um diese dann in dieselbe einzusaugen; denn würde man die Pipette in der Lösung zur Selbst-Füllung ganz niedertauchen, so bliebe beim Herausziehen aussen an derselben etwas von der Lösung hängen, wovon das Chloroform wegduftet mit zurück-

bleibendem Santonin, was dann beim neuen Eintauchen die Lösung stärker machte.

Die betropften Tabletten verlieren in einem Trockenkasten schon binnen 24 Stunden jede Spur von Chloroform.

Hager ist der Ansicht, dass sich das Betropfen mittelst des Salleron'schen Tropfenglases (Jahresb. für 1862 S. 95) noch viel bequemer werde ausführen lassen, als mit der in Cub. Centimeter eingetheilten Pipette.

In Rücksicht auf die von Schlimpert (Jahresber. für 1859 S. 129) empfohlene Prüfung der Santonin-Plätzen hat ferner Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 265) die 3 seiner Ansicht nach noch übrig gebliebenen Fragen durch Versuche aufzuklären und zu beantworten gesucht: Löst Chloroform aus dem Tabletten nur das Santonin oder zugleich auch etwas Zucker? Wie viel Chloroform ist erforderlich, um alles Santonin auszuziehen? Und wie ist die Bestimmung am besten und sichersten damit auszuführen?

In Betreff der ersteren Frage hat er gefunden, dass das Chloroform aus den Tabletten alles Santonin und damit keinen Zucker aufnimmt, namentlich nicht, wenn man der Vorsicht halber die Tabletten zerreibt und in mässiger Wärme völlig austrocknet, weil Conditoren für die Schaumbildung etwas Essigsäure (Jahresb. für 1863 S. 213) den Eiweiss zusetzen.

Wegen der Löslichkeit des Santonins in Chloroform bemerkt Rieckher nur, dass es darin leichtlöslich sey.

Die dritte Frage betrifft den schwierigsten Punkt der Prüfung, wenn man bei derselben alles Santonin ausziehen und weder daran noch an dem Chloroform einen Verlust haben will, indem man zu 2 Tabletten wenigstens 1 Unze Chloroform anwenden muss.

Zur Ausführung der Probe wendet Rieckher eine cylindrische Glasröhre an, welche oben mit einem Kork verschlossen werden kann, und welche unten in eine dünnere Röhre ausgezogen ist, um sie mittelst dieser durch einen Kork in die Mündung eines etwa 2 Zoll hohen, etwas bauchigen und etwa 4 Unzen Wasser fassenden Glases fest einstecken zu können. Dieses letztere Glas muss vorher gehörig gereinigt, völlig ausgetrocknet und gewogen werden, indem es zur Aufnahme der Lösung des Santonins in Chloroform dienen soll, um dieselbe darin zu verdunsten, worauf man durch Wägung und Abziehung des Gewichts vom Glase die Quantität vom zurückgebliebenen Santonin erfährt.

Die eingesteckte Glasröhre wird da, wo sie nach unten enger ausgeht, zweckmässig mit Baumwolle verstopft, auf diese das getrocknete Pulver der Santonin-Tabletten geschüttet, wieder ein Baumwollenpfropf darauf und mit ihm also auch das etwa an den Seitenwänden der Röhre hängen gebliebenes Pulver hinabgeschoben, und nun das Chloroform, welches selbstverständlich rein seyn muss, entweder in kleineren Portionen nach einander auf den oberen Baumwollenpfropfen gegossen, um durch das ganze System durchzugehen und als Lösung des Santonins in das untere Glas abzu-

tropfen, bis diese durchgehenden Tropfen beim Verdunsten auf einem Uhrglase nichts mehr zurücklassen, oder aber, in welchem Falle man natürlich eine grössere Röhre nehmen muss, die ganze nöthige Menge von Chloroform auf einmal vorsichtig in die Röhre eingebracht, wo dann dem voraufgehenden und Santonin auflösenden Chloroform immer reines nachfolgt und das Pulver dadurch in gleicher Weise erschöpft. Nach dem Eingiessen des Chloroforms wird die Röhre immer verschlossen gehalten.

Ist das Pulver in dieser Weise erschöpft, so zieht man die Röhre von dem Glase ab, verbindet dieses mit einem Liebig'schen Kühler und destillirt im Wasserbade das Chloroform daraus ab, um solches wieder zu gewinnen. Dann wird das Glas gehörig gereinigt und abgetrocknet, einige Zeit im Trockenschranke erhalten, um jeden Rest von Chloroform daraus zu entfernen, nun gewogen und das Gewicht des Glases abgezogen. Der Rest betrifft nun die gesuchte Menge von Santonin, und gut ist es für den Versuch wenigstens 2 Tabletten anzuwenden, damit die Menge von Santonin für die Wägung nicht zu gering fällt, welche ausserdem, wie leicht einzusehen, eine sehr genaue Wage voraussetzt.

Man erhält dabei nicht alles Chloroform wieder, sondern dasselbe mit einem Verlust von 9 bis 11 Procent, und dieser Verlust steckt vorzugsweise in der Baumwolle und in dem Tablettenpulver, so dass man, wenn man auch ihn wieder gewinnen will, Wasser durch die Röhre deplacirend durchgehen lässt, bis dieses kein Chloroform mehr verdrängt, wodurch eine Lösung von Zucker in Wasser und darunter das Chloroform erhalten wird, welches letztere dann leicht zu sammeln ist.

Als nun Rieckher auf diese Weise eine Reihe von Santonin-Tabletten aus mehreren Apotheken verschiedener Länder prüfte, fand er dieselben, wie wohl vorauszusehen war, nicht allein im Gewicht, sondern auch im Gehalt an Santonin sehr ungleich. Das Gewicht der Tabletten variierte nämlich von 23 bis zu 45 Gran und das des Santonins darin von 0,3382 bis zu 0,6764 Gran. Von Conditoren bezogen würde diese Differenz sich wohl noch weiter und selbst dahin erstrecken, dass nicht einmal 2 Tabletten von einem und denselben Conditore gleich schwer und von gleichem Gehalt an Santonin befunden werden.

Wie schon wiederholt erwähnt, wird diese gewiss nicht zu billigende Verschiedenheit wohl nicht eher ein Ende nehmen, als bis alle Apotheker der verschiedenen Länder sie selbst nach einerlei Vorschrift bereiten. Ob übrigens die Tabletten gleich schwer sind, ist eben so gleichgültig, als der gleiche Santonin-Gehalt darin wesentlich erscheint.

14. Tincturae. Tincturen.

Tinctura Rhei aquosa. Ein Ungenannter theilt in der „Bunzlauer Pharmaceutischen Zeitung XI, 335“ die folgende, ihm vor Jahren von dem Collegen Fraas empfohlene und seit 5 Jahren

bewährt gefundene Vorschrift zur Bereitung dieser Tinctur mit:

Man lässt 9 Unzen zerschnittener Rhabarber mit 72 bis 84 Unzen reinem Wasser, 18 Drachmen reinem kohlen-sauren Kali und 28 Drachmen rectificirtem Spiritus 24 Stunden lang kalt maceriren, presst den Auszug aus, filtrirt ihn und verdunstet ihn bis auf 10 Unzen Rückstand. Die ganze extractartige Masse wird sogleich in eine dem Verbrauch entsprechende Anzahl von Gläschen mit weiter Oeffnung gewogen, so dass der ganze darauf notirte Inhalt eines solchen Gläschens also zur weiteren Bereitung der Tinctur nach folgendem Verhältniss verwandt werden kann: 1 Drachme dieses Extracts löst man in 4 Scrupel wenigem Zimmetwasser und 17 Scrupel reinem Wasser. Gleichwie das Extract bringt man auch diese Tinctur in entsprechend grosse Flaschen, die beim Gebrauch meist ganz oder doch bald geleert werden, und verwahrt sie gleichwie das Extract dazu an einem kühlen Ort.

Beide Präparate werden als vorzüglich erklärt. — Es ist möglich, dass die grössere Haltbarkeit dadurch bedingt wird, dass der Alkohol die wohl hauptsächlich das Verderben bedingenden Pektinstoffe (Jahresb. für 1865 S. 200) grossentheils nicht mit in den Auszug gelangen lässt, und in so fern, dass er wahrscheinlich im Wesentlichen das Präparat nicht verändert und durch das Abdunsten auch ganz wieder entfernt wird oder doch werden kann, könnte vielleicht ein grösserer Zusatz davon beim Ausziehen noch zweckmässiger befunden werden.

15. Unguenta. Salben.

Ein Herr F... macht in der „Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866 S. 295“ darauf aufmerksam, dass nach seinen und Anderer (Hager, Bringhurst etc.) Erfahrungen das gelbe Wachs viel weniger leicht ranzig werdende Salben liefere, als wenn man statt dessen weisses Wachs, Paraffin oder Japanisches Wachs dazu verwende, was er um so viel mehr der Berücksichtigung empfiehlt, als Pharmacopoen das weisse Wachs doch wohl nur wegen des schöneren Anschens der damit bereiteten Salben forderten, und dieser Umstand doch wohl viel weniger Bedeutung habe als das leichtere Ranzigwerden.

Bekanntlich wird auch das gelbe Wachs viel langsamer ranzig riechend, wie das weisse Wachs.

16. Vina medicata. Medicinische Weine.

Vinum Chinae ferratum Forestieri. Für diesen Wein theilt Hager (Pharm. Centralhalle VII, 338) die folgende Vorschrift mit:

R. Ferri pyrophosphorici
Acidi citrici ana pts. 5
Natri pyrophosphorici pts. 10
Glycerini pts. 50.
Vini malacensis pts. 200

In cucurbitam vitream inmissae loco tepido per aliquot dies digerantur, donec solutio effecta fuerit. Liquorem tum commisce cum tinctura filtrata, digerendo parata e

Cortic. Chinae fusc. pts. 50

Cort. Aurant. expulp. pts. 15

Vini malacensis pts. 750

Sepone mixtionem et decantha vel filtra.

Vinum diureticum Trousseau. Nach Regnaud (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4 Ser. IV, 19) hat auf Veranlassung von Trousseau die Vorschrift zu diesem Wein einige Veränderungen erfahren, und theilt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 316) dieselbe aus dem Französischen ins Lateinische übertragen in der Gestalt mit, wie sie jetzt gültig ist:

R. Fol. Digit. sicc. pts. 6

Bulbi Scillae pts. 3

Bacc. Junip. pts. 30

Concisis contusisque affunde

Vini albi pts. 400

Spir. V. rectificatiss. pts. 50.

Macera per duas hebdomades vase clauso et interdum agita. Liquori dein expresso adde

Kali acetici pts. 20

Solutione agitando peracta, per Chartam bibulam filtra.

Der weisse Wein dazu soll 9 bis 10 Proc. Weingeist enthalten.

F. Geheimmittel.

Im vorigen Jahresberichte, S. 201 und 202, habe ich mitgetheilt, wie Grimault wegen seiner Geheimmittel sehr hart bestraft worden war, und dass er dagegen appellirt habe. In der „Gazette des Tribunaux vom 7. Juny 1866“ lesen wir nun, dass seine Verurtheilung in Folge der Appellation sehr gemildert worden ist. Es war noch ein drittes Gutachten von Sachverständigen über das in Grimault's Officin vorgefundene Pepsin, welches nach den vorhergehenden Angaben nur Mehl seyn sollte, angeordnet worden, und welches nun genügende Verdauungs-Wirkungen herausstellte. Daher wurde Grimault von dem Gerichtshof in Paris von den ihm bereits zuerkannten Strafen entlastet, so wie von der Anklage, Pepsin verfälscht und gleichwie andere schlecht bereitete Medicamente verkauft zu haben, freigesprochen. Aber dagegen wurde er von dem Gerichtshof wegen Ankündigung und Verkaufs von verfälschten Medicamenten und von Geheimmitteln in eine Geldbusse von 500 Franken verurtheilt. Die Insertion dieser Verurtheilung in Zeitungen und Veröffentlichung derselben auf Anschlagzetteln jedoch für unstatthaft erklärt.

1. *Director Lampe's* (in Goslar) *Kräuter-Elixir*. Dieses angeblich erprobte und anerkannt sichere Mittel gegen jede Art von Krampfständen, namentlich Magenbeschwerden, Choleraanfällen, Kopfschmerzen, Rheumatismus, Epilepsie etc. etc., wovon eine Flasche mit etwa 15 Unzen für 20 Sgr. feilgeboten wird, erscheint Ihlo (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 107) eine Art von Boonecamp's Maagbitter (Jahresber. für 1864 S. 244) zu betreffen und ihm zufolge nach der folgenden Vorschrift herzustellen seyn:

R. Pom. Aurant. immat. Unc. $\frac{1}{2}$
 Rad. Calami Grana 75
 „ Gentianae
 Cort. Cascarill. ana Drachm. 1
 Rad. Curcumae Grana 30
 „ Rhei Grana 15
 Sacch. tost. Grana 10 vel q. s.
 Spir. V. rectificatiss. Unc. $2\frac{1}{2}$
 Aquae font. Unc. $5\frac{1}{2}$

Digere per tres dies in vase clauso, saepe agitando, tum exprime et filtra. Sit coloris subflavo fusci, pond. spec. 0,75—0,80.

2. *Director Lampe's* Kräutertrank. Zur Füllung von 2 Weinflaschen werden nach Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 253)

Rhabarber	$\frac{1}{4}$ Loth
Sennesblätter	$\frac{1}{8}$ „
Faulbaumrinde	1 „
Enzianwurzel	$\frac{1}{16}$ „
Cardobenediktenkraut	$\frac{1}{16}$ „
Tausendgüldenkraut	$\frac{1}{16}$ „
Wermuth	$\frac{1}{16}$ „
Ellernrinde	1 „

zerschnitten, mit 3 Pfund Wasser aufgeköcht, durchgeseiht und der Colatur nach Umständen noch $\frac{1}{2}$ Loth Glaubersalz oder Bittersalz zugesetzt. Preis für die Flasche = 1 Rthlr.

3. *Director Lampe's* Tropfen. Dazu werden nach Hager (am angef. O.)

Faulbaumrinde	3 Loth
Rhabarber	$\frac{1}{2}$ „
Enzianwurzel	$\frac{1}{2}$ „
Cardobenediktenkraut	$\frac{1}{2}$ „
Wermuth	$\frac{1}{2}$ „
Tausendgüldenkraut	$\frac{1}{2}$ „
Galgantwurzel	$\frac{1}{2}$ „

mit $1\frac{1}{4}$ Pfund Wasser abgekocht und dem colirten Auszug $\frac{1}{4}$ Pfund Spiritus zugesetzt.

4. *Director Lampe's* Salbe ist nach Hager (am angef. O.) nur Unguentum Elemi.

5. *Doeck's* (in Barnstorff) *Heilmittel* gegen *Magenkrampf* ist nach Opwyrdä (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 254) nur

eine Lösung von allemal 12 Tropfen Oleum Cumini in 1 Pfund Wasser, und davon werden 4 Pfund für 7 Rthlr. (!) verkauft.

6. *Luftwasser* des Apothekers Fürst in Prag ist nach Fischer (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 88) eine Lösung von 1 Theil Bittersalz in 11½ Theil kalkhaltigem Brunnenwasser.

7. *Siccin* im Hauptdepot beim Apotheher Spitzmüller in Wien ist nach Pribram (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 407) nichts weiter, als ein 5 Gran schwerer Bausch von mit Anilinroth roth gefärbter Baumwolle, der 50 Kreuzer Oest. W. kostet.

8. *Opiate pour les dents* par Pinaud ist nach Pribram (Ebendas. S. 408) ein intensiv rother, nach Nelkenöl und Krausemünzöl riechender Brei, bestehend nach Procenten aus

Durch Anilinroth gefärbtem Zuckersyrup	70,0
Kohlensaurem Kalk	21,0
Schwefelsaurem Kalk	7,5
Kohlensaurer Talkerde	1,5

Diese Zahnlatwerge wird in (bleihaltigen) zinnernen Büchsen verkauft, und macht Pribram mit Recht aufmerksam, dass das Anilinroth auch Arsenik enthalten könne, dass der Gyps nicht so ganz harmlos auf den Organismus sei, und auch das Blei der Büchse nachtheilig sein werde.

9. *Universalbalsam von Joachim* ist (N. Jahrbuch für Pharmac. XXIV, 322) eine Mischung von 3 Theilen Palmöl und 1 Theil mässig starker Kalilauge, aromatisirt mit einigen Tropfen Lavendelöl oder Rosmarinöl. Der Balsam wird in Töpfchen mit 5 und mit 2 Loth ausgegeben, die ersteren für 54 und die letzteren für 27 Kreuzer.

10. *Gichtpflaster von Dr. Blau* ist (N. Jahrbuch für Pharmac. XXIV, 323) stark ausgetrockneter und auf Papier ausgestrichener Terpenthin, auf der Pflasterseite gelb und auf der Rückseite grün lakirt. 8 handgrosse Tafeln davon werden für 1 Rthlr. verkauft.

11. *Gichtspiritus von Dr. Blau* wird (N. Jahrbuch für Pharmac. XXIV, 323) erhalten, wenn man 1 Loth zerstoßenen Pfeffer, 1 Loth Kochsalz mit einer Mischung von 12 Loth starkem Alkohol, 3 Loth starkem Essig, 1½ Loth Rosmarinspiritus und 1½ Loth Quendelspiritus mehrere Tage lang digerirt und dann filtrirt. Ein solches Quantum kostet bei dem Dr. Blau 1 Rthlr.!

12. *Mundwasser* von H. Thiel, welches als bestes und unfehlbares Hausmittel gegen jede Art von Zahnschmerz, Zahngeschwulst, üblem Geruch im Munde, gegen schwammiges, leicht blutendes und entzündetes Zahnfleisch, Scorbut, Caries und zur Befestigung locker gewordener Zähne ausgegeben wird, soll aus 3 Theilen Krausemünze, 2 Theilen Salbei, 4 Theilen rothem Sandelholz, 40 Theilen Spiritus und 160 Theilen Wasser bereitet werden. (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 43).

13. *Orientalisches Viehheil* von E. v. Walkowski wird als ein Präservativ- und Radical-Mittel für Hausthiere, das Pfund zu 20 Sgr., verkauft und soll eine Mischung von 17 Theilen zerfallendem Glaubersalz, $\frac{2}{3}$ Theilen Alaun, $4\frac{1}{2}$ Theil Kreide, 4 Theilen Bockhornsamenspulver, $1\frac{1}{5}$ Theil Chamillen, $1\frac{1}{5}$ Theil rothem Sandelholzpulver, 4 Theilen Enzianwurzel und 8 Theilen Roggenmehl seyn. (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 43.)

14. *Mittel gegen Epilepsie* von Fröndhoff betrifft ein mit einer Gebrauchsanweisung und für 3 Thaler (!) verkauftes Amulet: ein flaches, viereckiges, $1\frac{1}{2}$ Zoll langes und breites Säckchen von grobem Leinen, an dessen jeder Ecke ein langes Band von Baumwolle angenäht worden ist. In dem Säckchen soll sich ein Gemisch von 20 Gran Bernsteingrus, 15 Gran Krebsaugen, 15 Gran rothen Korallen und 15 Gran Pfingstrosensamen als gröbliche Pulver und 7 ganze Pfingstrosensamen befinden. Das Säckchen soll auf der Herzgrube getragen werden etc. (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 43.)

15. *Farine mexicaine, aliment reparateur et hygiénique*, du docteur Bonito del Rio de Mexico ist nach der Untersuchung von Welte (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1866 S. 50) ein gelbliches, meist nicht besonders feines Mehl (wovon?), welches etwa 6 Procent kleiner und noch deutlich erkennbarer Kügelchen von metallischem Quecksilber beigemengt enthält. Die alleinige Niederlage davon besteht beim Apotheker Rich in Mühlhausen. 1 mexicanisches Pfund oder 15 Unzen davon kosten 4 Francs. Es sollen daraus 40 Mahlzeiten bereitet und von diesen täglich 3 verzehrt werden, wodurch also der Patient täglich ungefähr 30 Gran Quecksilber verschluckt, deren nachtheiligen Folgen keines Commentars bedürfen.

16. *Balsamum vetorinianum*. Zur Erzielung eines dem alten *Vetorinischen Balsam* entsprechenden Präparats gibt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 93) das folgende Recept:

R. Balsami de Tolu	pts.	8
Elemi	pts.	16
Tinct. Arnicae	pts.	128
Spir. V. alcoholisati	pts.	256
Olei Macidis		
„ Lavandul. ana	pts.	5
„ Rorismarini		
„ Junip. ligni ana	pts.	3
„ Cajeputi		
„ Menth. pip.		
„ Citri		
„ Bergamott.		
„ Salviae		
„ Majoranae		
„ Rutae ana	pts.	1

Solve et misce, dein filtra.

17. *Pilules végétales gourmandes purgatives et depuratives de Cauvin de Paris.* Diese „Cauvin'schen Pillen“ sind von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 121) untersucht worden, und gibt derselbe nach den dabei erhaltenen Resultaten zu ihrer Selbstbereitung die folgende Vorschrift:

R. Gummi-Gutti
 Rad. Jalapae
 Aloës ana grana 30.
 Rad. Rhei grana 10
 „ Althaeae grana 5
 Spirit. rectificati q. s.
 Aquae q. s.

M. f. pil. \mathcal{N}° 30, quae mucilagine Tragacanthae obductae pervolvantur in pulvere subtilissimo, miscendo parato e Croco, Radice Rhei et Ligno Santali rubri. Tum pilulae laevigentur.

18. *Hoff'sches Malzextract.* Wie Hoff sein Malzextract in Wien fabricirt, um den Eingangszoll zu umgehen, erfahren wir aus der „Wiener medicinischen Wochenschrift 1864 \mathcal{N}° 46“ in folgender Art: Er kauft das nöthige Bier von dem Brauer Poppert in Oberschwächat, setzt etwas Bitterkleeextract hinzu und verkauft dann eine 6 Kreuzer werthe Portion für 1 Gulden! Wie hierdurch das Publicum getäuscht und betrogen wird, ergibt sich daraus von selbst.

19. *Encre pour les Dames* gehört zu den Specialitäten des Ci-devant-Pharmaceuten Quesneville, und sie ist nichts anderes als eine Lösung der löslichen Jodstärke (Jahresb. für 1851 S. 127) in Wasser, welche namentlich Damen zum Schreiben ihrer Liebesbriefe gebrauchen; die Schriftzüge verschwinden natürlich von selbst in einer Zeit von 4 Wochen, und daher sind sie dann auch einem etwaigen Missbrauche entzogen, und der Liebhaber ist nun ohne Documente und verlustig des Anspruchs auf frühere Besitztitel von dem Herzen seiner Amourette. Auch entbinden die mit dieser Tinte unterschriebenen Wechsel nach einer gewissen Zeit von aller Verbindlichkeit (Hager in seiner „pharmac. Centralhalle VII, 382“). — Werden aber die erloschenen Züge nicht wieder blau, wenn man sie auf geeignete Weise in Joddampf halten würde?

20. *Le Beau'scher blutreinigender Kräuterthee* des Hofraths Dr. Brinckmeier in Braunschweig, welcher gegen eben so zahlreiche als ganz verschiedene Uebel angepriesen wird, und wovon 4 Loth in einem blauen Pappkasten 15 Sgr. kosten, ist nach Wittstein (Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 538) ein nachlässig in Speciesform gebrachtes Gemenge von Sennesblättern, Malvenblüthen, Ringelblüthen, Schafgarbenblüthen, Faulbaumrinde, Wasserfenchelsamen, Alantwurzel, Althäwurzel, Angelicawurzel, Guajacholz, Ringelblumenkraut, Scabiosenkraut, Schafgarbenkraut, Tausendgüldenkraut, Enzianwurzel, Löwenzahnwurzel, Queckenwurzel, Süßholzwurzel und Veilchenwurzel. Und

21. *Le Beau'sches Universal-Kräuterpulver* des Hofraths Dr. Brinckmeier in Braunschweig, welches ebenfalls gegen zahlreiche und verschiedenartige Uebel angepriesen wird, und wovon ebenfalls 4 Loth in einem roserothen Pappkasten für 15 Sgr. verkauft werden, ist nach Wittstein (am angef. O. S. 540) nur eine feiner vertheilte, mit Bittersalz versetzte Wiederholung des vorstehenden Kräuterthee's.

22. G. Traberth's (in Eisenach) *Mittel gegen Zahnschmerz* ist Schwefelkohlenstoff mit einer geringen Menge von Senfö. Das Fläschchen mit etwa 10 Tropfen kostet 15 Gr.! (Aus dem Chem. techn. Rep. 1865. S. 38 in „Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 387“).

23. *Extract- Radix* von Schott ist eine Mischung des Safts vom Aconitum oder von der Paris quadrifolia mit Weingeist. Die Flasche mit etwa 1/2 Loth kostet 12 1/2 Sgr. (Dasselbst S. 387).

24. *Königstrank*. Diese bereits so viele Reden veranlasste Universal-Medicin des Hygieisten Jacobi (Jahresb. f. 1865 S. 202) enthält nach Innhauser in Wien (am angef. O. S. 387) Apfelwein, Tamarinden-Abkochung, Rhabarber und Stärkesyrup, und hat Derselbe aus sicherer Quelle noch erfahren, dass Jacobi dazu Syrupus Rubi Idaeii und Rhamni catharticae verwendet.

25. *Mayer's weisser Brustsyrup* ist nicht, wie im Jahresber. für 1859 S. 184, mitgetheilt wurde, ein blosser Syrupus simplex, sondern (am angef. O. S. 387) derselbe mit etwas Rettigsaft vermischt. Auch soll der

26. *Wundersaft*, welchen Koch in Berlin verfertigt und ausgiebt, nur dieselbe Mischung betreffen.

27. *Bruchpflaster* von K. Menet in Gais ist (am angef. Ort S. 387) eine aus Wachs, venetianischem Terpenthin und Elemi bereitete, auf Maschinenpapier ausgebreitete und mit dünner Gaze überdeckte Pflastermasse, und das

28. *Krüsi-Altherr's Bruchpflaster* dagegen ein aus Fichtenharz und Terpenthin hergestelltes Harzpflaster.

29. *Hamburger Thee* von Frese & Comp. in Hamburg ist (am angef. O. S. 387) eine Mischung von 8 Theilen Sennesblättern, 3 Theilen Manna und 1 Theil Coriandersamen, von der 6 Loth in einem mit Wachspapier ausgefüllten Papierbeutel 15 Sgr. kosten (und welche also mit Wasser ausgezogen eine eben so theure als verfehlte Art vom Wiener Trank gibt).

30. *Hypnophor* von Dr. Lacroix, welcher von Pönicke in Leipzig als ein Mittel gegen Schlaflosigkeit, die Flasche mit 1/4 Pfund zu 1 Rthlr. verkauft wird, ist (am angef. O. S. 388) ein mit Cochenille rothgefärbter und sowohl mit Weinsäure angesäuertes als auch mit Himbeersaft versetzter Syrupus simplex.

31. *Oberläuter's Zahntropfen* betreffen (am angef. Ort S. 388) eine spirituöse Lösung von Birkentheer und Fichtentheer. Ein kleines Fläschchen davon kostet 5 Sgr.!

32. *Tanninöl* von Ch. Gaillard in Paris ist (am angef. Ort S. 388) eine Lösung von $1\frac{1}{2}$ Theil Gallusgerbsäure und 40 Theilen Ricinusöl in 60 Theilen starkem Weingeist.

33. *Londoner Glycerin-Seifenpulver* (Harper Twelvetrees Glycerine Soap Powder) ist (am angef. O. S. 388) ein weisses aus 5 Theilen Seife, 55 Theilen Soda, 5 Theilen Wasserglas und 34 Theilen Wasser bestehendes Pulver, von dem 1 Loth $1\frac{1}{4}$ Sgr. kostet.

34. *Harlemmer Tropfen* sind nach „L'Union pharmaceutique 1866 p. 35“ eine Mischung von Oleum Petrae, Oleum animale Dipelii und Spiritus camphoratus zu gleichen Theilen.

35. *Gichtwein* des Dr. Müller in Coburg ist nach dem „Industriabl. 1865. 34“ ein schlechter Wein, dem man auf $1\frac{1}{2}$ Pfund in einer Flasche etwas Brechweinstein und Meerzwiebelauszug zugesetzt hat. 3 bis 4 Flaschen davon werden für 8 bis 20 Gulden gegeben.

36. *Feytona* als bestes Mittel gegen Zahnschmerz, wovon etwa $1\frac{1}{2}$ Drachme 27 Kreuzer kosten, besteht nach den „Industriabl. 1866. 26“ aus einer Lösung von 1 Theil Campher in 2 Th. Cajepöl und 4 Th. Chloroform mit einigen Tropfen Nelkenöl.

Hager hat ferner in seiner „Pharmaceutischen Centralhalle VII, 249–256) eine alphabetische Uebersicht der zahlreichen Geheimmittel aufgestellt, deren Besprechung in den von ihm und von Jacobson redigirten Industriablättern vom 1. July 1864 bis 1. July 1866, also im Laufe von 2 Jahren, zerstreut aufgenommen worden ist, und deren Untersuchung mit wenigen Ausnahmen von ihm selbst herrührt. Ich will hier nur daraus diejenigen vorführen, deren Bedeutung noch nicht in den vorhergehenden Jahresberichten und im Vorhergehenden dieses Berichts aufgenommen worden sind:

a. *Acetine* gegen Hühneraugen ist nur ein mit Fuchsin schwach gefärbter Acetum concentratum, von dem 1 Loth 10 Gr. kostet (vergl. Jahresb. für 1865 S. 203).

b. *Cocapillen* des Dr. Sampson in New-York. *Nº 1* betreffen 85 Stück aus Cocaextract und Cocapulver bereite und mit Lycopodium bestreute 1granige Pillen, und *Nº 2* dagegen 50 Stück zusammen 80 Gran wägende und mit Lycopodium bestreute Pillen, die aus derselben Masse mit 35 Gran Eisenpulver bestehen. Jene Anzahl der beiden Pillenarten kostet 1 Rthlr.

c. *Anodyn*, Berliner, ein Mittel gegen Rheuma, Zahnschmerzen etc., ist eine Mischung von 10 Tropfen Thymianöl, 30 Tropfen Rosmarinöl und 1 Bohne gross Campher und $3\frac{1}{2}$ Loth Spiritus und $\frac{3}{4}$ Loth Ammoniakliquor, von der 8 Loth 1 Rthlr. kosten.

d. *Anthosenz* von Dr. Hess in Berlin, ist eine mit Alkanna roth gefärbte Mischung aus 1 Theil Ananasäther, 2 Th. Palmarsaöl und 4 Th. Nelkenöl mit 50 Theilen Spiritus.

e. *Augenheilmittel*, vegetabilischer von Reichel in Würzburg, betrifft eine aus 5 Theilen Opium, 5 Theilen Quecksilberoxyd, 2 Th. Campher und 52 Theilen Wachssalbe hergestellte Mischung, von der $\frac{1}{4}$ Loth in Kalbsblase eingeschlossen 1 Thaler kostet.

f. *Augenwasser* des Dr. White wird erhalten, wenn man 4 Stück Nelken, eine Erbse gross Zimmet, 2 Theelöffel voll Rosenwasser, 1 Tropfen Essigsäure und 10 Tropfen Arnicaextractur 1 Stunde lang digerirt und in dem Filtrat eine Erbse gross Zinkvitriol auflöst.

g. *Bandwurmmittel* des Dr. Stoj in Wien, besteht in einem brieflichen Rath, Kouso und, wenn diese nicht hilft, Granatwurzel anzuwenden, gegen Einsendung von 5 Thalern.

h. *Barterzeugungspomade* von Royer et C. in Berlin, ist eine Mischung von 1 Theil gepulverter rother China mit 15 Theilen wachshaltiger Haarpomade.

i. Kirchoffer's (Kappel bei St. Gallen) *Mittel für Bettläsungen* bestehen 1) aus 30 *Pulvern*, jedes gemischt aus 3 Gran Eisenoxydhydrat, 6 Gran Mutterkorn und $\frac{1}{2}$ Extractum nuc. vomicar., und 2) einer *Einreibung*, bestehend aus 4 Unzen Spiritus Serpylli, 2 Unzen Tinct. nuc. vomicar. und $\frac{1}{2}$ Unze Ammoniakliquor.

k. *Blankenheimer Thee* oder *Gesundheitskräuter* von Lieber. Betreffen beide die Galeopsis grandiflora in Speciesform.

l. *Blattcidium* oder *Mottentod* von Macks ist eine Mischung von 3 Th. Campher, 1 Th. Lavendelöl, 1 Th. Spicköl, 1 Th. Terpenthinöl, 2 Theilen Benzin und 32 Theilen Spiritus.

m. *Blutreinigungsthee* von Köller in Graz, besteht aus 32 Theilen Sennesblätter, 10 Th. Guajacholz, 8 Th. Wacholderholz, 8 Th. Hauhechelwurzel, 8 Th. Quecken, 8 Th. Löwenzahnwurzel, 8 Th. Cichorienwurzel, 3 Th. Ellernrinde, 2 Th. Sassafrasholz und 5 Th. Sternanis, grob zerschnitten und viel Staub und Wurmfras enthaltend.

n. *Bruchbalsame* von Dr. Tanzer: *N^o 1* eine Mischung von 1 Th. Rosmarinsalbe, 1 Th. Muscatbalsam, 1 Th. rothem Johannisöl und 1 Th. gelbem Wachs mit 5 Th. Fett; *N^o 2* ein unegales Gemisch von 50 Th. Muscatbalsam, 10 Th. Talg und 10 Th. Butter, zusammengeschmolzen und mit 25 Th. starker Kalilauge vermischt, und *N^o 3* eine Mischung von Th. Rosmarinsalbe, 2 Theil Lorbeeröl, 6 Th. rothem Johannisöl, 3 Th. Wachs, 4 Th. Muskatbalsam, $\frac{1}{2}$ Th. Myrrhentinctur, $\frac{1}{2}$ Th. Aloetinctur und $\frac{1}{4}$ Th. Opiumtinctur, zusammengeschmolzen und erhitzt bis zur Verflüchtigung des Alkohols.

o. *Brüche*, Heilung derselben ohne Medicin, Operation und Schmerzen vom Chemiker Lavedan, ist eine Pelotte, innen mit Zink und Kupferblech, in welche öfter eine Lösung des Poudre electrochimique (Kochsalz) eingetröpfelt wird.

p. *China-Eisensyrup* von Grimault. Eine Lösung von 1 Theil Ferro-Ammonium pyrophosphorico-citricum in 22 Th. Wasser gelöst, filtrirt und mit 40 Th. Zucker und 4 Th. Tinct. Chinae rubr. zum Syrup bearbeitet. Statt des 1 Theils von dem Eisendoppelsalze kann man auch $\frac{2}{3}$ Theile Ferrum pyrophosphoricum,

$\frac{1}{3}$ Th. Acid. citricum und $\frac{1}{3}$ Th. Natron pyrophosphoricum auflösen. (Vergl. Jahresb. für 1865 S. 124; 198; 201.)

q. *Chlorodyne* vom Dr. Browne ist eine Mischung von 5 Th. concentrirter Salzsäure, 10 Th. Aether, 10 Th. Chloroform, 10 Th. Tinct. Cannabis indicae, 10 Th. Tinct. Capsici annui, 2 Th. Morphin, 2 Th. Blausäure, 1 Th. Pfeffermünzöl, 50 Th. Zucker, 3 Th. Tinct. Hyoscyami und 3 Th. Tinct. Aconiti. (Vgl. Jahresber. für 1862 S. 216 und für 1864 S. 249.)

r. *Cosmeticum* von Dr. Henry ist eine Lösung von 3 Th. Citronenöl, 1 Th. Bergamottöl, 1 Th. Rosmarinöl und 1 Th. Lavendelöl in 180 Th. Spiritus.

s. *Diamantkitt* ist eine Mischung von 50 Th. Graphit, 15 Th. Bleiglätte und 15 Th. Schlämmeerde, mit Leinöl zu einer derben Masse angestossen.

t. *Elixir of Celery* nach Dr. Wilkinson. Man destillirt eine Mischung von 1 Th. Wacholderbeeren, 1 Th. Angelicawurzel und 1 Th. Liebstöckelwurzel mit 12 Th. Spiritus, 4 Th. Rosenwasser, 4 Th. Pomeranzenblüthwasser und der hinreichenden Menge Brunnenwasser, bis 20 Th. übergegangen sind, und vermischt damit 12 Th. gereinigten Honig.

u. *Epilepsie*, Mittel dagegen von Hoisch in Cöln. Eine Mischung von 1750 Th. Provenceröl, 250 Th. Zucker, 15 Th. Pfeilwurzelmehl, 5 Th. Eichenmistelpulver, 5 Th. Florent. Veilchenwurzelpulver und 5 Th. Zittwerwurzelpulver.

v. *Wiedebach'sches* Epilepsiemittel, von dem Pred. Schlemmüller in Arnsdorf gratis ausgegeben, betrifft 3 Pulver, jedes 1 Theelöffel von zerstoßenen, schwach verkohlten Knochen.

w. *Epilepsiepulver* des Grafen Duplessix-Parseau, ist zu Kohle gerösteter Maulwurf.

x. *Gallen-Mixtur* für Pferde von Barth. Eine klar abgossene Lösung von 8 Th. Holztheer in 92 Th. Oleum Pini.

y. *Gesundheitsblumengeist* von Wald in Berlin. Eine Lösung von 2 Th. Bergamottöl, 2 Th. Lavendelöl, 2 Th. Rosmarinöl, 3 Th. Thymianöl und 1 Th. Krausemünzöl in 500 Th. Spiritus und 5 Th. Tinct. aromatica.

z. *Gesundheitsliqueur*, neuer berliner vom Apoth. Trotz, ein nicht angenehm bitter und gewürzhaft schmeckender Schnaps mit 18 Proc. Zucker.

aa. *Gesundheitsliqueur* von Pavel et Comp. in Berlin. Ist schwedisches Lebenselixir ohne Aloe, dafür mit Rhabarber, und dann mit Zucker und Spiritus zu einem Liqueur verändert.

bb. *Gesundheitszuckeruchen* von Pavel et Comp. in Berlin. Sind Zuckerplätzen, mit einer concentrirten Rhabarbertinctur und Gesundheitsliqueur besprengt.

cc. *Ratten- und Mäusegift* von Ries Guttman in Pest ist Phosphorbrei aus Roggen- und Erbsenmehl, zuweilen mit Bleiglätte versetzt, (Jahresb. für 1864 S. 243); und das von Franz Träger in Herdheim ist grob zerstoßener spanischer Pfeffer.

dd. *Glycerin-Eisenliqueur*, Wiener (Tinctura Ferri phosphorica Viennensis). Man löst 5 Th. pyrophosphorsaures Eisenoxyd, 15 Th. pyrophosphorsaures Natron und 10 Th. Citronensäure in 250 Th. Wasser und 250 Th. Glycerin, setzt dann 500 Th. Zimmetwasser, 750 Th. Glycerin, 1000 Th. Spiritus, einen zur Tafelconsistenz gekochten Syrup von 600 Th. Zucker und 400 Th. Wasser, 5 Th. Ingwertinctur, 5 Th. Citronenschalentinctur, 5 Th. Galgantinctur und 5 Th. Cardomomentinctur hinzu.

ee. *Hämorrhoiden-Tod* (Alpenkräuterliqueur) von Dr. Fritz. Enthält in 1000 Theilen 1 Th. Gummigutt, 8 Th. Aloe, 250 Th. Zucker und ausserdem Rhabarber, Enzian und Zimmet.

ff. *Catarrh-Brödchen* von Dr. Müller. Eine Mischung von Zucker und 2 Proc. Salmiak, mit Süssholzextract zu einer bildsamen Masse angestossen, diese mit etwas Sternanisöl und Fenchelöl aromatisirt und zu $1\frac{1}{2}$ Centimeter im Durchmesser haltenden Pastillen geformt.

gg. *Königstrank* von Jacobi in Berlin. Ein durchgeseihtes Gemisch von 20 Th. Apfelwein, 3 Th. Kartoffelstärkesyrup, 1 Th. Gummi arabicum und 1 Th. Pflaumenmus, versetzt mit einigen Tropfen Elixir Proprietatis Paracelsi. (Vergl. S. 371.)

hh. *Kräuterbier von Emmering* in Berlin. Dazu werden 2 Th. Hufattig, 2 Th. Gundermann, 2 Th. Ehrenpreis, 2 Th. Lachenknoblauch, 2 Th. Lakriz und 2 Th. Darmmalz mit 100 Th. heissem Wasser infundirt, und der colirte Auszug mit 200 Th. gewöhnlichem Braumbier und 1 Th. Salmiak versetzt.

ii. *Kräuterbrustsyrup* von Dietze in Grimma. Eine Lösung von 13 Loth braunem Farinzucker in 10 Loth Eibischthee.

kk. *Universalkräuteressenz* von Dietze in Grimma. Ein mit Zucker versetzter Auszug von 3 Th. Angelikawurzel, 3 Th. Enzian und 3 Th. Kalmus, 3 Th. bitteren Pomeranzen und 3 Th. Wermuth mit 240 Theilen eines gewöhnlichen Schnapses.

ll. *Heilkräutereextract* von Morawitz. Ist gereinigter Honig mit einer geringen Menge eines concentrirten Auszugs von Mohnkapseln, Bittersüsstengeln, Gundermann und Dreiblatt.

mm. *Kräutersaft*, steyerscher, vom Apoth. Purgleitner in Graz, ist Kartoffelstärkesyrup.

nn. *Lebensessenz*, schwedische, aus dem Inseraten-Comptoir in Leipzig, ist das gewöhnliche Elixir ad longam vitam.

oo. *Leberleiden und Wassersucht*, neues Heilverfahren derselben von Dr. v. Ness in Altona. Betrifft nach Mirus einen Thee aus 24 Th. Hagebuttensamen (vergl. Jahresber. für 1847 S. 123), 48 Th. Baldrianwurzel, 8 Th. Pfeffermünze und 55 Th. Polygonum aviculare.

pp. *Leberthran von Baschin*. Dazu werden 100 Theile eines hellen Leberthrans mit 2 Th. Natronlauge von 1,3 spec. Gew. durchgeschüttelt, verschlossen 8 bis 14 Tage ruhig stehen gelassen und filtrirt. (Vergl. Jahresb. für 1863 S. 187.)

qq. *Leberthran*, organisirter, ist klarer Dampfleberthran. (Vgl. Jahresb. für 1861 S. 175 und diesen Bericht S. 311.)

rr. *Leimpulver*, vegetabilisches, von Hochstetter ist nach Giese schlechte Kartoffelstärke.

ss. *Löwenzahnexttract* von Petrikowsky in Berlin. Ist eine Mischung von 100 Theilen Kartoffelstärkesyrup, 50 Th. Honig, 2 Theil. Lakrizensaft, 3 Th. Salpeter und 3 Th. Salmiak.

tt. *Lungenschwindsucht* wird naturgemäss (gegen Einsendung von 2 Rthlr.) ohne innere Arznei geheilt. Addr. W. 25 post restante Heidelberg. 2 Recepte: 1) zum Einreiben in die Brust 2 Unzen stinkendes Thieröl. 2) Zum Einreiben in die Brust bei starkem Husten 3 Mal täglich 1 Theelöffel voll von einer Mischung von 6 Drachmen Mandelöl, 1 Drachme Opiumtinctur, 2 $\frac{1}{2}$ Drachme Citronensaft und 6 Drachmen Mohnkapselsyrup.

uu. *Malzextract* von Hoff. Gewöhnliches Braunbier mit 6 Proc. Kartoffelstärkesyrup und 2 Proc. Zuckercouleur (S. weiter unten S. 380.)

vv. *Harlemmer Oel* betrifft $\frac{1}{2}$ Loth Oleum Terebinthinae sulphuratum für $\frac{1}{6}$ Rthlr.

ww. *Ohrenpillen* von Pinter. Eine Mischung von 1 Drachme Empl. fuscum, $\frac{1}{2}$ Drachme Wachs und 5 Gran Campher zu 30 Pillen formirt.

xx. *Restitutor*, Reinhardt'scher, ist nach Wittstein eine Mischung von 40 Th. Zucker, 50 Th. Waizenstärke, 2 Th. Veilchenwurzel und 8 Th. Pflaumenmus.

yy. *Revalenta arabica* s. *La Revalessière* von Dr. Barry ist eine Mischung von Bohnenmehl mit dem Mehl von jungen Erbsen, bis zur schwachen Chamoisfärbung gelinde geröstet.

zz. *Saghalin* oder Glycerinseifenpulver von Heinsius et C. in Stuttgart. Ist eine Mischung von 12 Th. Seife, 66 Th. Soda und 15 Th. kieselurem Natron, mit etwas Ultramarin. (Vergl. Jahresb. für 1864 S. 242.)

aaa. *Stomachin* von Smith. Ein Pulvergemisch aus 30 Th. Zucker, 56 Th. Kartoffelstärke, 12 Th. zuckerhaltiger Gewürzchocolade, $\frac{1}{2}$ Th. Zimetpulver, $\frac{3}{4}$ Th. Nelkenpulver und $\frac{3}{4}$ Th. Sandelholz.

bbb. *Schönheits-Maithau*. *Rosée de Beauté* von F. v. Mizersky in Lemberg. Man fällt eine Lösung von 6 Loth Alaun mit der Lösung von 6 Loth krystallisirter Soda, löst den ausgewaschenen Niederschlag in 3 Loth Acetum concentratum, fügt 4 bis 5 Loth frisch geschlämmten Thon, 2 Loth Glycerin und so viel Wasser hinzu, dass die ganze Mischung 24 Loth beträgt und parfümirt sie mit Eau de Cologne.

ccc. *Tanninbalsamseife* von Hülsberg in Berlin. Ist Cocosnussölseife mit etwas Fichtennadelextract und präparirtem Talkstein versetzt.

ddd. *Gehörinstrument* bei Taubheit des Apoth. Brunner in Troppau (Abrahams Port-voix en miniature à Paris). Ist ein $\frac{3}{4}$ Zoll langes und strohhalm dickes Röhrchen, am Ende mit einer kleinen muschelförmigen Erweiterung. Kostet 4 und vergoldet 5 Thaler.

eee. *Victoriasenf* von Braun in Deutz. Ist ein guter Mostrich.
 fff. *Zahnpulver*, chinesisches. Ist sehr fein präparirter Bimstein.
 ggg. *Zahnschmerzstillendes Zahnmundwasser* von Hückstädt
 in Berlin. Eine Mischung von 16 Th. Aether, 3 Th. Nelkenöl und
 1 Th. Cajeputöl.

hhh. *Zahntinctur* von Prof. Wundram (Tooth-Asche-Drops).
 Ist eine Mischung von 1 Th. Cajeputöl, 1 Th. Rosmarinöl, 1 Th.
 amerik. Pfeffermünzöl und $\frac{1}{2}$ Th. absolutem Alkohol.

iii. *Zahnwolle* von Bergmann. Ist ein fingerlanges und in
 Stanniol gehülltes Strängchen eines feinen Baumwollendochts.

Endlich so mache ich hier in Betreff der Geheimmittel noch
 auf das in der Literatur S. 2 unter № 42 angeführte verdienstliche
 Werk von Wittstein aufmerksam, welches alle bis zum Druck
 desselben untersuchten Geheimmittel alphabetisch geordnet vorführt
 und kritisch bespricht, so dass man sehr leicht von der Bedeutung
 derselben Kenntniss nehmen kann, während man sie sonst nur mit
 vieler Mühe in den zahlreichen Zeitschriften, worin sie einzeln
 vorkommen, auffinden kann.

G. Miscellen.

1. *Polizeiliche Revision technischer Gewerbstätte*. Ueber die
 Gesichtspunkte, welche bei der Ausübung der seit 1859 im Für-
 stenthum Schwarzburg-Sondershausen auf Grundlage von „L. Pap-
 penheim's Handbuch der Sanitätspolizei“ gesetzlich eingeführten
 und periodisch vorzunehmenden sanitätspolizeilichen Revisionen
 technischer Gewerbstätten bisher maasgebend gewesen sind, und
 über die dabei gemachten Erfahrungen hat Hirschberg (Archiv
 der Pharmac. CLXXV, 80—112) einen eben so interessanten als
 für Apotheker und Aerzte wichtigen Bericht bearbeitet und vorge-
 legt, auf den ich auch hier aufmerksam machen zu müssen glaube,
 weil ich ihn in seiner Ganzheit, worin er gelesen und in vielleicht
 auch anderswo nicht ausbleibenden Fällen benutzt werden muss,
 wegen des Umfangs nicht abdrucken lassen kann.

2. *Gazeolum*. Mit dem Namen *Gazeol* bezeichnen Graf de
 Maillard und Burin de Buisson (Hager's Pharmac. Central-
 halle VI, 333) ein Gemisch, welches bei seiner Verdunstung die-
 selben Gase entwickelt, wie diese in den Epurateurs (Reinigungs-
 kästen) der Leuchtgas-Fabriken auftreten, und deren Einathmen
 zur Heilung von Leiden der Respirationsorgane von französischen
 Aerzten ausserordentlich wirksam befunden worden ist. Da nun
 aber das Gasegemisch, welches in jenen Epurateurs auftritt, sehr
 verschieden seyn kann, je nach den Materialien, woraus man das
 Leuchtgas herstellt, dasselbe also ganz wirkungslos und selbst auch
 schädlich seyn kann, so haben Maillard und Buisson die Be-

standtheile des Gasgemisches durch Versuche ermittelt, welches sich so heilsam herausgestellt hat, und nach den Resultaten eine Flüssigkeit künstlich herzustellen gesucht, welche sie Gazeol nennen, und welche daher allerwärts und constant bereitet und angewandt werden kann, und zwar nach folgender Vorschrift:

Gaswasser von 0,920 bis 0,935 spec. Gew.	1000 Th.
Benzol	10 „
Aceton	10 „
Braunes unreines Naphtalin	1 „
Frischer Theer	100 „

Das Naphtalin wird in dem Benzol gelöst, die Lösung mit dem Aceton und dem Theer vermischt und dem Gaswasser zugesetzt, damit $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem verschlossenen Gefäss tüchtig durchgeschüttelt, dasselbe Schütteln nach 48stündiger Ruhe noch mehrere Male wiederholt und endlich die Flüssigkeit vom Bodensatz abgossen und in verschlossene Gläser gebracht. Diese Flüssigkeit ist trübe und entwickelt bei $+ 15$ bis 20° um den Kranken herumgestellt sehr bald eine mit den Substanzen geschwängerte Atmosphäre, welche die beabsichtigte Wirkung hervorbringen.

Das *Gaswasser* betrifft die braune, Ammoniak-haltige, wässrige Flüssigkeit (Jahresber. für 1855 S. 88 und für 1862 S. 128) der Fabriken, worin Steinkohlen zur Bereitung des Leuchtgases verwandt werden; der *Theer* ist der, welcher aus den Condensationsgefässen in denselben Leuchtgasfabriken gewonnen wird, also Steinkohlentheer, und das *Benzol* soll das unreine Benzin seyn, woraus man Anilin etc. bereitet (Jahresb. für 1863 S. 137).

3. *Zahncement* von Suersen. Dieser Cement, über welchen ich im Jahresberichte für 1859 S. 186 u. 187, nach Feichtinger und Helm berichtet habe, scheint sich zu bewähren und angewandt zu werden, indem Dullo (N. Jahrbuch für Pharm. XXIV, 312) jetzt angibt, wie das Zinkoxyd beschaffen seyn und bereitet werden muss, wenn es mit dem Zinkchlorür einen allen Anforderungen entsprechenden Cement (Zinkoxychlorür) hervorbringen soll. Es muss nämlich so dicht und schwer seyn, wie man es auf folgende Weise erhält: Man löst schwefelsaures Zinkoxyd in Wasser, setzt genau nur so viel kaustische Natronlauge hinzu, dass das anfangs niederfallende Zinkoxyd sich gerade wieder aufgelöst hat, erhitzt und lässt einige Minuten lang kochen, wobei sich das aufgelöste Zinkoxyd, wenn nicht zu viel Natronlauge zugesetzt worden, völlig wieder abscheidet. Das so wieder ausgeschiedene Zinkoxyd lässt sich sowohl sehr leicht abfiltriren als auch auswaschen, und giebt mit einer concentrirten Lösung von Zinkchlorür einen vortrefflichen Kitt. Von einem Zusatz von Glaspulver, welches Feichtinger darin gefunden haben wollte, bemerkt Dullo nichts, und scheint derselbe nicht zweckmässig zu seyn.

4. *Goldfirniss* zum Ueberziehen von Goldleisten, der denselben ein brillantes Feuer ertheilt, wird (Polytechn. Centralblatt. 1866, S. 75) erhalten, wenn man a) 3 Pfd. Schelllack in 30 Quart

Alkohol, b) 5 Pfd. Mastix in 5 Quart Alkohol, c) 5 Pfd. Gummigutt in 5 Quart Alkohol, d) 1 Pfd. Drachenblut in 1 Quart Alkohol und e) 3 Pfd. Terpenthin in 3 Quart Alkohol auflöst, und 3 Pfd. Sandel mit 5 Quart Alkohol extrahirt. Ueberall soll absoluter Alkohol angewandt werden. Alle jene 5 Lösungen und dieser Auszug werden filtrirt und dann mit einander vermischt.

5. *Vorschriften zu Mischungen für schöne verschiedenfarbige bengalische Flammen* von Thenius (Archiv d. Pharm. CLXXV, 134):

a. Für eine *weisse* Flamme vermischt man 45 Theile Schwefelantimon, 15 Th. gewaschener Schwefelblumen, 90 Th. Kalisalpeter und 15 Th. Stearin.

b. Für eine *rothe* Flamme vermischt man 195 Th. salpetersauren Strontian, 45 Th. chlorsaures Kali, 45 Th. gewaschener Schwefelblumen, 7,5 Th. Holzkohlenpulver und 22,5 Th. Stearin.

c. Für eine *grüne* Flamme vermischt man 150 Th. salpetersauren Baryt, 75 Th. chlorsaures Kali, 30 Th. gewaschener Schwefelblumen, $3\frac{3}{4}$ Th. Holzkohlenpulver und $22\frac{3}{4}$ Th. Stearin.

d. Für eine *gelbe* Flamme vermischt man 120 Th. Kalisalpeter, 30 Th. gewaschener Schwefelblumen, 45 Th. chlorsaures Kali, 37,5 Th. entwässertes kohlensaures Natron, 2 Th. Kohlenpulver und 22,5 Th. Stearin.

e. Für eine *blaue* Flamme vermischt man 67,5 Th. chlorsaures Kali, 22,5 Th. salpetersaures Kali, 34,5 Th. gewaschener Schwefelblumen und 22,5 Th. Kupferoxyd (dazu darf kein Stearin gesetzt werden).

Zu allen diesen Mischungen müssen die Ingredienzen möglichst rein, zu einem feinen und durch ein Haarsieb abgeschlagenen Pulver zerstoßen oder zerrieben und gut getrocknet worden seyn.

6. *Serpents de Pharaon*. Zur Herstellung des *Pharaoschlangen* genannten chemischen Spielwerks (Jahresb. für 1865 S. 207) versetzt man nach Brimmeyr (Dingl. Polyt. Journ. CLXXIX, 163) die Hälfte einer frisch bereiteten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Schwefelcyankalium, bis sich der anfangs dadurch entstehende Niederschlag gerade wieder aufgelöst hat, fügt nun die andere Hälfte der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu und bringt den nun entstehenden Niederschlag für das Abtropfen und freiwillige Trocknen zu solchen Portionen, wie sie einer beliebigen Grösse der bekannten Kegel entsprechen, in mehrere spitz kegelförmige Filtra, welche in kegelförmige Löcher eines auf Beinen ruhenden Bretts eingesenkt worden sind. Durch angemessenes Klopfen oder Stossen sucht man ein Zusammensinken und Dichterwerden des Niederschlags, des sogenannten Quecksilberrhodanids = $HgS + CyS$, in den Filtra zu bewirken. Ein Zusatz von chlorsaurem oder salpetersaurem Kali ist nicht allein unnöthig, sondern selbst gefährlich. Nachdem die Kegel trocken geworden, kann man sie in dem Filtrum aufbewahren und für den Verkauf und Gebrauch nach dem Entfernen des Papiers mit Stanniol umgeben.

Wie auch die Dämpfe von dem, nach dem Erhitzen an der oberen Spitze, von selbst schlangenartig aufschwellenden Kegel sehr giftig seyn müssen, kann man daraus abnehmen, dass sie, wenn das Experiment damit unter einer Glasglocke geschieht, die inneren Wände derselben mit metallischem Quecksilber grau beschlagen.

7. *Gluten glycerinatum*. Puscher hatte in den Mittheilungen des Gewerbevereins in Nürnberg eine Mischung von $\frac{3}{4}$ Tischlerleim mit $\frac{1}{4}$ Glycerin als sehr vortheilhaft zu verschiedenen Zwecken empfohlen, die aber Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 150) für etwas schon Bekanntes erklärt, indem man eine solche Masse schon zu Buchdruckerwalzen verwandt habe. Eine solche Mischung ist nämlich nach dem Trocknen nicht, wie der Leim bekanntlich allein, spröde und zerspringt daher beim Biegen nicht. Puscher empfiehlt sie als Unterlage für Leder, zur Herstellung einer künstlichen Knochenmasse, zur Bereitung einer Masse für Globen, zur Erzielung einer zweckmässigen Geschmeidigkeit des Pergaments etc. etc. Auch kann man mit derselben eben so, wie mit Caoutchouc, Bleifederstriche auslöschten.

8. *Vesuv-Thee* ist, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 382) mittheilt, eine ähnliche aber weniger gefährliche Spielerei, wie die Pharaoschlangen, indem sie eine Mischung von einfach- und zweifach-chromsaurem Ammoniumoxyd betrifft, welche, wie schon Böttger gefunden hat, nach dem Erhitzen bis zum Entzünden an einem Punkte von selbst fortfährt, mit lebhafter Feuererscheinung zerstört zu werden und dabei grünes Chromoxyd in Gestalt einer voluminösen und im Ansehen dem zusammengerollten grünen chinesischen Thee frappant ähnlichen Masse zurückzulassen. Damit nun Jeder dieses ganz interessante Schauspiel mit der Mischung selbst aufführen kann, wird derselben beim Verkauf ein dazu geeigneter kleiner gestielter Löffel beigegeben. Das dabei zurückbleibende grüne Chromoxyd ist zwar gerade nicht giftig, das chromsaure Ammoniumoxyd dagegen aber in einem ziemlich starken Grade.

9. *Zuckercouleur* ist eine fast geschmacklose, zum Färben des Biers und Essigs sehr beliebt gewordene Flüssigkeit, deren Bereitung bisher geheim gehalten wurde. Sie soll nach Assmuss (Deutsche Industriezeitung 1866 № 23) erhalten werden, wenn man eine Mischung von 1 Theil kohlenensaurem Ammoniak, 1 Theil Wasser und 20 Theilen Traubenzucker kocht, bis sie eine dunkelbraune Farbe angenommen hat (vergl. auch das Werk S. 3 unter № 59).

10. *Glyconine* s. *Vitellum glycerinatum* Sichel. Ist eine im Mörser durch Zusammenreiben hergestellte Mischung von 4 Theilen Eigelb und 5 Theilen Glycerin. Dieselbe hat das Ansehen von rohem Honig, und soll sich selbst bei einem 3 Jahre langen Aufbewahren nicht verändern (Journ. de Pharmac. et de Chem.)

11. *Vitellum glycerinatum opiatum* ist nach Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 397) eine innige Mischung von 5 Drachmen

Glycerin, $\frac{1}{2}$ Drachma Tinct. Opii simpl. und 1 Drachma Wasser mit 1 Eidotter. Ein linderndes Mittel bei frischen Brandwunden.

12. *Cauterium in bacillis. Brennstifte.* Zu diesen ähnlich wie Moxen gebräuchlichen Brennstiften theilt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 258) die folgende Vorschrift nach Bretonneau aus dem „Repertoire de Pharmacie“ mit:

R. Carbonis ligni	pts. 40
Kali nitrici	pts. 3
Tragacanthae	pts. 10

Pulveratas misce cum Aquae pts. 48 vel q. s., ut fiat massa pilularis, ex qua formentur bacilla longitudinis centimetr. decem, quae siccentur.

13. *Verhalten der Gerbsäure gegen Jod.* Eine frühere Angabe von Debauque (Journ. de Pharm. d'Anvers, 1851 p. 137), in Folge welcher man mit 2 Gran Gerbsäure bis zu 10 Gran Jod in 6 Unzen Wasser und mittelst 1 Unze Pomeranzenschalensyrup wegen dessen Gerbsäure-Gehalts 5 bis 6 Gran in einer Mixtur von 4 bis 5 Unzen zur Lösung bringen könnte, hat Koller (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 206) zu Versuchen veranlasst, um zu erfahren, wie sich Jod zu der Gerbsäure verhält und wie viel Gerbsäure die Pomeranzenschalen enthalten.

Die Gerbsäure in den Pomeranzenschalen bestimmte er nach den 3 Methoden von Hammer, Mittenzwei und Gerland (Vergl. S. 13), und er fand den Gehalt an derselben darin nach H. = 0,1916, nach M. = 0,3843 und nach G. = 0,0534 Procent, also sehr ungleich und sehr deutlich die ungleichen Leistungen der Methoden ausweisend.

Bei den Versuchen über die Beförderung der Löslichkeit des Jods durch Gerbsäure in Wasser fand Koller zunächst, dass bei $+ 12^{\circ}$ zur Lösung von 1 Gran Jod in 450 Gran Wasser 3,29688 Gran reiner Gerbsäure erforderlich sind, und dass diese Lösung eine Zeit von 2 Tagen bedarf, indem sie alle Farbentöne von hellweingelb bis dunkelgoldgelb durchläuft.

Dagegen löst sich bei einem so gelinden Erwärmen, dass sich kein Jod verflüchtigt, 1 Gran Jod in 240 Gran Wasser schon mit Hülfe von 0,01562 Gran Gerbsäure.

Verreibt man Soda mit Jod fein ab, so bekommt das Gemisch einen Stich ins Gelbe, und Wasser löst daraus die Soda und nur so wenig von dem Jod auf, dass die über dem ungelösten Jod stehende Flüssigkeit nur sehr schwach rosafarbig erscheint. Setzt man nun (wenn man 2 Drachmen Soda und $\frac{1}{2}$ Gran Jod verrieben und zur Lösung 3 Unzen Wasser angewandt hatte) $\frac{1}{2}$ Gran Gerbsäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün, und darauf löst sich bei $+ 17^{\circ}$ der $\frac{1}{2}$ Gran Jod in Zeit von 10 Minuten völlig auf.

Die Lösung des Jods wird also durch Gerbsäure befördert, besonders in einer gewissen höheren Temperatur, auch scheint dieselbe ausserdem noch durch gewisse vorhandene Körper, wie z. B.

vorhin durch Soda, noch mehr befördert zu werden. Aber Zucker befördert sie nicht und wirkt derselbe dabei vielmehr hinderlich.

Koller folgert daraus die Richtigkeit der Angaben von Debauque, dass also die Gerbsäure der Pomeranzenschalen, und nicht der Zucker des Syrups, es ist, wodurch die Lösung des Jods befördert wird.

Diese Beförderung dürfte aber doch wohl nur so zu verstehen sein, dass Jod und Gerbsäure eine chemische Wechselwirkung zu leichter löslichen Verbindungen des Jods begeben, und dass also das letztere nicht mehr als freies Jod in der Lösung vorhanden ist, zumal die Lösung ganz bedeutend durch Wärme unterstützt wird. Worin diese chemische Wechselwirkung besteht, hat aber Koller nicht verfolgt, so wie er auch nicht angegeben hat, welche Art von Pomeranzenschalen von ihm angewandt wurde, und wie sich deren Gerbsäure zu der der Galläpfel verhält, worin allerdings eine schwierige Aufgabe besteht.

14. *Kirschbranntwein* ist nach Desaga (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVI, 216) dann echt, wenn er mit geraspelttem Guajacholz eine schön indigoblaue Färbung hervorbringt, die erst nach einer Stunde wieder verschwindet. Ein künstlicher, aus Bittermandelöl, oder Kirschchlorbeerwasser, oder durch Digestion von zerstoßenen Kirschsteinen mit Weingeist hergestellter Kirschbranntwein erzeugt mit dem Guajacholz nur eine gelbliche Färbung, und Desaga ist daher der Ansicht, dass der auf das Guajacholz oder vielmehr dessen Bestandtheile wirkende Körper erst bei der regelrechten Bereitung des Kirschbranntweins durch die Wärme bei der Destillation erzeugt werde. (Vergl. Jahresb. für 1864 S. 255.)

15. *Aqua Vitae stomachica cujavica* nennt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 274) die in Cujawien beliebte

Kujawische Magenensenz des Weil. Apothekers Hoyer in Inowracław, welche jetzt auch gegen Cholera empfohlen wird, und er gibt dazu die folgende Vorschrift:

R. Pom. Aurant. inmat. pts. 8
 Cortic. Aurant. expulp. pts. 3
 Rad. Gentianae
 Rad. Zedoariae
 Rad. Galangae
 Cass. cinnam. ana pts 2
 Caryophylli
 Herb. Card. bened.
 Herba Melissa
 Herb. Centaur. min
 Cardam. min ana pts 1/2
 Sem. Anisi stell. pts. 1
 Sem. Foeniculi pts. 1/2
 Contusis concisisque affunde
 Sp. V. rectificatiss. pts. 200
 Aquae destillat. pts. 60

Digere per aliquot dies, dein exprime.

Liquori admisce

Syrup. Sacch. candid. pts. 80

Aquae destillatae pts. 240

Diese Essenz ist bereits in die Hände der Liqueur-Fabrikanten übergegangen. Hoyer hat die Vorschrift früher öfter verändert und z. B. auch Rhabarber zugesetzt.

16. *Aqua stomachica senatrix* s. *Aqua vitae roborans brunsvicensis* wird, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 354) mittheilt, nach der folgenden Vorschrift erhalten:

R. Tinct. Aurant. cort.

Tinct. Chinae comp.

Tinct. aromaticae ana Unc. 1

Alkoh. Vini p. sp. 0,845

Syrupi simpl. ana Unc. 12

Aquae destill. Unc. 6

m. D.

Die Tincturen dazu müssen nach der Ph. boruss. bereitet worden sein. — Die Mischung ist demnach viel mehr ein Liqueur, als ein Wasser.

17. *Cholera-Präservativtropfen* des Dr. Levisœur in Posen werden nach folgendem Recept (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 294) bereitet:

R. Tinct. aromat. acid. Scrup. 1

Aetheris acet. Scrup. 2

Spir. V. rectificatiss. Drachm. 1

Camphorae quantum solvi potest.

D. S. In der Zeit der Cholera-Epidemie bei dem geringsten Unwohlsein 2 bis 4 Tropfen auf Zucker zu nehmen.

18. *Russische Cholera-tropfen*. Für in Russland häufig angewandte *Cholera-tropfen* theilt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 309) die Original-Recepte von Thielmann und von Inosentzoff mit:

a) *Thielmann'sche Tropfen*:

R. Vini Ipecacuanhae

Essent. Menth. pip. ana Drachm. 3

Tinct. Opii croc. Drachm. 1

Tinct. Valerian. aeth. Drachm. 4.

m. D.

Die Essentia Menthae piperitae ist eine Lösung von 1 Theil Pfeffermünzöl in 7 Theilen Alkohol von 0,810 spec. Gew.

b) *Inosentzoff'sche Tropfen*:

R. Tinct. Rhei spir. Unc. 2

Tinct. Valerian. aeth.

Tinct. Castorei canad.

Tinct. Opii simpl. ana Drachm. 2

Essent. Menth. pip.

Liq. anod. m. Hoffm. ana Drachm. 3
 Extr. nuc. vomic. Gran. 1
 Olei Menth. pip. Gutt. 12
 m. D.

19. *Hallogenin* ist ein Mittel zur Verhütung des Ansetzens vom sogenannten Kesselstein, welches Fiermann in Berlin gefertigt, und welches nach Graeger (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1151) nur Salmiak ist mit 8 Proc. Catechu oder Kino und Schmutz. In Folge des Verkaufspreises (10 Gr. à Pfund) bringt also Fiermann damit den Salmiak 3 Mal so theuer an den Mann, wie dieser sonst kostet. — Auf Kupfer und Messinggefäße dürfte dieses Mittel aber doch wohl schädlich einwirken.

20. *Gerstenmalzkeime*. Die Keime des Malzes von *ungarischer* (a) und von *niederbairischer* (b) Gerste, welche dem Biere sowohl eine dunklere Farbe als auch herben und kratzenden Geschmack ertheilen, und welche daher von dem Malz entfernt werden, um sie als Viehfutter oder zum Dünger zu verwerthen, sind von Lermer (Polyt. Centralblatt 1866 S. 258) chemisch auf ihre Bestandtheile untersucht worden, und er bekam daraus nach Procenten aus

	a:	b:
Stickstofffreie Substanzen	49,97	65,71
Stickstoffhaltige Substanzen	32,40	18,10
Wasser	10,72	10,00
Aschenbestandtheile	6,91	6,19

Die Keime der ungarischen Gerste (a) hatten 11 und die der niederbairischen (b) nur 6 Tage zu ihrer Entwicklung gebraucht, und merkwürdig erscheint es, wie sich das relative Verhältniss der stickstofffreien Substanzen zu den stickstoffhaltigen so ungleich herausstellt. Aehnlich verschieden zeigten sich auch die Aschenbestandtheile, welche nach Procenten gaben von

	a:	b:
Kali	22,53	35,02
Natron	3,44	1,86
Kalkerde	4,33	2,75
Talkerde	3,73	3,14
Thonerde	1,06	0,45
Eisenoxyd	1,72	2,25
Chlor	6,82	8,00
Schwefelsäure	2,48	3,33
Phosphorsäure	29,21	30,64
Kieselsäure	24,43	12,30
Kohlensäure	0,91	

Bei der speciellen qualitativen Untersuchung auf die darin vorkommenden organischen Körper fand er a) folgende *organische Säuren*:

Apfelsäure.	Ameisensäure.
Essigsäure.	Bernsteinsäure.
Milchsäure.	Citronensäure.

Propionsäure. Eine fette Säure.
Oxalsäure. Eine Gerbsäure.

und ausserdem noch *Asparaginsäure*, welche Lermer aber als bei der Analyse aus dem im Nachfolgenden erwähnten Asparagin entstandenes Product betrachtet. Die Gerbsäure war eine eisen-grünende. Von b) *indifferenten Körpern* fand Lermer endlich in den Keimen:

Asparagin.	Grünen Farbstoff.	Zucker.
Cholesterin.	Fettes Oel.	Harz.
Bitterstoff.	Gummi.	Wachs.

21. *Kitt zum Befestigen und luftdichten Verschiessen von Glas, Porcellan, Metall und Holz.* Man schmilzt 1 Theil Wachs, setzt 2 Theile zerschnittene reine Gutta-Percha hinzu, erhitzt und rührt, bis sich beide zu einer gleichförmigen Masse vereinigt haben, gibt nun 3 Theile Siegellack dazu und giesst die damit gleichförmig verarbeitete Masse zum Erkalten auf einen befeuchteten Stein, malaxirt sie mit den Händen und rollt zu Stangen aus.

22. *Eisenkitt.* Sehr hart werdende Kiste für Eisen erhält man nach Schwartz (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 236), wenn man 1) 4 bis 5 Theile trocknen und gepulverten Lehm mit 2 Th. feiner und rostfreier Eisenfeile, 1 Th. Braunstein, $\frac{1}{2}$ Th. Kochsalz und $\frac{1}{2}$ Th. Borax vermischt und das Gemisch mit Wasser zu einem dicken Brei anrührt; oder 2) wenn man gleiche Theile Braunstein als feines Pulver und Zinkweiss mit Wasserglas zu einem dünnflüssigen Brei anreibt. Beide Kiste müssen gleich nach der Mischung angewandt werden, indem man die damit bestrichenen Stellen erst durch langsames Anwärmen trocknet und dann bis zum anfangenden Weissglühen erhitzt. Der Kitt widersteht dann sowohl starker Hitze als auch siedendem Wasser.

23. Ein guter *Kitt zum Einkitten der Porcellanschalen* in die Ringe eines *Dampfapparats* scheint der von Ricker (Jahresb. für 1862 S. 100) zu sein. Als Antwort auf die in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 319“ gestellte Anfrage.

24. *Remedium Pagliano.* Dazu gibt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 235) die folgende Vorschrift:

R. Fruct. Rhamni cath. mat. pts. 500
contusis adde
Scammonii pulver. pts. 45
Resin. Jalapae pulv. pts. 15
Crocii Metallorum pts. 50

Tum sepone tamdiu loco tepido, donec fermentatio finita fuerit. Liquorem exprimendo, colando decanthandoque collectum commisce cum

Liquoris pts. 250
paratis ebulliendo evaporandoque e
Cort. Cass. Cinnam pts. 150

Radicis Rhei	pts.	50
Fruct. Tamarind.	pts.	45
Aquae q. s.		

Pondus mixturae totius exaequet pts. 550. (Vergl. Jahresber. für 1864 S. 243.)

25. *Desinfectionsmittel für Faecalmassen.* Die verschiedenen zur Desinfection von Faecalmassen empfohlenen Mischungen sind von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 270) aufgestellt worden, und zwar mit vorausgeschickten Bemerkungen, wonach die Leistungsfähigkeit derselben zu beurtheilen sey.

Als das beste und billigste Desinfectionsmittel bezeichnet Hager gewiss ganz richtig das *Chlor*, indem es Miasmen und die niederen Vegetationen gründlich zerstört und zwar in Gestalt von Chlorkalk, von dem man 1 Theil mit 20 Theilen kaltem Wasser anrührt und die Mischung sich absetzen lässt, um mit der Flüssigkeit dann mittelst einer hölzernen Spritze die Kloaken auszuspritzen, was man bei einem Aborte für 20 Menschen alle 3—4 Tage mit der Flüssigkeit von $\frac{1}{2}$ Pfund Chlorkalk wiederholt. Das Desinfectiren in einem Zimmer geschieht einfach auf die Weise, dass man in jeder Ecke desselben 1 bis 2 Loth Chlorkalk in einer Tasse ausstellt (denselben aber doch nach Bedürfniss so oft erneuert, als er nicht mehr nach Chlor riecht? Sollte es ferner nicht zweckmässiger seyn, wegen der specif. Schwere des Chlors und wegen der schädlichen Wirkung des Chlors auf die Respirationsorgane den Chlorkalk in den Zimmern, anstatt auf den Boden, an höheren Orten aufzustellen?)

Das *übermangansaure Kali* oder *Natron* würde nach Hager vorzuziehen seyn, weil es weder riecht noch die Luft für das Athmen schädlich macht, wenn es für diesen Zweck nicht noch zu theuer wäre.

Nächst dem Chlor verdienen *schwefligsaures Natron* oder *schwefligsaure Kalkerde* als billig herstellbare Salze alle Beachtung.

Der *Phenyl-Alkohol* (Carbolsäure) wirkt antiseptisch aber nicht desinfectirend; er verhindert die faule Gährung. Dem Phenyl-Alkohol schliessen sich Steinkohlentheer und Kohlenpulver an.

Nur *geruchlosmachende*, aber nicht desinfectirend wirkende Mittel sind *Eisenvitriol*, *Kupfervitriol*, *Zinkvitriol*, *Eisenchlorür* und *Manganchlorür*; da dieselben jedoch gleichzeitig etwas antiseptisch wirken, so sind sie nicht zu verachtende Bestandtheile von Desinfections-Mischungen, und von solchen sind nun folgende angegeben worden:

1) *Sirel'sches Pulver* ist eine grobe Pulver-Mischung von 20 Theilen Eisenvitriol, 1 Theil Zinkvitriol, 36 Theilen Gyps und 1 Theil Holzkohle.

2) *Schür'sches Pulver* ist eine grobe Pulvermischung aus 100 Theilen Aetzkalk, 20 Theilen Holzkohlen, 10 Theilen Sägespänen und $\frac{1}{15}$ Phenyl-Alkohol.

3) Eine grobe Pulver-Mischung aus 200 Theilen Eisenvitriol, 200 Th. Gyps, 200 Th. Torfgrus, 200 Th. Steinkohlen, 50 Th.