

Reizanschwellungen und Nervenkrankheiten und äußerlich in Salbenform gegen Augenkrankheiten angewendet.

Zincum ferro-hydrocyanicum.

Cyanuretum ferro-zincicum, Zincum hydrocyanicum, Zinkeisenkaliumcyanür, Ferrocyankalium = Ferrocyanzink, blausaures Eisenoxydulzinkoxyd, blausaures Zinkoxyd. Pharm. hannov. et univ.

Allgemeines. Diese erst von Mosander in ihrer wahren Zusammensetzung erkannte Verbindung wird durch Fällen einer reinen Zinkoxydlösung mit Blutlaugensalz dargestellt, bildet ein weißes, geschmackloses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver, welches aus 1 Misch.-Gew. Kaliumeisencyanür, 3 Misch.-Gew. Eisencyanzink und 12 Misch.-Gew. Wasser zusammengesetzt ist; es wird häufig mit dem reinen Zinkcyanid verwechselt und als ein linderndes und zertheilendes Mittel angewendet.

Neunter Abschnitt.

Von den organischen Verbindungen.

Vorbemerkung. Von der großen Anzahl der sogenannten organischen Verbindungen, sie mögen in der Natur fertig gebildet oder das Produkt der Einwirkung kräftiger Agentien auf organische Körper sein, können hier nur diejenigen nach ihrer Gewinnung u. s. w. beschrieben werden, welche entweder an und für sich ein Gegenstand der pharmaceutischen Praxis sind oder einen wirkenden Bestandteil wichtiger Heilmittel ausmachen. — In Beziehung auf die hier zu befolgende Anordnung ist zu bemerken, daß hierbei bloß auf den allgemeinen chemischen Charakter der organischen Verbindung Rücksicht genommen worden ist. —

Wegen der Erklärung wird den organischen Säuren und Basen jedesmal die chemische Bezeichnung beigelegt.

Erste Abtheilung.

Von den organischen Säuren.

1) Vegetabilische Säuren.

Acidum aceticum.

Chemische Bezeichnung \bar{A} .

Essigsäure, Alkoholsäure, flüchtige Weinsäure, Acetylsäure.

Allgemeines. Die mit dem Namen Essig, Acetum crudum bezeichnete Flüssigkeit ist seit den ältesten Zeiten bekannt und schon Albucasis lehrte aus derselben, welche eine Lösung von Essigsäure, organischen

Substanzen und einigen Salzen in Wasser ist, durch Destillation eine reine verdünnte Essigsäure, den destillirten Essig, Acetum destillatum, darstellen. Mehrere Alchemisten des 15ten Jahrhunderts, und später die beiden Hollands stellten durch trockne Destillation essigsaurer Metallsalze, namentlich des essigsauren Bleioxydes und Kupferoxydes (Grünspan und Bleizucker) einen härteren Essig, sog. stärksten Essig, Grünspanessig, Bleigeist, Kupfergeist, Acetum acerrimum, Spiritus Aeruginis s. Saccharis Saturni, dar, welcher aber nach neueren Untersuchungen eine unreine, brenzlichen Essiggeist und metallische Theile enthaltende Essigsäure ist, von dem jedoch schon Laurogais im vorigen Jahrhundert nachwies, daß er durch Rectifikation in concentrirte, bei starker Abkühlung krystallisirende Essigsäure verwandelt werden könne. Im Jahr 1697 zeigte Stahl, daß der Essig in starker Kälte concentrirt werden könne, indem der größte Theil der wässerigen Theile in Eis übergeht und eine nur wenig Wasser enthaltende Essigsäure flüssig bleibt, welche durch Frost concentrirter Essig, Acetum per frigus concentratum, genannt wurde; später wurde von Lomig gezeigt, daß dieser Essig, wenn er mit Kohlenpulver längere Zeit in der Siedhize des Wassers behandelt worden, bei nachheriger Destillation in erhöhter Temperatur eine so concentrirte Essigsäure giebt, daß sie bei starker Abkühlung krystallisirt. Im Jahr 1723 lehrte ebenfalls Stahl, die Darstellung eines concentrirten Essigs durch Destillation eines Gemisches von einer gesättigten Auflösung von essigsaurem Kali und Schwefelsäure. Westendorf änderte letztere Methode dahin ab, daß er trockenes essigsaures Natron mit concentrirter Schwefelsäure destillirte, wodurch eine ganz concentrirte Essigsäure, der sog. Westendorf'sche Essig, Radikaleessig, Essigalkohol oder Essiggeist, Acetum Westendorfi s. radicale, Alcohol s. Spiritus Aceti, erhalten wurde. Im Jahr 1800 zeigte Lomig, daß die krystallisirbare Essigsäure, der sog. Eisessig, Acetum glaciale, am zweckmäßigsten durch Destillation von 3 Theilen wasserfreiem essigsaurem Natron und 8 Theilen entwässertem saurem schwefelsaurem Kali oder 3 Theilen essigsaurem Kali und 4 Theilen concentrirtester Schwefelsäure dargestellt werden könne. Dollfus, Piepenbring und Dörsfurth wendeten zur Darstellung des concentrirten Essig statt des essigsauren Kali essigsaures Bleioxyd an und Bucholz gab hierzu im Jahr 1804 die richtigen Verhältnisse zwischen Bleizucker, Schwefelsäure und Wasser an; auch zur Darstellung des Eisessigs wurde nachher von mehreren Pharmacopöen die Zerlegung des Bleizuckers durch concentrirte Schwefelsäure vorgeschrieben. In der neueren Zeit lehrte J. W. Döbereiner die Darstellung der reinen Essigsäure durch Einwirkung des Platinmohrs oder des in diesem verdichteten Sauerstoffgases auf dampfförmigen Alkohol.

Ueber die Entstehung der Essigsäure in dem Essigbildungsproceß hatte man lange Zeit eine falsche Ansicht, indem man denselben mit der Gährung des Traubensaftes verglich und als einen Gährungsproceß bezeichnete, woher die Bezeichnung Essiggährung oder saure Gährung rührt. Boerhave stellte zuerst den Satz auf, daß die geistige Gährung der Essigbildung vorangehe, was in so fern richtig ist, wenn zuckerhaltige, in Wasser gelöste Substanzen in Essig übergehen. Die wahre Ansicht von der Entstehung der Essigsäure wurde aber erst von J. W. Döbereiner ermittelt, indem dieser — durch die Entdeckung J. Davy's über das Glühen des Alkohols bei Berührung mit Platinmohr und dabei

stattfindende Essigsäurebildung geleitet — darthat, daß die Essigsäure das Produkt einer Verbindung des Alkohols mit Sauerstoff sei, daß sich dabei nur Wasser und Essigsäure, aber keine Kohlensäure bilde und die Essigsäurebildung demnach kein Gährungs-, sondern ein Verbrennungsproceß sei.

Die Essigsäure bildet sich immer dann, wenn weingeisthaltige Flüssigkeiten unter gewissen Bedingungen der Einwirkung des Sauerstoffgases ausgesetzt werden. Diese Bedingungen sind:

- 1) eine gehörige Verdünnung der zu säuernden Flüssigkeit, sie mag entweder den Weingeist schon fertig gebildet enthalten oder derselbe erst durch die geistige Gährung erzeugt werden.
- 2) Gegenwart solcher Substanzen, welche entweder schon selbst in der Säuerung begriffen sind oder geneigt sind, darin überzugehen: hieher gehören insbesondere die Hefen von solchen Weinen, welche sehr viel Weinstein enthalten oder sich in sauer gewordenen Weinen befinden, sauer gewordener Wein, Sauerteig, guter Essig selbst oder mit heißem Essig getränktes Holz, Weinstein und überhaupt mehrere organische Stoffe, welche bei der Berührung mit Sauerstoff in die Verweisung übergehen, wie die festen organischen Bestandtheile gegohrener Flüssigkeiten.
- 3) Hinreichende Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases und deßhalb Geräumigkeit der Gefäße, in welchen die Essigsäurebildung stattfinden soll, und gehöriger Luftwechsel.
- 4) Eine hinreichend hohe, $+25^{\circ}\text{C}$. aber nicht übersteigende und möglich gleichförmig zu haltende Temperatur.

Auch bei der Verkohlung des Holzes bildet sich neben einer Menge anderer Stoffe Essigsäure, welche im rohen verdünnten Zustand den Namen Holzessig führt, im Gegensatz zu dem durch Drydation weingeisthaltiger Flüssigkeiten erhaltenen Essig, welcher im Allgemeinen gemeiner oder roher Essig, im Speciellen — je nach der Natur der verwandten Flüssigkeit — Weinessig, Obstessig, Fruchtessig, Branntweinessig, Bieressig u. s. w. genannt wird.

Fertig gebildet findet sich die Essigsäure ziemlich häufig im Pflanzen- und Thierreich vor, wo sie in verschiedenen Säften theils frei, theils an basische Dryde gebunden enthalten ist.

Die Essigsäure ist in den verschiedenen Graden der Reinheit und Concentration Gegenstand der pharmaceutischen Praxis und medicinischen Benutzung.

Acetum crudum; roher oder gemeiner Essig. Pharm. bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Der rohe Essig wird nur selten in den pharmaceutischen Laboratorien, sondern in den Essigfabriken, wo man einen Auszug von gemalztem Getraide, zuckerhaltige Flüssigkeiten u. s. w., schlechtere Sorten von Weinen mit den gehörigen Zusätzen in geheizten Stuben, in den sog. Essigstuben, so lange stehen läßt, bis sie sich in Essig verwandelt haben. In der neuesten Zeit ist diese, längere Zeit dauernde Säuerung durch das von Wagnemann und Schützenbach eingeführte Verfahren sehr abgetürzt worden. Man bedient sich nämlich zur Säuerung der für Essig bestimmten Mischung eines Apparates, welcher aus einem hohen cylindrischen Fasse besteht, das oben und unten mit Böchern versehen ist, um einen fortwährenden Luftwechsel zu bewerkstelligen. Auf einem falschen, durchlöcher-

Boden ruhen mäßig fest eingedrückte, mit starkem Essig getränkte Hobel-
späne von Weißbuchenholz und über diesem ein Deckel, der außer den
aus Glasröhren bestehenden Luftlöchern mit einer großen Anzahl kleiner
Bohrlöcher und seihalb mit einem aufsteigenden Rand versehen ist. Damit
die auf diesem zu gießende Flüssigkeit nicht zu rasch durch die Löcher hin-
durchfließe, werden diese theilweise durch kurze Stücke Bindfaden, welche
aber mit einem Knoten versehen sind, oder durch aufwärts eingesteckte
Getraideähren verschlossen. Die zu säuernde Flüssigkeit, wozu man sich
eines Gemenges von 1 Theil Branntwein und 4 bis 6 Theilen Wasser,
dem man anfangs etwas Sauerteig oder Weinessig, oder Honig, Malz-
auszug, Syrup, überhaupt zuckerhaltige Abfälle zusetzt, bedient, wird
beim ersten Aufgießen bis auf 25–28°C. erwärmt; sie geht in Tropfen
durch die Löcher und vertheilt sich bis ins Unendliche auf den Hobelspänen,
wo die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases so stark wird, daß
die Temperatur des inneren Raumes auf +38–40°C. steigt, wo sie
stehen bleibt, wenn die Operation fortgesetzt und im guten Gang erhalten
wird. Die am Boden des Fasses sich ansammelnde Flüssigkeit wird durch
einen daselbst angebrachten Hahn abgelassen und noch 2- bis 3mal zurück-
gegossen, wo dann in Verlauf von 24–36 Stunden aller darin enthaltene
Alkohol in Essigsäure umgewandelt worden ist. Nimmt man zur Säuerung
nur eine Mischung von Branntwein und Wasser, die mit etwas Wein-
essig vermischt worden ist und setzt man zu der gesäuerten Flüssigkeit
1–3% eines mittelmäßigen Weines, so erhält man nach längerer Lagerung
an einem kühlen Ort einen Essig, welcher als der beste Weinessig benutzt
werden kann; es ist jedoch nöthig, daß der Branntwein vollkommen ent-
fufelt sein muß. — Nur eine der oben angegebenen Pharmacopöen giebt
eine Vorschrift zur Bereitung des Weinessigs; nach der Pharm. badens.
sollen nämlich 4 Pfund guter Wein mit 9 Pfund fertigem Weinessig und
1 Loth Essigsäure in einem passenden, geräumigen, gläsernen oder irdenen
Gefäß so lange bei +20 bis 25°C. hingestellt werden, bis die ganze Flüssig-
keit rein sauer ist. Der fertige Essig wird nur zu $\frac{1}{3}$ aus dem Gefäße
genommen, der zurückbleibende aber wieder mit einer gleichen Menge
Wein vermischt und der Säuerung überlassen; der abgenommene Essig
wird bis +100°C. erwärmt und noch heiß in davon angefüllt werdende
Krüge gebracht, welche luftdicht verschlossen und an einem kühlen Ort
aufbewahrt werden; je nach dem weißer oder rother Wein zur Säuerung
verwendet worden ist, wird weißer oder rother Weinessig erhalten.
Die übrigen Pharmacopöen gestatten die Anwendung des in Fabriken be-
reiteten Essiges und verlangen, außer der erforderlichen Reinheit, eine
gehörige Stärke; es sollen nämlich zur Sättigung von 1 Theil reinem
kohlenäurem Kali nach der Pharm. badens. (welche ebenfalls auch einen
fabrikmäßig bereiteten Essig gestattet) 14,3, nach der Pharm. hess.,
horuss., slesv.-hols., hannov., austriac. und saxon. 16 und nach der
Pharm. bavar. 20 Theile des für medicinische und pharmaceutische Zwecke
bestimmten Essigs hinreichend sein.

Der Essig hat je nach der Natur der dazu benutzten Substanzen eine
weiße, gelbe, bräunliche oder rothe Farbe, wenn er gut bereitet ist, einen
eigenthümlichen, erfrischenden Geruch und einen rein sauren Geschmack und
stellt eine Lösung von Essigsäure und anderen Stoffen, die theils aus
dem hierzu verwendeten Wasser, theils aus den bei der Bereitung
in Anwendung gebrachten vegetabilischen Stoffen herrühren, dar.

Bei der Benutzung muß der aus Fabriken bezogene Essig einer

strengen Prüfung unterworfen werden, da er häufig mit Mineralsäuren oder scharfen Pflanzenstoffen vermischt wird, um ihm die fehlende Stärke zu ersetzen. Die Verfälschung mit Mineralsäuren ist leicht zu erkennen, indem die gewöhnlich hierzu dienenden, die Schwefelsäure und Salzsäure, leicht nachgewiesen werden können. Man prüft nämlich den Essig mit salzsaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd, durch welche Reagentien zwar immer Trübungen oder Niederschläge in dem Essig gebildet werden, diese aber nicht zu bedeutend sein dürfen und durch Salpetersäure gänzlich oder beinahe verschwinden müssen; findet dieses statt, so muß man sich zu überzeugen suchen, ob die Säuren im freien oder im gebundenen Zustand vorhanden sind, indem man eine Quantität Essig der Destillation in einer gläsernen Retorte unterwirft; das Destillat wird mit salpetersaurem Silberoxyd auf Salzsäure geprüft, wo — wenn sonst die Destillation vorsichtig geleitet worden war — keine Spur einer Trübung oder eines Niederschlages entstehen darf, indem sonst freie Salzsäure in dem rohen Essig enthalten war. Ist der Essig mit Schwefelsäure verfälscht worden, so wird diese bei der Destillation durch die Gegenwart organischer Stoffe zum Theil desoxydirt und in schwefelige Säure verwandelt, welche sehr leicht mit den wässerigen Theilen überdestillirt und sich dadurch erkennen läßt, daß das Destillat dann auf Schwefelwasserstoffwasser zerlegend wirkt, indem sich Schwefel abscheidet. Die Prüfung auf Schwefelsäure muß der auf Salzsäure vorangehen, da bei Gegenwart der ersteren Säure etwa vorhandene salzsaure Salze zerlegt werden, und freie Salzsäure in das Destillat übergeht. — Eine Verfälschung mit Salpetersäure läßt sich dadurch erkennen, daß das durch Sättigen des Essigs mit Kali und Eindampfen erhaltene trockene Salz beim Aufwerfen auf glühende Kohlen verpufft oder, besser dadurch, daß ein solcher Essig beim Vermischen mit schwefelsaurer Indigolösung und Eindampfen im Wasserbad diese entfärbt. — Erst nachdem man sich von der Abwesenheit der Mineralsäuren überzeugt hat, wird der Essig auf seinen Gehalt an Essigsäure durch die Menge von kohlensaurem Kali, die zur Sättigung einer bestimmten Menge Essigs erforderlich ist, geprüft. — Schwieriger ist die Natur der Beimengung von scharfen Pflanzenstoffen, wohin weisser, langer oder spanischer Pfeffer, Bertramwurzel, Seidelbastrinde, Kellerhalskornen, Senf, Paradieskörner u. s. w. gehören, zu ermitteln und es kann nur allgemein auf die Gegenwart einer derselben geschlossen werden, wenn ein anscheinend kräftig schmeckender Essig bei seiner Prüfung auf den Säuregehalt eine geringere Menge kund giebt, die gesättigte Flüssigkeit beim Eindampfen eine Salzmasse giebt, die auf Zunge und Lippe Brennen erregt und auch eine größere Quantität für sich im Wasserbad eingedampft einen Rückstand hinterläßt, der die brennenerregende Eigenschaft besitzt. — Metallische Beimengungen des Essigs lassen sich im Allgemeinen schon durch Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser erkennen, besser ist es jedoch, ihn beinahe zu säugen und mit Schwefelwasserstoffammoniak zu prüfen, welches schwärzliche Färbungen oder Niederschläge hervorbringt, wenn Metalle vorhanden sind, die man dadurch unterscheidet, daß man eine ebenfalls beinahe neutralisirte Probe mit Blutlaugensalz vermischt, wo dann eine rothe Färbung Kupfer, eine blaue Eisen und eine weiße Zinn anzeigt; Blei wird durch zugetropfelte Schwefelsäure erkannt. — Salzige Beimengungen enthält der Essig immer, doch darf die Menge derselben nicht zu groß sein und deshalb eine eingedampfte Probe beim offenen Glühen nur eine kleine Menge Asche

geben; ist diese sehr alkalisch und löst sie sich fast gänzlich in Wasser, so war Weinstein in dem Essig. — Ueber die Anwendung des Essig's siehe unten.

Acetum destillatum; destillirter Essig. Pharm. würt., boruss., hannov. et univ.

Wird der rohe Essig der Destillation unterworfen, so geben zuerst der etwa noch nicht gesäuerte Alkohol, Aldehyd und etwas Essigäther über und dann eine Essigsäure, welche jedoch nicht so viel Säure enthält, als der rohe Essig; das Destillat ist wasserhell, und hat die Eigenschaften einer verdünnten Essigsäure. Nach der Pharm. boruss. und hannov. soll der rohe Essig mit $\frac{1}{10}$, nach der Pharm. austr. mit $\frac{1}{12}$ und nach der Pharm. univ. mit $\frac{1}{10}$ Kohlenpulver vermengt aus einer gut verzinneten Blase mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn oder, besser, aus gläsernen Retorten so weit abdestillirt werden, bis die Flüssigkeit noch von reinem Geruch ist, und nach der Pharm. boruss. und univ. $\frac{1}{24}$ reines kohlensaures Kali sättigt, nach der Pharm. hannov. aber ein spec. Gewicht von 1,008 und nach der Pharm. austriac. von 1,005 haben. — Die Pharm. bavar., hass., slesv.-hols. und saxon. lassen ein dem destillirten Essig ähnliches Gemische aus Essigsäure und destillirtem Wasser zusammensetzen; nämlich die Pharm. bavar. aus 1 Theil Acetum concentratum und 12 Theilen Wasser und die Mischung soll von 1,007 spec. Gewicht sein und $\frac{1}{20}$ reines kohlensaures Kali sättigen; die Pharm. hass. aus 1 Theil Acetum concentratum und 12 Theilen oder so viel Wasser, daß die Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,008 und $\frac{1}{10}$ reines kohlensaures Kali sättigt; die Pharm. slesv.-hols. aus 1 Theil Acetum concentratum und 7 Theilen Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,012 — 1,013 spec. Gew. und $\frac{1}{10}$ kohlensaures Kali sättigend, und die Pharm. saxon. verordnet, Essigsäure mit so viel Wasser zu vermischen, daß eine Flüssigkeit erhalten wird, welche $\frac{1}{20}$ kohlensaures Kali sättigt. — Die durch Destillation des rohen Essigs oder durch Verdünnen einer concentrirteren Säure erhaltene Essigsäure muß vollkommen farblos sein, rein sauer riechen und schmecken, sich in gelinder Wärme vollkommen verflüchtigen und gegen salzsauren Baryt, salpetersaures Silberoxyd und Schwefelwasserstoffwasser ganz indifferent verhalten.

Acidum aceticum und Acetum concentratum; Essigsäure und concentrirter Essig.

Unter diesen Namen sind von den unten anzugebenden Pharmacopöen im Allgemeinen zwei Concentrationszustände der Essigsäure aufgenommen worden, die aber nach den Vorschriften der einzelnen Pharmacopöen nicht mit einem gleichen Säuregehalt erhalten werden, weshalb es am zweckmäßigsten ist, nach den Pharmacopöen die Vorschriften zu beiden Präparaten anzuführen und dann erst das Verfahren bei Befolgung derselben im Allgemeinen zu erörtern.

Pharm. bavar. Als Acidum aceticum concentratum: 15 Theile Bleizucker mit einem Gemische aus $4\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure und $7\frac{1}{2}$ Theilen Wasser zur Trockne abzudestilliren und das Destillat über $7\frac{1}{2}$ Theilen Braunstein zu rectificiren. Das Destillat soll von 1,05 bis 1,055 spec. Gewicht sein und 2 Theile derselben 1 Theil reines kohlensaures Kali sättigen.

Ph. hass. als Acetum concentratum; 16 Theile trocknes kohlensaures Kali (aus Pottasche dargestellt) in einem geräumigen Gefäße mit durch Destillation gereinigtem Essig zu sättigen, die Flüssigkeit in gelinder Wärme

bis zu 40 Theilen einzudampfen, das Evaporat mit 2 Theilen Braunschstein innigst zu vermengen und in einer Retorte mit einem Gemische von 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und eben so viel Wasser zur Trockne abjudestilliren. Das Destillat soll von 1,03 spec. Gewicht sein und 8 Theile desselben $2\frac{1}{2}$ Theile reines kohlensaures Kali sättigen. — Als Acidum Aceti; ein Gemenge von 18 Theilen vollkommen ausgetrocknetem essigsaurem Kali und 1 Theil Braunschstein mit der zur Trockne verdunsteten und gepulverten Mischung aus 24 Theilen schwefelsaurem Kali, 12 Theilen rauchender Schwefelsäure und 36 Theilen Wasser zu vermengen und in einer Retorte so lange zu erhitzen, als noch etwas Flüssiges übergeht. — Das Destillat soll von 1,0759 spec. Gew. sein.

Pharm. horuss. Als Acetum concentratum das Verfahren der churbessischen Pharmacopöe, nur soll die neutralisirte Flüssigkeit bis zu 36 Theilen eingedampft und mit 2 Theilen gepulvertem Braunschstein vermengt durch ein Gemische von 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser zerlegt, also eine stärkere Säure gewonnen und diese bei der Verunreinigung mit Schwefelsäure über etwas essigsaurem Kali rectificirt werden. — Das spec. Gewicht dieses concentrirten Essigs soll 1,035 — 1,045 sein. — Als Acidum aceticum sollen 64 Theile roher zerriebener Bleizucker mit einem Gemische von 18 Theilen Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser bis zur Trockne destillirt und das Destillat, wenn es brenzlich ist und schwefelige Säure enthält, über 2 Theilen zerriebnem Braunschstein oder, wenn es Schwefelsäure enthält, über 1 Theil essigsaurem Kali rectificirt werden. — Diese Essigsäure soll ein spec. Gewicht von 1,05—1,06 haben.

Pharm. slesv.-hols. Als Acetum concentratum. 64 Theilen gereinigten und zerriebenen Bleizucker mit einer Mischung aus 18 Theilen Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser zur Trockne zu destilliren und das Destillat über 2 Theile Braunschstein und $\frac{1}{2}$ Theil Bleizucker zu rectificiren. — Diese Säure soll ein spec. Gewicht von 1,055 bis 1,06 haben und 2 Theile derselben 1 Theil reines kohlensaures Kali sättigen.

Pharm. hannov. Als Acetum concentratum; 16 Theile gereinigte Pottasche mit destillirtem Essig zu sättigen, die Flüssigkeit bis auf 36 Theile einzudampfen, mit 2 Theilen Braunschstein zu vermengen und mit einer Mischung aus 12 Theilen Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser zur Trockne abjudestilliren, das Destillat aber, wenn es durch schwefelige Säure oder Schwefelsäure verunreinigt und brenzlich ist, über 1 Theil Braunschstein und 1 Theil essigsaurem Kali zu rectificiren. Dieser concentrirte Essig ist etwas stärker, als der nach Vorschrift der preussischen Pharmacopöe erhaltene, doch soll er ebenfalls ein spec. Gewicht von 1,035 — 1,045 haben. — Als Acidum aceticum; ein Gemenge von 12 Theilen in gelinder Wärme vollkommen entwässertem essigsaurem Natron und 2 Theilen Braunschsteinpulver mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure zur Trockne abjudestilliren und das Destillat bei Verunreinigung mit den beiden Säuren des Schwefels oder mit Empyreuma über 1 Theil Braunschstein und 1 Theil essigsaurem Natron zu rectificiren.

Stärke und spec. Gewicht dieser Säure ist nicht von der Pharmacopöe angegeben worden, sie muß jedoch, wenn das Natronsalz vollkommen entwässert und die Schwefelsäure gehörig concentrirt war, von spec. Gewicht 1,063 sein.

Pharm. austriac. Als Acetum destillatum concentratum das Verfahren der Pharm. hass. für den concentrirten Essig, nur soll die

Zersetzung ohne Zusatz von Braunstein bewerkstelligt werden. — Als Acetum radicale sollen 9 Theile entwässertes essigsaures Natron mit einem eingetrocknetem und gepulvertem Gemische aus 12 Theilen schwefelsaurem Kali, 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 18 Theilen Wasser vermengt und das Gemenge in einer Retorte so lange erhitzt werden, als noch Tropfen in die Vorlage übergehen. Das Destillat wird ohne weitere Reinigung aufbewahrt und soll ein spec. Gewicht von 1,07 haben.

Pharm. saxon. Für Acetum concentratum die Vorschrift der preussischen Pharmacopöe mit der Abänderung, die Schwefelsäure nur mit 6 Theilen Wasser zu verdünnen, die anderen 2 Theile Wasser aber zum Nachspülen des Retortenhalses zu verwenden. — Als Acidum aceticum concentratum sollen 10 Theile zu Pulver zerfallener Bleizucker mit 3 Theilen Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht zur Trockne destillirt und das Destillat von 1,03 spec. Gewicht nöthigen Falles über Braunstein rectificirt werden.

Pharm. badens. Als Acidum aceticum concentratum; 48 Theile krystallisirten Bleizucker in einem flachen Gefäße und unter vorsichtigem Erwärmen von allem Wasser zu befreien und nach dem Pulvern mit 13 Theilen Schwefelsäure zu zersetzen, welche zuvor durch Kochen von Wasser und anderen flüchtigen Verunreinigungen befreit worden ist. Die Zersetzung soll bei der Temperatur einer kochenden Chlorkaliumlösung unternommen und das Destillat (von 1,063 spec. Gewicht) nöthigen Falles über seinem halben Gewicht Braunstein rectificirt werden. — Als Acidum aceticum dilutum sollen 48 Theile krystallisirter und zerriebener Bleizucker mit einem Gemische von $13\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure und 24 Theilen Wasser zur Trockne destillirt und das Destillat nöthigen Falles über Braunstein rectificirt werden. — Dieser concentrirte Essig soll ein spec. Gewicht von 1,04 haben und sein halbes Gewicht kohlen-saures Kali sättigen.

Pharm. univ. hat für beide Präparate dieselben Vorschriften, wie die badenische Pharmacopöe aufgenommen.

Nach Bucholz soll man einen sehr reinen concentrirten Essig erhalten, wenn man 96 Theile Bleizucker, genau mit 12 Theilen Glaubersalz und 3 Theilen Braunstein vermengt, mit 28 Theilen concentrirter Schwefelsäure, der 34 Theile Wasser zugesetzt worden ist, der Destillation unterwirft; ist die Schwefelsäure frei von schwefeliger Säure gewesen, so findet sich auch hiervon keine Spur in dem Destillat, welches, wenn die Destillation sonst gut geleitet worden ist, auch frei von Schwefelsäure ist, indem diese, wenn sie im Ueberschuß zu dem Gemenge von essigsaurem Blei und schwefelsaurem Natron gebracht worden ist, durch letzteres zu einem sauren Salze gebunden wird, welches erst in hoher Temperatur Schwefelsäure entläßt.

Bei der Darstellung der Essigsäure wendet man am zweckmäßigsten tubulirten Retorten oder Kolben mit Helmen an, da die Anwendung untubulirter Retorten den Uebelstand hat, daß das zu zersetzende Salz, sowie auch die Säure nur durch den Hals in den hohlen Raum gebracht werden kann und eine Verunreinigung desselben veranlaßt, welche, wenn sie nicht gehörig beseitigt wird, auch das Destillat verunreinigt. Die Zersetzung der essigsauren Salze durch Schwefelsäure oder saureschwefelsaures Kali darf nicht in zu hoher Temperatur unternommen werden, besonders aber, wenn die concentrirteste Säure dargestellt wird, indem

dann leicht sowohl durch die stattfindende Temperatur als auch durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure eine Zersetzung der Essigsäure veranlaßt wird. Am zweckmäßigsten ist die Erhitzung in einem siedenden Bad von Chlorcalciumlösung zu bewerkstelligen, indem die Essigsäure etwas flüchtiger als Wasser ist und deshalb bei der Temperatur einer siedenden Chlorcalciumlösung leicht überdestillirt, besonders, wenn der obere Theil der Retorte oder des Kolbens durch einen Hut oder Kragen von Pappe gegen die Abkühlung durch die umgebende Luft geschützt wird. Die Retorte selbst, in welcher die Zersetzung vorgenommen wird, muß geräumig und wenigstens um $\frac{1}{3}$ größer seyn, als der Raum des Salzes und der Schwefelsäure beträgt. Die innige Vermischung der Flüssigkeit mit den pulverigen Theilen muß durch vorsichtiges Umschwenken bewerkstelligt und der Braunstein immer auf das feinste gepulvert sein. Die Vorlage, in welcher sich die überdestillirende Essigsäure verdichten soll, muß fortwährend kühl erhalten werden; besser ist aber, mit dem Hals der Retorte einen Götting'schen Kühlapparat zu verbinden. Gegen das Ende der Destillation muß die Erhitzung etwas gesteigert werden, da in diesem Zeitpunkt gewöhnlich die stärkste Essigsäure auftritt, die aber durch die Salztheile mit großer Kraft zurückgehalten wird; es läßt sich dann eine angehende Zersetzung der Essigsäure und Bildung von schwefeliger Säure und brenzlichem Del kaum vermeiden, wenn man alle Säure gewinnen will. Diese Verunreinigungen, so wie auch die mit Schwefelsäure, lassen sich aber durch eine nochmalige Rectification über Braunstein (noch besser Bleihyperoxyd und einem essigsauren Salze) beseitigen, daß man sie im Verhältniß zum Verlust an Säure, welche bei zu schwacher Erhitzung in der Salzmasse zurückbleiben würde, nicht in Anschlag zu bringen braucht. Eine Rectification der Essigsäure, selbst bei der vorsichtigsten Erhitzung, wird niemals zu vermeiden sein und besonders dann, wenn trocknes essigsaures Salz und saures schwefelloses Kali angewendet werden, in welchem Fall besonders auf eine höchst innige Mischung beider Substanzen zu sehen ist, da sie beim Erhitzen nicht flüchtig werden, also stellenweise liegendes essigsaures Blei oder Natron nicht durch das saure Salz zerlegt, sondern durch die Hitze zersetzt werden würde.

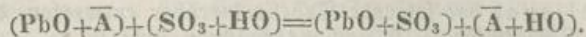
Nach J. W. Döbereiner's Entdeckung und Vorschlag kann man die Essigsäure durch Drydation des Alkohols mittels Platinmohr auf folgende Weise in verschiedenen Zuständen der Concentration darstellen. Auf einem gehörig großen Trog von Glas oder Porcellan stellt man mittels eines hölzernen Gestelles mehr ganz flache Gefäße von Glas, Porcellan oder Holz so neben und über einander auf, daß jeder derselben 3 bis 4 Zoll weit von einander entfernt ist, und bedeckt dann jedes Gefäß etwa eine Linie hoch mit Platinmohr, welcher mit Wasser schwach befeuchtet worden ist; in verschiedenen Höhen des Gestelles bringt man Streifen weißen Fliesspapiers, welche bis an den Boden des Troges reichen, und auf den Boden des Troges gießt man ungefähr 1 Zoll hoch ganz fuselfreien Alkohol, Weingeist oder Brantwein, je nach dem eine mehr oder minder starke Essigsäure dargestellt werden soll. Diese Vorrichtung wird dann mit einem dachförmigen Glaskasten so bedeckt, daß der Fuß desselben auf einem in der inneren Seite des Troges befindlichen Absatz ruht. Den ganzen Apparat stellt man in einem hellen Raum, dessen Temperatur zwischen $+20$ bis 30°C ist, auf und überläßt ihn sich selbst. In sehr kurzer Zeit beginnt der Proceß der Drydation des durch die Papierstreifen capillarisch in die Höhe gezogenen und durch die Wärme

in Dampf verwandelten Alkohols und das Produkt der Drydation verdichtet sich schnell an der inneren Oberfläche der Glaswände und fließt in Streifen nach dem Boden des Troges ab. Diese Erscheinung findet so lange statt, als noch Alkohol in der Flüssigkeit und Sauerstoff in dem Raum des Glaskastens enthalten ist; man hebt von Zeit zu Zeit den Glaskasten in die Höhe, damit die desoxydirte Luft durch sauerstoffhaltige ersetzt wird (was auch dadurch bewerkstelligt werden kann, daß man in den oberen Theil des Glaskastens zwei etwa 1 Zoll weite Glasröhren so einsetzt, daß die eine derselben beinahe an die Oberfläche der Flüssigkeit die andere aber nur eben unter die Wand reicht, wobei die desoxydirte Luft vermöge ihres erwärmten Zustandes durch letztere entweicht und durch die andere Röhre frische Luft einströmt). Man läßt den Apparat so lange zusammen, bis aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist, was man daran erkennt, daß der innere Raum der Apparates nur noch einen rein sauren, nicht ätherischen Geruch hat, worauf man die Essigsäure abnimmt und frischen Alkohol, Weingeist oder Branntwein zugießt, wo der Proceß von Neuem beginnt, denn der Platinmoir erleidet unter diesen Umständen keine Veränderung und äußert seine oxydirende Thätigkeit fortwährend auf frische Quantitäten Alkohol fort, wenn er nur immer wieder mit Sauerstoffgas in Berührung kommt. In einem Apparat der beschriebenen Art, dessen Kasten ungefähr 10 Kubikfuß Luft faßt und in welchem 6 — 8 Unzen Platinmoir ausgebreitet sind, kann in jedem Tag 1 Pfund absoluter Alkohol oder 2 Pfund Weingeist oder 3 Pfund Branntwein in Essigsäure verwandelt werden, wobei die aus Branntwein von 33% Alkoholgehalt gewonnene Essigsäure noch so reich an Säure ist, daß sie für den gewöhnlichen Gebrauch als Essig mit dem 8 — 10fachen Gewicht Wasser verdünnt werden muß, denn 110 Theile absoluter Alkohol verwandeln sich durch die Thätigkeit des Platinmoirs in 120 Theile wasserfreie Essigsäure und 64,5 Theile Wasser. —

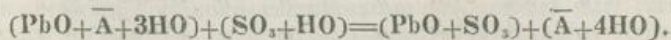
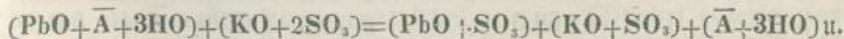
Erklärung. Was die Bildung der Essigsäure betrifft, so ist davon im Allgemeinen schon oben gesprochen worden; es ist hier nur noch hervorzuheben, daß sich der Alkohol nicht unmittelbar in Essigsäure verwandelt, sondern erst in Aldehyd und aus diesem in Essigsäure übergeht; 1 Misch.-Gewicht Alkohol = $C_2H_6O_2$ nimmt dabei 4 Misch.-Gewichte Sauerstoff Alkohol = $4O$ auf und bildet 1 Misch.-Gew. Essigsäure = $C_2H_4O_2$ und 3 Misch.-Gew. Wasser = $3HO$. — In den gewöhnlichen Essigbildern findet derselbe Proceß statt, nur kann hier kein Weingeist oder Alkohol, wie bei der Gegenwart von Platinmoir, sondern nur ein verdünnter Branntwein zur Essigsäurebildung verwendet und demnach eine verdünnte Essigsäure gewonnen werden. Diese läßt sich durch Abdampfen nicht concentriren, da der Siedepunkt des Wassers nicht weit entfernt ist von dem der Essigsäure; will man eine concentrirte Essigsäure darstellen, so muß man entweder das von J. W. Döbereiner angegebene Verfahren anwenden oder die in dem Essig enthaltene Säure beständig zu machen suchen. Dieses letztere geschieht nur dadurch, daß man den Essig mit kohlensaurem Kali oder Natron sättigt, wobei die Essigsäure die Stelle der entweichenden Kohlensäure in dem Alkali einnimmt und nun durch Verdampfen das Wasser entfernt werden kann. Wirkt auf das essigsaure Alkali (oder Pleioryd, wie bei Pleizucker) Schwefelsäure in der Wärme, so wird die Essigsäure wiederum in Freiheit gesetzt. Je nach dem Zustande des essigsauren Salzes — ob es nämlich Krystallwasser enthält oder nicht — und dem Grade der Concentration der Schwefelsäure

wird eine mehr oder minder concentrirte Essigsäure erhalten, wie nachstehende Beispiele zeigen.

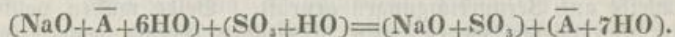
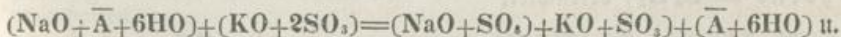
1) Läßt man auf 162 Gewichtstheile vollkommen entwässertes essigsaures Bleioxyd beinahe 50 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure wirken, so wird das Hydratwasser der Schwefelsäure von der auftretenden Essigsäure aufgenommen und die concentrirteste Säure gewonnen, denn



2) Läßt man auf 190 Gewichtstheile krystallisirtes essigsaures Bleioxyd gegen 130 Gewichtstheile in der Glühbige entwässertes saures schwefelsaures Kali wirken, so erhält man eine schwächere Säure und läßt man auf dieselbe Menge krystallisirtes essigsaures Bleioxyd 50 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure wirken, so enthält die auftretende Essigsäure noch $\frac{1}{3}$ Wasser mehr als die durch saures schwefelsaures Kali erhaltene, denn



3) Läßt man auf 136 Gewichtstheile krystallisirtes essigsaures Natron entweder 130 Gewichtstheile in der Glühbige entwässertes saures schwefelsaures Kali oder 50 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure wirken, so treten zwei verschieden starke Säuren auf, denn



4) Läßt man auf 1 Misch.-Gew. irgend eines wasserfreien essigsauren Salzes 1 Misch.-Gew. Schwefelsäure einwirken, so wird, wie im ersten Beispiel angegeben, die concentrirteste Essigsäure oder das Essigsäurehydrat gewonnen; setzt man aber zu dieser Schwefelsäure 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder 11 Misch.-Gewichte oder das 9fache dieser Zahlen Wasser, so erhält man Essigsäure, die mit 2 bis 12 Misch.-Gewichte Wasser verbunden ist.

Eigenschaften. Die concentrirteste Essigsäure oder das Essigsäurehydrat stellt eine vollkommen klare und durchsichtige Flüssigkeit dar, welche weiße Nebel ausstößt und bei ungefähr $+3$ bis 4°C , in prismatischen, nadelförmigen, auch blättrigen und anderen Krystallen erstarrt, die erst über $+12,5^\circ$ wieder zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Sie hat einen stark durchdringenden, eigenthümlichen, sauren und erquickenden Geruch und einen beißenden, scharf sauren Geschmack, der bei der Verdünnung mit Wasser angenehm wird; sie ist leichter flüchtig als Wasser, in Vermischung mit diesem aber minder flüchtig, und brennt beim Erhitzen bis zum Verflüchtigungspunkt bei Annäherung eines brennenden Körpers mit blaßblauer Flamme; auf die Haut und besonders auf die Zunge gebracht, verursacht sie weiße Blasen. Die Essigsäure läßt sich

mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen vermischen und löst viele ätherische Oele, Camphor und verschiedene Harze. Bemerkenswerth ist ihr Verhalten gegen Wasser in Beziehung auf das spec. Gewicht; das Hydrat derselben hat nämlich ein spec. Gewicht von 1,063; werden diesem noch 2 Misch.-Gew. Wasser oder auf 60 Theile des ersteren 18 Theile des letzteren zugesetzt, so steigt das spec. Gewicht auf 1,079, von wo an es wieder bei größerem Zusatz von Wasser geringer wird. Mollénat hat folgende Tabelle hierüber entworfen, der wir die ungefähren Verhältnisse in Mischungsgewichten zufügen

110 Th. Essigsäure +	0,0 Wasser =	spec. Gew. 1,0630 =	\bar{A} +	HO
" " " +	10,0 " " "	1,0742 =	\bar{A} +	1,5 HO
" " " +	22,5 " " "	1,0770 =	\bar{A} +	2,5 HO
" " " +	32,5 " " "	1,0791 =	\bar{A} +	3 HO
" " " +	43,0 " " "	1,0763 =	\bar{A} +	3,5 HO
" " " +	55,0 " " "	1,0742 =	\bar{A} +	4 HO
" " " +	66,5 " " "	1,0728 =	\bar{A} +	5 HO
" " " +	97,5 " " "	1,0658 =	\bar{A} +	7 HO
" " " +	108,5 " " "	1,0637 =	\bar{A} +	8 HO
" " " +	118,2 " " "	1,0630 =	\bar{A} +	9 HO.

Die wasserfreie Essigsäure, wie sie aber nur in Verbindung mit basischen Dryden besteht, ist der Formel $C_4H_3O_3$ entsprechend zusammengesetzt und wird als das saure Dryd eines Kohlenwasserstoffes, des Acetydens = C_2H_2 , betrachtet.

Prüfung. Die Essigsäure und der concentrirte Essig werden auf gleiche Weise auf Verunreinigungen geprüft. Beide müssen vollkommen klar sein und dürfen weder einen brenzlichen Geruch noch beim Verdampfen auf einem Uhrglas etwas hinterlassen; Schwefelsäure wird in der mit Wasser verdünnten Säure durch Barysalze, Salzsäure durch salpetersaures Silberoxyd und schwefelige Säure durch Schwefelwasserstoffwasser erkannt, welches letztere auch die Verunreinigung mit Blei an der entstehenden schwarzen Färbung anzeigt. Die Bestimmung des spec. Gewichtes zur Ermittlung des Gehaltes an Essigsäure ist zwar für den concentrirten Essig zulässig, aber nicht für die concentrirte Essigsäure, wie sich aus obiger Tabelle ergibt; am zweckmäßigsten ist es für beide Präparate, die Stärke derselben durch ihr Sättigungsvermögen zu ermitteln, indem man eine bestimmte Quantität derselben mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt genau mit vollkommen trockenem kohlensaurem Kali sättigt und die Menge desselben bestimmt; 70 Gewichtstheile des letzteren entsprechen 51 Gewichtstheilen wasserfreier Essigsäure oder 60 Gewichtstheilen Essigsäurehydrat. Sehr zweckmäßig kann man sich zu der Bestimmung der Mächtigkeit der Essigsäurepräparate des Marmors bedienen und ganz in derselben Weise, wie oben unter dem Artikel Salzsäure angegeben ist, mit der Berücksichtigung, daß 50,5 Theile gelöster Marmor 51 Theilen wasserfreier Essigsäure entspricht. Dumas macht noch auf ein Erkennungszeichen des reinen Essigsäurehydrates aufmerksam, nämlich daß dieses reines Quecksilberoxyd ohne Veränderung vollständig löst, während andere

Essigsäuresorten des Handels es nur in essigsaures Quecksilberoxydul verwandeln.

Anwendung. Der gemeine, destillirte und concentrirte Essig, so wie auch die Essigsäure werden nicht allein sehr häufig zur Darstellung essigsaurer Salze, sondern auch als auf das Nervensystem belebend und erregend und die auf innere Action beruhende krampfbaste, gereizte Thätigkeit desselben herabstimmend und dämpfend wirkende Mittel gegen fieberhafte Krankheiten, Blutflüsse, Leberkrankheiten, Wahnsinn, narcotische Vergiftungen (immer aber erst nach Entfernung des Giftes), Bleikolik, Fettsucht und nach stattgefundenener Einathmung schädlicher, irrspirabler Gasarten, namentlich des Kohlenensäure- und Kohlenoxydgases, in Mixturen, Getränken oder Tropfen angewendet; äußerlich benützt man sie, hauptsächlich aber den Weinessig zu Waschungen, Umschlägen und Bähungen, Einspritzungen, Mund- und Gurgelwassern und Klystieren, ferner zu Räucherungen in Krankenzimmern und die concentrirte Essigsäure als stark reizendes Niesmittel bei Scheintod, Ohnmacht und hysterischen Zufällen und als hautröthendes und blasenziehendes Mittel; auch macht letztere den Hauptbestandtheil des *Acetum camphoratum* der Pharm. bavar., welches durch Lösen von 1 Theil mit etwas Alkohol abgeriebenem Camphor in 50 Theilen concentrirtem Essig erhalten wird, und des *Acidum aceticum aromaticum-camphoratum* aus, welches nach der Pharm. boruss. durch Lösen von $\frac{1}{2}$ Drachme Camphor, 20 Tropfen Nelkenöl und 10 Tropfen Eironenöl in 4 Unzen Essigsäure, nach der Pharm. badens. durch Lösen derselben Stoffe in 56 Skrupeln Essigsäure und Vermischen der Lösung mit 40 Skrupeln Wasser dargestellt wird, also dasselbe Präparat ist, da die Essigsäure der baden'schen Pharmacopöe so stark ist, daß sie mit der angegebenen Menge Wasser vermischt werden kann, um die Mächtigkeit der nach der preussischen Pharmacopöe dargestellten Essigsäure zu erhalten.

Acetum Lignorum empyreumaticum, *Acidum pyro-lignosum* s. *pyro-xylicum* s. *lignicum*; Holzeßig, Holzsäure, Pharm. hass., boruss. slesv.-hols., austr., saxon., badens. et univ.

Schon oben ist erwähnt, daß sich auch Essigsäure bei der Verkohlung des Holzes bilde, wo sie mit verschiedenen empyreumatischen Stoffen vermischt als eine bräunliche saure und empyreumatisch riechende Flüssigkeit auftritt; diese Flüssigkeit wird in eigenen Anstalten entweder als Haupt- oder Nebenprodukt gewonnen und kommt von den empyreumatischen Theilen nur mechanisch getrennt als roher Holzeßig oder rohe Holzsäure, *Acetum Lignorum empyreumaticum crudum*, *Acidum pyro-lignosum* s. *pyro-xylicum crudum* in den Handel und soll für den pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch nach der Pharm. hass., boruss., slesv.-hols. und saxon. so viel Essigsäure enthalten, daß 16 Theile derselben 1 Theil kohlenfaures Kali sättigen. Nach der Pharm. austric., badens. und univ. soll der rohe Holzeßig in den Laboratorien der Apotheken dargestellt werden und man zur Verkohlung insbesondere Buchenspäne anwenden. Man bringt diese in eine eiserne Retorte mit verlängertem Hals, verbindet diese mit einer tubulirten Vorlage und setzt in die Tubulatur derselben eine passend gebogene Gasleitungsröhre zur Ableitung (und Verbrennung) der aufretenden übelriechenden Gasarten, die Retorte wird zwischen Kohlenfeuer bis zum Glühen gebracht und hierin so lange erhalten, als aus der Gasleitungsröhre noch brennbare Gasarten aufreten, während

dem die Vorlage durch aufsteigendes Wasser immer kühl gehalten wird. Treten keine Gasarten mehr auf, so ist die Verkohlung beendet; der Apparat wird der Abkühlung überlassen, die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit in offenen Gefäßen einige Wochen lang der Luft ausgesetzt und dann von den abgetrennten, theerartigen Theilen mittels Filtriren durch ein genäßtes Filter geschieden.

Der rohe Holzeßig ist ein Gemenge der verschiedenen Verkohlungsprodukten (s. d. Art. Holz), welche durch die Gegenwart der Essigsäure und einiger anderer Stoffe in dem in großer Menge vorhandenen Wasser gelöst sind. Er besitzt dadurch sehr eigenthümliche, von denen der gewöhnlichen verdünnten Essigsäure von gleicher Stärke sehr abweichende Eigenschaften, indem er einerseits auf den lebenden thierischen Organismus sehr nachtheilig und sogar tödlich wirkt, andererseits aber eine höchst säulnißwidrige Kraft besitzt, so daß Fleisch, welches einige Stunden darin gelegen hat, sich an der Luft trocknen läßt, ohne zu faulen, aber dabei so hart und zähe wird, daß es sich nicht mehr als Speise benützen läßt.

Wird der rohe Holzeßig in gläsernen Retorten vorsichtig bis zu $\frac{3}{4}$ abdestillirt, so erhält man den rectificirten Holzeßig oder die rectificirte Holzeßigsäure, *Acidum pyro-lignosum* s. *pyroxylum rectificatum*, *Acetum Lignorum empyreumaticum rectificatum*, der Pharm. horuss., slesv.-hols., badens. et univ.; es hinterläßt hierbei der größte Theil der harzartigen Stoffe mit etwas Essigsäure verbunden in der Retorte zurück und in der Vorlage findet sich eine weingelbe, weniger unangenehm riechende Flüssigkeit, welche nur die flüchtigsten Theile des Holzeßigs gelöst enthält. Diese Holzeßigsäure wird vorzüglich zum innerlichen Gebrauch in Mixturen gegen gallertartige Magen- und Darmverweichung und zu Mund- und Gurgelwassern und Binselsäften, und der rohe Holzeßig zu Waschungen, Einspritzungen und Umschlägen gegen brandige, das Scharlachfieber begleitende Bräunen, Wasserkrebs, bei Taubheit durch Mangel an Ohrenschmalz, übelriechenden Geschwüren des Zahnfleisches und gegen syphilitische Auswüchse und Warzen angewendet. Auch dient der rohe Holzeßig zu Abhaltung der Verwesung des Holzes und daraus gefertigter Baugesegenstände und in Dampfform zum Räuchern des Fleisches und der Würste. — Seine säulnißwidrige Kraft, die er dem Gehalt an Kreosot allein zu verdanken scheint, war schon den Alten bekannt, indem das Cedrium, mit welchem die ägyptische Balsamirung oder Mumificirung der Verstorbenen vorzugsweise geschah, ganz so bereitet wurde, wie jetzt der Holzeßig in Theeröfen.

Die in dem Holzeßig enthaltene Verbindung von Essigsäure mit Brandöl ist zum Theil flüchtiger Natur, weshalb er nicht durch wiederholte Destillation gereinigt werden kann; wird er aber mit $\frac{1}{300}$ seines Gewichtes gepulvertem Braunstein und eben so viel Schwefelsäure digerirt, so oxydirt sich das Brandöl und wird feuerbeständiger, so daß bei einer nachherigen Destillation ein Essig gewonnen wird, welcher nach der Digestion mit sehr poröser thierischer Kohle völlig farblos und rein ist. Da jedoch diese Reinigungsmethode kostspielig ist, ohne eine concentrirtere Essigsäure zu gewinnen, so ermittelte man in Frankreich eine Methode, die bei wenigen Kosten eine Essigsäure giebt, welche nur 7 Mischungs-gewichte Wasser enthält und nöthigen Falles auch noch stärker erhalten werden kann. Der Holzeßig wird nämlich mit Kalkbrei gesättigt, wobei sich in Wasser löslicher holzeßigsaurer Kalk und eine schwer auflöbliche Verbindung von Kalk mit vielem Brandöl bildet; man überläßt die Flüssig-

figkeit der Masse und gießt sie, wenn sie sich vollkommen geklärt hat, von dem braunen kalkigen Bodensatz ab, worauf sie so lange mit einer höchst concentrirten Auflösung von Glaubersalz vermischet wird, als sich noch Gyps bildet und abscheidet (Der essigsaure Kalk wird nämlich durch das Glaubersalz, welches schwefelsaures Natron ist, zerlegt und in Wasser leicht lösliches essigsaures Natron und schwerlöslicher schwefelsaurer Kalk — Gyps — gebildet). Nachdem sich der Gyps abgesetzt hat, wird die überstehende Lauge abgegossen und der Bodensatz noch ein- bis zweimal mit wenig Wasser ausgewaschen und zuletzt ausgepreßt. Die gesammten Flüssigkeiten, welche noch immer Brandharz gelöst enthalten, werden in flachen Pfannen eingedampft, wobei jenes in großer Menge abgeschieden und sorgfältig abgenommen wird. Die eingetrodnete, stark gefärbte Salzmasse wird nun in gußeisernen Gefäßen unter beständigem Umrühren bis zu anfangender Verkohlung, nach anderen Angaben aber so weit erhitzt, bis sie schmilzt und ruhig wie Del fließt, wobei alle brenzlichen Stoffe zerstört werden, die Essigsäure aber nicht verändert wird. Die kohlige oder geschmolzene Salzmasse wird dann mit heißem Wasser ausgelaugt und die Lauge, welche jetzt nur noch essigsaures Natron gelöst enthält, zur Krystallisation befördert. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des essigsauren Natron wird dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure zersezt, indem man es im krystallisirten Zustande in einer kupfernen Destillirblase mit 36% Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht übergießt und mit Anwendung eines Kühlapparates von Zinn oder Silber bis zur Trockne destillirt. Hat das Destillat bei starker Verdünnung mit Wasser noch einen schwach brenzlichen Geruch oder Geschmack, welcher im concentrirten Zustand nicht hervortritt, so wird es einige Zeit mit gereinigter thierischer Kohle digerirt und dann abgegossen.

Da diese Säure jetzt sehr häufig in den Handel kommt und auch von den Pharmaceuten mitunter zu chemischen und medicinischen Zwecken benutzt wird, so muß man bei der Prüfung der in den Apotheken vorräthigen Essigsäure, die, wenn sie aus Holzessig auf die angegebene Weise bereitet worden ist, sich immer durch einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch zu erkennen giebt, auf Verunreinigungen mit Metallen Rücksicht nehmen und sie nöthigen Falles nochmals über Braunstein rectificiren.

Acidum benzoicum.

Chemische Bezeichnung \overline{Be} oder \overline{Bz} .

Acidum benzoicum, Flores s. Sal Benzoës; Benzoëssäure, Benzoylsäure, Benzoëblumen, Benzoësalz. Pharm. würt., bavar., hass., horuss., slesv.-hols., hannov., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Benzoëssäure findet sich fertig gebildet in dem Benzoëharz, dem Tolu balsam, dem peruvianischen Balsam, der Vanille, der Toncobohnen, dem Storax, im Drachenblut, Zimmt, im Kraut von *Asperula odorata* u. s. w., scheint jedoch öfters mit der neuerdings entdeckten Zimmsäure verwechselt worden zu sein, wie sich schon aus einigen Untersuchungen von Fremy und Plantamour ergeben hat. Sie bildet sich bei der Drydation des Bitter-

mandelöles an der Luft oder durch Salpetersäure, bei Einwirkung letzterer Säure auf Zimmtöl, Anisöl und Fenchelöl, bei gleichzeitiger Einwirkung von Braunslein oder Salpetersäure auf Amygdalin, bei längerer Einwirkung von Kali auf Zimmtöl und in verschiedenen Zersetzungen der Hippursäure. — Die Benzoësäure wurde zuerst von Blaise de Vigenere 1608 beschrieben und von Lichtenstein genau untersucht, bis endlich durch die in der neueren Zeit von Wöhler und Liebig angestellten Untersuchungen ihre wahre Natur erforscht worden ist. Die älteste Vorschrift zu ihrer Darstellung ist die durch Sublimation oder Destillation des Benzoëharzes, welche Tourquet de Moyerne eingeführt hat und auch jetzt noch in einigen Pharmacopöen gültig ist; im Jahr 1775 zeigte Scheele, daß man sämmtliche Benzoësäure des Benzoëharzes nur durch Digestion mit einem Alkali, zu welchem Zweck er Kalkmilch angewendete, ausgezogen und durch Salzsäure abgeschieden werden könne, ein Verfahren, welches von der Pharm. badens. und univ. aufgenommen worden ist. Götting und Gren wendeten statt der Kalkmilch ein kohlen-saures Alkali zur Ausziehung der Benzoësäure an und Fischer, Suerßen und Bucholz ermittelten die Bedingungen, die zur Gewinnung der größten, reichsten Menge reiner Benzoësäure nothwendig seien; Döbereiner schlug die ätzende Ammoniakflüssigkeit als Lösungsmittel der Säure aus dem Harze vor. Bucholz gab noch ein Verfahren an zur Gewinnung der Benzoësäure durch Alkohol an, welches unten ausführlich beschrieben ist. Ueber anderweite Vorschläge zur Darstellung dieser Säure s. unten.

Darstellung. Obgleich die Benzoësäure sich in verschiedenen Pflanzenstoffen vorfindet und Vorschläge gemacht worden sind, sie aus denselben zu gewinnen, so bleibt doch ihre Gewinnung aus dem Benzoëharz die sicherste und ergiebigste.

Die älteste Methode zur Darstellung der Benzoësäure ist die durch Sublimation, welches Verfahren von der Pharm. würt., slesv.-hols., saxon. und univ. aufgenommen worden ist und darin besteht, daß man gröblich zerstoßenes Benzoëharz in einem flachen irdenen Gefäße oder auch in einem hessischen Schmelztiegel, welcher mit einer hohen zuderbuttsförmigen Tüte von Druck- oder Kliebspapier bedeckt ist, einige Stunden lang in einem Sandbade einer Temperatur aussetzt, bei welcher zwar das Harz schmilzt, aber noch keine Zersetzung erleidet. Die sich bei dieser Temperatur aus dem Harze entwickelnde Säure verdichtet sich in glänzenden Nadeln an der Tüte, die von Zeit zu Zeit durch eine neue ersetzt wird, bis zuletzt kein Sublimat mehr austritt und bei etwas mehr gesteigerter Temperatur das Papier ölig und braun wird. Die in den Tüten sitzenden Krystalle werden nach beendigter Operation mit einem Federbart abgestrichen, nöthigen Falles nochmals sublimirt (s. unten) und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Man hat in neuerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß die Benzoësäure mit Leichtigkeit durch die Poren des Fließpapieres gehe und nach dem beschriebenen Verfahren immer ein Verlust an dieser kostbaren Säure stattfindet; Mohr hat ein Verfahren in der Universalpharmacopöe angegeben, die möglichst vollständige Extraktion der Benzoësäure aus dem Harze auf dem Wege der Sublimation ohne Verlust zu bewerkstelligen, welches sehr zweckmäßig zu sein scheint. Es wird nämlich das gröblich gepulverte Benzoëharz für sich oder mit seinem gleichen Gewicht Sand vermengt in einem runden Topf von Gußeisen oder Eisenblech, dessen Wände nicht über 2 Zoll hoch sind, ausgebreitet und über die Oeffnung desselben ein Stück

Fließpapier ausgespannt, welches über die Ränder des Topfes mit Kleister befestigt wird. Ueber den so vorgerichteten Topf wird ein Hut von dichtem Papier in der Form eines gewöhnlichen Mannshutes gesetzt und über den Rand des Topfes mit starkem Bindfaden fest angechnürt. Der Topf wird dann auf Sand, welcher auf einem Eisenblech ausgebreitet ist, gestellt und unter diesem 3 — 4 Stunden lang ein schwaches Feuer erhalten, in welcher Zeit alle Benzoesäure entwickelt, durch das Fließpapier gegangen und auf der inneren Seite des Hutes verdichtet worden ist. — Hatchett suchte die Ausbeute an Benzoesäure dadurch zu vermehren, daß er das Harz mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefelsäure concentrirter Schwefelsäure vermischt erhitzte.

Das von Frickfinger verbesserte Scheele'sche Verfahren zur Darstellung der Benzoesäure wird von der Pharm. univ. in folgender Art angegeben. Man soll 1 Theil Aetzkalk mit 4 bis 6 Theilen Wasser übergießen, so daß nach dem Löschen eine ganz gleichartige Kalkmilch gebildet worden ist, zu welcher 4 Theile höchst fein gepulvertes Benzoescharz und 30 Theile Wasser innigt gemischt werden. Das Gemische wird dann unter fortwährendem Umrühren eine halbe Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit abcolirt und der Rückstand nochmals mit 20 Theilen und zuletzt mit 10 Theilen Wasser ausgekocht. Die vereinigte Flüssigkeit wird der Klärung überlassen und auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampft, worauf man sie noch heiß mit so viel Salzsäure vermischt, daß sie schwach sauer reagirt. Die während des Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden mit ein wenig kaltem Wasser ausgewaschen, ausgepreßt und dann behufs der Umkrystallisation nochmals in der geringsten Menge kochendem Wasser gelöst. — Bei den angegebenen Verhältnissen zwischen Kalk und Harz findet während des Kochens leicht ein Zusammenballen des schmelzenden Harzes statt, wodurch ein großer Theil desselben der Einwirkung des Kalkes entzogen wird; findet das Zusammenschmelzen statt, so muß man die Klumpen herausnehmen, erkalten lassen und wiederum pulvern, das Pulver aber in die kochende kalkhaltige Flüssigkeit zurückgeben. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, daß man das Harzpulver sogleich mit einer größeren Menge Kalkhydrat vermengt, als oben angegeben ist und die Pharm. badens. schreibt zu diesem Zwecke vor, ein inniges Gemenge von 2 Pfund feingepulvertem Benzoescharz und 2 Pfund Kalkhydrat mit 80 Pfund Wasser 3 Stunden lang unter Umrühren zu kochen, die Flüssigkeit nach dem Coliren auf 16 Pfund einzukochen und mit der gehörigen Menge Salzsäure zu zerlegen, die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle auf einem leinenen Tuch auszuwaschen und, nach dem Trocknen in gelinder Wärme, aus einem weithalsigen Tiegel, welcher mit einer Papiertüte bedeckt ist, zu sublimiren.

Das verbesserte Götting-Gren'sche Verfahren ist das gebräuchlichste, von der Pharm. boruss. slesv.-hols. und hannov. aufgenommen worden und besteht im Folgenden: 24 Theile Benzoespulver werden mit 9 Theilen krystallisirtem, aber zerriebnem kohlen saurem Natron vermengt und das Gemenge in einer Porcellanschale mit Wasser zu einem Brei angerührt, welcher 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren und Er-satz des verdampften Wassers digerirt, dann mit 216 Theilen Wasser vermengt und in einem zinnernen Kessel so lange gekocht wird, bis nur noch 144 Theile Flüssigkeit übrig sind. Die Flüssigkeit wird von dem Harze abgeseigt und filtrirt; sie enthält benzoësäures Natron und benzoëscharzhaltiges kohlen saures Natron gelöst; man vermischt sie mit so viel

verdünnter Schwefelsäure, daß nur letztere Verbindung zerlegt wird, d. h. so lange als noch ein Aufbrausen entsteht, wobei man zuletzt sehr vorsichtig zusehen muß, damit nicht auch benzoësaures Natron zerlegt werde. Man trennt die ausgeschiedenen Harztheile durch Filtriren, dampft die Flüssigkeit auf 72 Theile ein und vermischt sie nun siedend heiß aufs Neue mit so viel verdünnter Schwefelsäure, daß die ganze Menge der verbrauchten Säure — aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser gemischt — 24 Theile oder auf 9 Unzen des krystallisirten kohlensauren Natrons 24 Unzen beträgt. Beim allmählichen Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Benzoësäure aus; man sammelt die Krystalle auf einem leinenen Tuch und dampft die Mutterlauge so oft ein, als sich beim Erkalten noch schuppenförmige Krystalle ausscheiden, welche sämmtlich mit einer kleinen Menge kalten Wasser gewaschen, auf Papier getrocknet und aufbewahrt werden. — Mitunter ist die so gewonnene Benzoësäure nicht ganz farblos und sie muß durch Umkrystallisation oder Sublimation gereinigt werden. Die Pharm. hannov. schreibt zu diesem Zwecke vor, die aus 24 Unzen Benzoëharz auf die angegebene Weise erhaltene Säure mit 1 Unze Kohlenpulver — am besten gereinigte Knochenkohle oder Blutlaugenkohle — und 3 Maas Wasser einmal aufkochen und die colirte oder filtrirte Flüssigkeit durch Abkühlung krystallisiren zu lassen. — Fischer schlug zur Darstellung einer farblosen Säure vor, die alkalische Abkochung des Benzoëharzes vor der Zerlegung durch Schwefelsäure mit frisch ausgekühlter Holzkohle oder gereinigter Thierkohle zu kochen und dann noch durch Eiweiß zu klären.

Dem beschriebenen Verfahren sehr ähnlich sind die Vorschriften der Pharm. würt., bavar. und hass. — Nach der Pharm. würt. sollen nämlich 12 Unzen Benzoëpulver und 3 Unzen gereinigte Pottasche mit der hinreichenden Menge Wasser gekocht, die Flüssigkeit abgeseigt und der Rückstand nochmals mit Wasser ausgekocht, beide Flüssigkeiten vereinigt bis zu 1 Maas eingedampft und nach dem Filtriren und Erkalten so lange mit verdünnter Schwefelsäure vermischt werden, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher auf ein Filter gebracht und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, dann aber mit 1 Maas kochendem Wasser übergossen wird, worin sich die Säure löst und beim Erkalten der Lösung wiederum krystallisirt. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird der Rest der gelösten Säure gewonnen. — Nach der Pharm. bavar. werden 10 Unzen Benzoëpulver mit 1 Unze kohlensaurem Kali und 36 Unzen Wasser unter Umrühren in einem zinnernen Kessel gekocht, die dabei sich bildenden Klumpen von zusammengeschmolzenem Harz herausgenommen, nach dem Erkalten gepulvert und nochmals mit derselben Flüssigkeit so lange gekocht, wobei das verdunstende Wasser ersetzt wird, bis diese klar und hell erscheint, worauf sie nach dem Erkalten filtrirt und durch Schwefelsäure zerlegt wird. Der gebildete Niederschlag wird mit ungefähr 20 Unzen kaltem destillirten Wasser ausgewaschen, ausgepreßt und in gelinder Wärme getrocknet. — Die Pharm. hass. verordnet, 16 Unzen Benzoëpulver, 8 Unzen grobes Kohlenpulver und $4\frac{1}{2}$ Unzen krystallisirtes kohlensaures Natron mit 12 Pfund Wasser in mäßiger Wärme 24 Stunden zu digeriren und öfters umzurühren, dann $\frac{1}{4}$ Stunde lang aufzukochen, das zusammenballende Harz herauszunehmen, zu pulvern und nochmals mit derselben Flüssigkeit zu kochen, die erkaltete Flüssigkeit zu filtriren und durch Schwefelsäure zu zerlegen, den Niederschlag mit kaltem Wasser auszuwaschen und zu trocknen; die von dem Niederschlag abgeseigte Flüssigkeit

figkeit und das Waschwasser geben beim Verdampfen und Abkühlen noch eine Portion krystallisirte Säure.

Schon 1671 fand Hagedorn, daß eine durch Wasser zersetzte Benzoeinktur nach Verlauf eines Monates Krystalle gebe, die den wirklichen Benzoeblumen, d. h. der durch Sublimation des Benzoeharzes erhaltenen Säure sehr ähnlich wären. Diese Beobachtung wurde aber nicht berücksichtigt, bis Bucholz, hierauf ein Verfahren zur Gewinnung der Benzoesäure gründete, welches er als das vortheilhafteste empfiehlt und in Folgendem besteht. Man übergießt ein Theil gepulvertes Benzoeharz mit 4 Theilen Weinalkohol, setzt das Gemische 1—2 Tage oder so lange in Digestion, bis das Harz gelöst ist, trennt durch Filtriren die Auflösung von beigemengtem Sande, Spänen u. s. w., wäscht das Filter noch mit einigen Unzen Alkohol aus, giebt die geistige Lösung in einem Kolben (bei größeren Mengen in eine blanke kupferne Destillirblase), in welchem sich 12 Theile Wasser befinden, und vereinigt durch Schütteln (oder Umrühren) das Ganze zu einem gleichförmigen milchähnlichen Gemenge. Nach Aufsetzen des Helms und Anfügen der Vorlage wird so lange destillirt, als noch Geistiges übergeht, dann aber die Destillation unterbrochen und die Flüssigkeit heiß von dem an den Wänden und Boden des Destillirgefäßes sitzenden Harze abgegossen und noch heiß filtrirt; nach dem Erkalten ist der größte Theil der Benzoesäure krystallinisch abgeschieden. Verlobnt es der Mühe, alle Benzoesäure des Harzes zu extrahiren, so wird das in dem Destillirgefäß befindliche Harz nochmals in 3 Theile Alkohol gelöst, die Lösung mit 9 Theilen Wasser zu einer gleichförmigen Milch vermischt, der Weingeist abdestillirt und die Flüssigkeit durch das erste Filter filtrirt. Nach vollendeter Ausscheidung der Benzoesäure aus der ersten Auflösung wird die davon abgeglichene Flüssigkeit zu der durch die zweite Lösung des Harzes erhaltenen gegossen, das Ganze bis zu $\frac{1}{8}$ eingedampft (was wegen der Flüssigkeit der Säure am besten in einer Retorte oder Destillirblase geschieht, um das säurehaltende Destillat bei einer folgenden Bearbeitung von Benzoeharz als Vermischungswasser zu benützen) und in eine erwärmte Glas- oder Porcellanschale gegossen, welche an einem kühlen Ort der Ruhe überlassen wird; nach erfolgter Krystallisation wird die Mutterlauge weiter eingedampft, um alle Säure zu gewinnen. — Behufs der Entfernung von anhängenden Harz- oder Balsamtheilchen wird die sämmtliche Säure in 50 bis 60 Theilen Wasser, welches in einem Gefäße von Silber, Zinn oder Glas zum Sieden gebracht ist, gelöst und mit so viel frisch geglüheter, reiner, gröblich gepulverter Kohle, als die Säure im getrockneten Zustand wog, (nach Stolze eignet sich besser frisch gefällte und ausgewaschene Thonerde) eine viertel Stunde gekocht; giebt dann eine filtrirte Probe nach dem Erkalten reine weiße Krystalle, so ist die Reinigung vollständig; gegentheils aber setzt man noch eine neue Quantität Kohlenpulver hinzu und kocht einige Male aus, bis eine Probe beim Erkalten Krystalle von der verlangten Beschaffenheit ausscheidet. Nach beendigter Reinigung wird die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat der langsamen Abkühlung überlassen. Die auf dem Filter befindliche Kohle wird noch etwas mit kochendem Wasser ausgewaschen und die Flüssigkeit mit der Mutterlauge der ersten Krystallisation so oft eingedampft, als noch reine Krystalle erhalten werden. — Der bei der Destillation übergehende Weingeist enthält etwas Benzoesäure und eignet sich am zweckmäßigsten zu späteren Bearbeitungen des Benzoeharzes,

indem man ihn durch Rectification in Alkohol verwandelt, welcher zur Lösung des Benzoëharzes dient und das Phlegma zum Verdünnen der Tinktur benützt. Das von der Säure getrennte Harz ist so wenig verändert, daß es zu Räucherwerken, Lacken u. s. w. auf die mannichfaltigste Weise benützt werden kann. Auch das mit kohlensauren Alkalien behandelte Benzoëharz kann noch zu Räucherwerken benützt werden, während das mit Kalk behandelte dazu gänzlich untauglich ist.

In neuester Zeit hat Böhler ein Verfahren zur Gewinnung der Benzoësäure angegeben, welches sehr zweckmäßig zu sein scheint; man soll nämlich das Harz in seinem gleichen Volumen höchst rectificirtem Weingeist in der Wärme lösen, die Lösung noch heiß mit so viel rauchender Salzsäure vermischen, bis das Harz sich auszuscheiden beginnt, und dann aus einer Retorte so lange destilliren, als noch Benzoëäther übergeht, wobei man, wenn die Masse zu dick werden sollte, etwas heißes Wasser zusetzt. Das Destillat wird mit Kali digerirt, zuletzt bis zum Sieden erhitzt und hierauf noch heiß mit Salzsäure vermischt, wo dann beim Erkalten die Benzoësäure auskrystallisirt. Der von dem Harz in der Retorte abgessene wässerige Theil läßt ebenfalls beim Erkalten noch Benzoësäure fallen.

Ist die auf die eine oder andere Weise gewonnene Benzoësäure nicht rein, so kann sie am zweckmäßigsten durch Sublimation gereinigt werden. Es ist dann nicht nöthig, die ausgeschiedene Benzoësäure zuerst der Krystallisation zu unterwerfen, sondern man sucht sie aus den möglichst concentrirten Lösungen der benzoësauren Alkalien durch das Vermischen mit Schwefelsäure und rasches Abkühlen als ein Pulver zu gewinnen, welches durch Waschen mit wenig Wasser und Pressen möglichst von allen salzigen Theilen befreit und getrocknet wird. Man vermengt es mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes Kohlenpulver und erhitzt das Gemenge in einem weithalsigen Glaskolben bei dem gelindesten Kohlenfeuer bis zu der Temperatur, bei welcher die Benzoësäure dampfförmig wird. Man stellt den Kolben etwas schief, damit die sublimirte Säure nicht auf den Boden zurückfallen kann, und verschließt die Mündung mit Papier. Ist der Hals des Kolbens mit Nadeln angefüllt, so nimmt man ihn vom Feuer, nimmt diese heraus und wiederholt die Erhitzung so oft, als jene Nadeln noch auftreten. Bei dieser Sublimation beobachtete Büchner einmal eine so starke Phosphorescenz der sublimirenden Säure, daß die Krystalle sich fortwährend als feurige Funken darstellten. — Auf nassem Wege reinigt man die Benzoësäure durch Kochen mit Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure und durch Einleiten von Chlorgas in die kochende Lösung der Säure in Wasser.

Erklärung. Die Benzoësäure ist dem Benzoëharz theils frei, theils gebunden vorhanden, und kann deßhalb sowohl durch Sublimation als auch durch Behandlung mit kochendem Wasser zum Theil dem Harz entzogen werden. Wird dieses hingegen mit einem reinen oder kohlensauren Alkali digerirt und gekocht, so nimmt dieses alle Säure zu einer in Wasser leicht löslichen Verbindung zu einer Flüssigkeit auf, welche im gehörig concentrirten Zustand beim Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure fast alle Benzoësäure pulverförmig oder krystallinisch fallen läßt, während sich schwefelsaures Kali oder Natron oder salzsaurer Kalk bildet. — Die Erklärung des Processes, bei welchem die Benzoësäure durch Zersetzung der geistigen Benzoëtinktur mit heißem Wasser gewonnen wird, besteht darin, daß durch letzteres das Harz aus dem Weingeist abgescie-

den wird, dagegen aber die Benzoësäure in dem heißen Wasser gelöst bleibt. — Bei dem von Wöhler angegebenen Verfahren wird die Benzoësäure durch die Gegenwart der Salzsäure bestimmt, mit dem Alkohol zu Benzoeäther zusammentreten, welcher flüchtig ist und daher durch Destillation von den anderen Bestandtheilen des geistigen Benzoeauszuges getrennt werden kann; wird dann der Benzoeäther mit Kali digerirt, so zerfällt er wieder in Benzoësäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und in Alkohol, die Lösung des gebildeten benzoësauren Kalis aber bei der Behandlung mit Salzsäure in Benzoësäure und salzsaures Kali oder Chlorkalium.

Eigenschaften. Die Benzoësäure stellt biegsame, weiche, weiße, durchscheinende und perlmutterglänzende Blätter oder sechsseitige Nadeln dar, ist luftbeständig, hat gewöhnlich einen vanilleartigen Geruch, ist aber im reinen Zustand völlig geruchlos und entwickelt nur beim Erwärmen einen dem Benzoeharz ähnlichen Geruch, schmeckt schwach säuerlich, stechend süßlich und erregt im Schlunde Kratzen und Brennen. Sie schmilzt bei $+120^{\circ}$ und verflüchtigt sich bei $+145^{\circ}$ in weißen, stark riechenden und zum Husten reizenden Dämpfen, ohne dabei zerlegt zu werden; die Dämpfe entzünden sich leicht und brennen mit heller Flamme; auch ist sie mit den Dämpfen des kochenden Wassers etwas flüchtig (weßhalb das Eindampfen den Lösungen derselben in Retorten mit Vorlagen vorgenommen und das Destillat mit einem Alkali gesättigt, concentrirt und dann erst wieder durch eine Säure zerlegt werden muß). Die Benzoësäure löst sich in 200 Theilen kaltem und 25 Theilen kochendem Wasser und die kochend bereitete, gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weißen, fettähnlichen, aus kleinen nadel förmigen Krystallen bestehenden Masse, die beim Pressen das eingeschlossene, benzoësaurehaltige Wasser leicht entläßt. Auch löst sich die Benzoësäure leicht und in großer Menge in Alkohol und ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure; diese sämtlichen Lösungen lassen bei Zusatz von Wasser die größere Menge von Benzoësäure wieder fallen. Die krystallisirte Benzoësäure ist ein Hydrat und von dem Hydratwasser durch Beiden an basische Dryde getrennt, nach Liebig und Wöhler der Formel, $C_{14}H_5O_2$ entsprechend zusammengesetzt und wird als das Dryd eines zusammengelegten Radikals, des Benzoyl's = $C_{14}H_5O_2$ (s. d. Art. Bittermandelöl) betrachtet.

Prüfung. Diese ergibt sich aus den angeführten Eigenschaften; eine schwach gelblich gefärbte und dann auch riechende Benzoësäure ist, wenn sie sonst rein ist, ihrer Anwendung nicht nachtheilig, insbesondere da die mit ihr gemachten medicinischen Erfahrungen meist aus einer Zeit herrühren, wo gewöhnlich eine farbige und riechende Benzoësäure dargestellt wurde. Sie muß gehörig ausgewaschen sein und deßhalb darf damit kalt digerirtes Wasser weder durch salzsauren Baryt, noch durch salpetersaures Silber gefällt oder getrübt werden; die basischen Substanzen oder deren Verbindungen mit Säuren bleiben dann auch beim Erhitzen der Benzoësäure auf einem Platinblech zurück. Absichtliche Verfälschungen dieser Säure sollen mit einem feinsaserigen Gyps und mit Hippursäure vorkommen; ersterer wird leicht dadurch erkannt, daß er sich nicht verflüchtigt und letztere daran, daß sie an und für sich, selbst bei gelinder Erwärmung geruchlos ist, wenn ihr nicht künstlich der eigenthümliche Geruch der Benzoësäure mitgetheilt worden; bei stärkerer Erhitzung endlich

verflüchtigt sich nicht die Hippursäure, sondern sie zerfällt in Benzoesäure, Benzoesäures Ammoniak, Blausäure u. s. w., woran sie unverkennbar ist.

Anwendung. Die Benzoesäure wird als ein auf die Schleimhaut der Lungen reizend und auf die Nerven und Gefäße des Brustorgans erregend und behebend wirkendes Mittel, jedoch nur selten und fast ausschließlich nur bei Lungenleiden, besonders bei typhösen Lungenkrankheiten, wenn zu Folge einer beginnenden Lähmung des Lungenorgans der Auswurf plötzlich stockt, die Respiration sehr mühsam und Erstickung zu befürchten ist, unter denselben Umständen beim zweiten Stadium der wahren Lungenentzündung zur Zeit der Krisenbildung, ferner bei Lungen- und Luströhrencatarrhen, im Schleimasthma u. s. w. in Pulvern, Pillen, Lösungen und Schüttelmixturen angewendet. Sie macht einen Bestandtheil der Tinctura Benzoes und den daraus bereiteten, als Schönheitsmittel dienenden sog. Jungfernmilch, Magisterium Benzoes, aus, welche durch Vermischen von einigen Drachmen Benzoesinjur mit 4 — 6 Unzen Rosen-, Drangenblüthen — oder einem anderen wohlriechenden Wasser bereitet wird. — In der Chemie benützt man die Benzoesäure in ihrer Verbindung mit Natron oder Ammoniak als Reagens und Fällungsmittel für Eisenoxydsalze.

Acidum chinicum.

Chemische Bezeichnung \bar{K} .

Acidum Chinae s. cinchonicum s. kinicum, Sal essentielle Chinae; Chinasäure. Pharm. univ.

Allgemeines. Diese im Jahr 1787 von Hermbstädt und im Jahr 1790 von Hoffmann entdeckte, dann von Bauquelin, Henry und Plisson, Baup, J. Liebig und Wostkresensky genauer untersuchte Säure kommt mit Kalk, Kalk, Chinin und Cinchonin verbunden in den verschiedenen Arten der Chinarinde vor und findet sich auch nach Berzelius in dem Splinte der Tannen. Man gewinnt sie in Verbindung mit Kalk als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chinins und Cinchonins (s. d. Artikel), indem man den durch Kalk gefällten schwefelsauren Auszug der Chinarinden, welcher Chinasäuren und schwefelsauren Kalk nebst farbigen extraktiven Stoffen enthält, bis zur Syrupsdichte verdunstet und hierauf mit der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol vermischt, wobei der Chinasäure und schwefelsäure Kalk niedergeschlagen wird; der Niederschlag wird dann noch einige Male mit Weingeist ausgewaschen und dann wieder in der geringsten Menge Wasser gelöst, die Lösung zur Syrupsdichte verdunstet und an einem mäßig warmen Orte der Krystallisation überlassen. Der sich ausscheidende Chinasäure Kalk bildet eine dicke körnige Masse, welche durch Auspressen und wiederholtes Lösen und Krystallisiren weiter gereinigt wird. Der reine Chinasäure Kalk kann auf verschiedene Weise zerlegt werden; die beste Methode ist die, daß man $6\frac{1}{2}$ Theile reinen Chinasäuren Kalk mit einer Mischung aus 1 Theil Schwefelsäurehydrat und 10 Theile Wasser einige Stunden bei gelinder Wärme digerirt, die über den gebildeten schwefelsauren Kalk stehende Flüssigkeit abfiltrirt, dann zur Abscheidung des noch gelösten schwefelsauren Kalkes mit Alkohol vermischt, nach der Klärung bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz eindampft und dann der Ruhe überläßt, wo die Chinasäure in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen kry-

stallirt; sie hat in ihrem äußeren viel Aehnlichkeit mit der Weinstein-
säure, ist luftbeständig und von 1,637 spec. Gewicht, löst sich in der
doppelten Menge siedendem Wasser und auch in Alkohol, schmilzt bei
+ 155°C und entläßt hierbei 5% Wasser und giebt bei der trockenen
Destillation eine neue krystallisirbare Säure, die Brenzchinasäure,
welche sich dadurch auszeichnet, daß sie mit Eisenoxydsalzen einen schönen
grünen Niederschlag bildet. — Die Chinasäure ist im krystallisirten Zustand
nach Liebig und Woskresensky der Formel $C_{14}H_{12}O_{12}$, im wasser-
freien Zustand aber wahrscheinlich der Formel $C_{14}H_8O_8$ entsprechend zu-
sammengesetzt (m. vergl. Bd. 2.); sie ist für sich nicht officinell, macht
aber mit Kali, Kalk, Chinin und Chinchonin verbunden einen Be-
standtheil des wässerigen Extraktes der Chinarinden aus; sie ist von
Henry und Plisson zur Darstellung und medicinischen Verwendung
von chinasaurem Chinin empfohlen worden.

Acidum citricum.

Chemische Bezeichnung $\bar{C}i$.

Acidum Citri s. Limonum; Citronensäure. Pharm. ba-
dens. et univ.

Vorkommen. Diese im Jahr 1784 von Scheele entdeckte Säure
findet sich fertig gebildet und mit wenig Aepfelsäure verbunden in dem
Safte der Citronen und Pomeranzen, der Ahlkirschen und Preiselbeeren
und mit mehr Aepfelsäure in dem Safte der Stachelbeeren, Johannis-
beeren, Sauerkirschen und vieler anderer Pflanzen; ihre wahre chemische
Natur ist in der neueren Zeit durch Berzelius und Liebig er-
forscht worden.

Darstellung. Am leichtesten und in der größten Menge ge-
winnt man die Citronensäure aus dem Safte der Citronen; dieser wird
zuvor mit Eiweiß geklärt und dann in einem Gefäß von Zinn oder
Porcellan unter Mithilfe von Wärme so lange mit fein zerriebener Kreide
vermischt, als noch ein Aufbrausen stattfindet; der sich hierbei abschei-
dende citronensaure Kalk wird so lange mit kochendem Wasser abgewaschen,
bis dieses farblos abläuft, dann getrocknet und hierauf mit verdünnter
Schwefelsäure zersetzt. Nach Parkes nimmt man in England, wo die
Citronensäure im Großen aus dem schon im Vaterland der Citronen be-
reiteten citronensauren Kalk dargestellt wird, auf 10 Pfd. der mit Citro-
nensaft gesättigten Kreide 9 Pfund Schwefelsäure von 1,845 spec. Gewicht,
welche mit der 7fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist; der
citronensaure Kalk wird mit dieser verdünnten Säure ohne äußere Er-
wärmung einige Tage macerirt und das Ganze öfters umgerührt, dann
die saure Flüssigkeit abfiltrirt und der schwefelsaure Kalk einige Male mit
kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit dem Waschwasser
vereinigt über freiem Feuer in einem Bleikessel bis zu einem spec. Gewicht
von 1,13 eingedampft, dann in kleine und flache Kessel ausgegossen und
im Wasserbad bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft;
sowie sich hier auf der Oberfläche ein Salzhäutchen zeigt, müssen die
Kessel augenblicklich aus dem Wasserbad genommen und zum Abkühlen
der syrupartigen Flüssigkeit bei Seite gestellt werden, wo dann nach
4 Tagen die Krystallisation der Citronensäure erfolgt ist. Die Krystalle

werden von der Mutterlauge befreit und, da sie immer gefärbt sind, entweder durch 3- bis 4maliges Umkrystallisiren oder durch Behandeln der ersten Lösung mit gereinigter Thier- oder Pflanzenkohle gereinigt. Dieses Verfahren ist im Wesentlichen auch von der Pharm. badens. und univ. aufgenommen worden; es ist jedoch zu bemerken, daß man wenigstens 3 bis 4 Pfund Citronensaft mit Kreide sättigen muß, wenn die Citronensäure rein und ohne Verlust gewonnen werden soll. Wird bei der Zersetzung des citronensauren Kalkes zu wenig Schwefelsäure angewendet, so löst sich der unzersehte citronensaure Kalk in dem citronensäurehaltigen Wasser auf und verhindert dann die Krystallisation der eingedampften Flüssigkeit; ist dieses der Fall, so setzt man zu der sauren concentrirten Flüssigkeit kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure und unterbricht das Kochen von Zeit zu Zeit einige Stunden, damit sich der schwefelsaure Kalk abscheiden kann. Hat man eine zu große Menge Schwefelsäure zur Zersetzung des citronensauren Kalkes verwendet, was dadurch erkannt wird, daß die Flüssigkeit mit salzsaurem Baryt einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag bildet, so muß sie noch mit kleinen Mengen citronensaurem Kalk digerirt werden, damit die Schwefelsäure an den Kalk tritt, da sie im freien Zustand beim Eindampfen auf die Citronensäure verkoblend wirkt. Selbst bei den von Schwefelsäuren freien Lösungen der Citronensäure tritt beim Verdampfen mitunter eine Verkohlung ein und besonders dann, wenn die Flüssigkeit nach dem Erscheinen des Salzhäutchens noch länger in dem Wasserbad erhitzt wird. — Die Mutterlauge der ersten Krystallisation der Citronensäure ist gewöhnlich schwarz gefärbt, enthält aber noch, wie die von den Umkrystallisationen, eine bedeutende Menge Citronensäure; um den größten Theil derselben zu gewinnen, wird sie mit Wasser verdünnt und, wie der Citronensaft, mit Kreide gesättigt, der citronensaure Kalk mit kochendem Wasser ausgewaschen und mit der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Will man den an Citronensäure reichen Saft der Johannis- oder Preiselbeeren zur Darstellung jener verwenden, so muß man ihn sürerst durch Aufkochen von der gerinnbaren Pflanzenmaterie und durch Behandeln mit thierischer Kohle von dem größten Theil des gelösten Farbstoffes befreien und dann mit Kreide sättigen. Tilloy läßt den Saft der Johannisbeeren erst gähren, destillirt nach beendigter Gährung den Alkohol ab, sättigt den noch heißen Rückstand mit kohlen-saurem Kalk, reinigt den gebildeten citronensauren Kalk durch Auswaschen und Pressen, rührt ihn mit Wasser zu Brei an, zerlegt diesen durch die hinreichende Menge Schwefelsäure, sättigt die Lösung der abgeschiedenen Citronensäure wiederum mit Kreide, zerlegt den citronensauren Kalk wie zuvor, behandelt die Flüssigkeit mit Kohle und befördert dann zur Krystallisation; sind die Krystalle noch farbig, so werden sie mit etwas Wasser gewaschen und nochmals umkrystallisirt.

Erklärung. In dem Saft der Citronen, Johannisbeeren und Preiselbeeren ist die Citronensäure frei neben Aepfelsäure, den zuckerigen schleimigen und farbigen Theilen enthalten; wird der Saft mit kohlen-saurem Kalk in Berührung gebracht, so verbindet sich, unter Abscheidung der Kohlen-säure, die Citronen- und Aepfelsäure mit dem Kalk; der citronensaure Kalk ist eine in Wasser unlösliche Verbindung, während der äpfelsaure Kalk leicht darin löslich ist und sich daher, nebst den anderen löslichen Theilen des Saftes, beim Behandeln des citronensauren Kalkes mit kochendem Wasser leicht abscheiden läßt; wird der citronensaure Kalk

dann mit Schwefelsäure behandelt, so wird, wegen der größeren Anziehungskraft dieser Säure zum Kalk, die Citronensäure abgeschieden, welche in Wasser löslich ist, während das neue Kalksalz, der Gyps, sich sehr wenig darin löst.

Eigenschaften. Die Citronensäure krystallisirt in farblosen, durchscheinenden oder durchsichtigen, regelmäßigen, durch 4 Flächen zugespizten Prismen, ist luftbeständig, geruchlos und von stark saurem, aber angenehmen Geschmack und löst sich leicht in seinem gleichen Gewichte Wasser zu einer syrupsdicken Flüssigkeit; bei + 30 bis 35° C. verwittert sie an trockner Luft und zerfällt zu einem weißen Pulver. Die Krystalle schmelzen bei stärkerer Erhitzung in ihrem Krystallwasser und entlassen dieses bei + 100° C. zum Theil; die verwitterte Säure schmilzt bei + 190°, wird dabei gelb, entläßt Wasser und verwandelt sich in Maleinsäure; bei der trocknen Destillation der verwitterten Säure bildet sich Wasser, Aceton, Kohlenäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff, Kohle und zwei eigenthümliche flüchtige Säuren, die Brenzcitronensäure und Parabrenzcitronensäure, welche ebenfalls krystallisirbar sind. Die verdünnte wässerige Lösung der Citronensäure schimmelt, selbst in verschlossenen Gefäßen, nach längerem Aufbewahren und die Flüssigkeit enthält dann Essigsäure; die Citronensäure ist auch in Alkohol löslich. — Ueber die Zusammensetzung der Citronensäure und der aus ihr entstehenden Säuren vergl. Bd. 2.

Prüfung. Die Citronensäure muß die angeführten Eigenschaften besitzen und sich besonders vollständig in Alkohol lösen. Verunreinigungen mit Metallen werden in der wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser und die mit Kalk an den durch oxalsaures Ammoniak entstehenden Niederschlag erkannt; ist sie mit Weinstensäure verfälscht, so wird die Lösung nicht nur durch Kalisalze krystallinisch gefällt, sondern auch diese Verfälschung daran erkannt, daß die Lösung schon in der Kälte in Kalkwasser einen Niederschlag hervorbringt, während reine Citronensäure erst in der Siedbige das Kalkwasser fällt; Schwefelsäure wird an den durch salzsauren Baryt entstehenden, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag erkannt und Aepfelsäure daran, daß der durch Bleizucker entstandene Niederschlag sich in kochendem Wasser mehr oder minder wieder löst und beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Anwendung. Die Citronensäure wird als ein durstlöschendes, kühlendes, abnorme Thätigkeiten im Blutgefäßsystem herabstimmendes und besonders die zu starke oder scharfe Gallenabscheidung ermäßigendes und verbesserndes Mittel innerlich in Lösungen, am besten in Limonadenform, und in Saturationen gegen entzündliche und gallige Fieber, überhaupt gegen gall- und gelbsüchtige Zustände, im Wechselfieber, gegen Blutwallungen und Kongestionen, dadurch bedingtem Kopfsweh, Schwindelhaftigkeit, starkem Herzklopfen und Neigung zum Abortus, gegen gelindere scorbutische Affectionen, als Palliativmittel gegen Seekrankheit und chronisches Erbrechen, gegen frisch entstandene rheumatische Beschwerden und als Antidot alkalischer und narcotischer Vergiftungen und äußerlich in Waschungen, Gurgelwassern, Linimenten und Salben gegen scorbutische Affectionen des Zahnfleisches, Mundsäule und chronische Hautausschläge, namentlich gegen Sommersprossen und andere Hautflecken angewendet. Sonst dient die Citronensäure, in Ermanglung frischer Citronen, zur Bereitung von Limonaden, indem man den hierzu dienenden Zucker noch mit etwas Citronenöl würzt und zur Darstellung der schäu-

menden Weinsimonade, welche auf die Weise bereitet wird, daß man 17 Gran doppelt kohlensaures Natron und 1 Loth Zucker in 22 Loth gewässertem Weingeist löst und dann, der in eine Flasche gegebenen Lösung 28 Gran zerriebene Citronensäure zusetzt, worauf die Flasche schnell verpropft und umgeschüttelt wird. Unreine Citronensäure dient auch in der Färberei zum Beizen.

Acidum malicum.

Chemische Bezeichnung \bar{M} .

Acidum sorbicum; Aepfelsäure, Vogelbeersäure, Spierensäure. Pharm. univ.

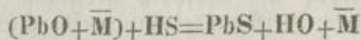
Vorkommen und Geschichte. Die Aepfelsäure wurde im Jahr 1785 von Scheele entdeckt, welcher sie mit Citronensäure vermischt in dem Saft der Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, Faulbeeren, Kirschen, Erdbeeren, Brombeeren und Himbeeren und unvermischt in dem Saft der unreifen Aepfel, Berberisbeeren, Pflaumen, Schlehen, Fliederbeeren und Vogelbeeren auffand; Donovan hielt die in den letzteren vorkommende Säure für eine andere, eigenthümliche Säure, was aber Bracconnot widerlegte. Später wurde die Aepfelsäure noch als ein Bestandtheil vieler anderer Pflanzenkörper z. B. mit Kalk in dem Saft des Hauslauch's und verschiedener Sedumarten, der Crassula, des Mesembryanthemum, in der Wurzel von Arum maculatum u. s. w. und mit Ameisensäure in dem Saft der Ameisen aufgefunden. Von Donovan wurde die Aepfelsäure zuerst krystallinisch dargestellt und von Liebig ihr chemischer Charakter ermittelt.

Darstellung. Man gewinnt nach A. Vogel die Aepfelsäure am wohlfeilsten auf die Weise, daß man den durch Kochen geklärten und filtrirten Saft von Vogelbeeren, sauren Aepfeln, Berberisbeeren, Hauslauch u. s. w. so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioryd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher größtentheils aus äpfelsaurem Bleioryd besteht und mehrere Male ausgewaschen und getrocknet wird; dann wird er zu einem feinen Pulver zerrieben und dieses nach und nach und in kleinen Mengen in 12 Theile kochendes destillirtes Wasser eingetragen, wobei das äpfelsaure Bleioryd gelöst wird, die übrigen Bleiorydverbindungen aber ungelöst bleiben; die Flüssigkeit wird kochend heiß filtrirt und der Abkühlung überlassen, wobei sich äpfelsaures Bleioryd in weißen glänzenden Schuppen und Säulen ausscheidet. Sind die Krystalle jedoch noch farbig, so müssen sie nochmals in kochendem Wasser gelöst werden, wobei man darauf zu sehen hat, daß das äpfelsaure Bleioryd nur in kleinen Antheilen in das kochende Wasser gegeben werde, indem es sonst leicht am Boden des Gefäßes schmilzt, sich an die Wand des Gefäßes festsetzt und durch die hier sich ansammelnde Wärme braun gefärbt wird; tritt eine Schmelzung des eingetragenen äpfelsauren Bleiorydes ein, so ist es am zweckmäßigsten, Alles erkalten zu lassen und nachher die zusammengeschmolzenen Theile wieder zu zerreiben. Ist das äpfelsaure Bleioryd gehörig rein, so wird es zu einem feinen Pulver zerrieben und mit Wasser zu einem, dünnen Brei angerührt, durch welchen man so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, bis alles Bleisalz zersetzt ist; man filtrirt dann die Flüssigkeit von dem gebildeten Bleioryd ab und dampft sie in gelinder Wärme bis

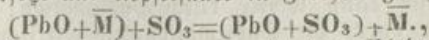
zur Consistenz eines Syrups, der gewöhnlich etwas gelblich, mitunter aber auch ganz farblos ist und beim ruhigen Stehen an einem trockenen Ort in Krystallisation übergeht. — Ist der Saft des Hauslauchs mit einem Ueberschuß von essigsaurem Bleioryd gefällt worden, so enthält der Niederschlag nach Gay-Lussac ausser Aepfelsäure und Bleioryd auch Kalk, welcher in die durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Aepfelsäure übergeht; um ihn zu entfernen, wird die bis zur Syrupsconsistenz verdünnete Aepfelsäure mit Alkohol übergossen, in welchem sich die reine Aepfelsäure löst, während der Kalk in Verbindung mit Aepfelsäure in Gestalt von Flocken sich abscheidet; die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol im Wasserbad wieder abdestillirt.

Die auf diese Weise erhaltene Aepfelsäure ist jedoch nicht ganz rein; besser ist es, den auf Aepfelsäure zu benütigenden und geklärten Saft zuvor beinahe mit einem kohlen-sauren Alkali zu sättigen, dann mit Bleizuckerlösung zu vermischen, das Ganze einige Zeit der Ruhe zu überlassen, wobei das äpfelsaure Bleioryd krystallinisch wird, während der Bleiorydfarbstoff käsig bleibt, letzteren durch Schlemmen und Abspülen von ersterem zu entfernen, dieses dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen, bis es nicht mehr körnig ist, das Ganze ohne Entfernung des schwefelsauren Bleiorydes mit einer Schwefelbariumlösung zu vermischen, bis eine filtrirte Probe durch Schwefelsäure getrübt wird, dann zu filtriren, das Filtrat mit kohlen-saurem Baryt zu sättigen, die klare Flüssigkeit vorsichtig mit Schwefelsäure zu versetzen, nach dem Filtriren bis zur Syrupsconsistenz zu verdampfen, und die Säure an einem trocknen Orte der Krystallisation zu überlassen.

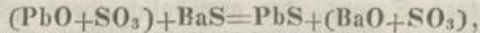
Erklärung. Sowohl die freien als auch die an basische Dryde gebundene Aepfelsäure zerlegt das essigsaure Blei, indem sich äpfelsaures Bleioryd bildet, welches zwar in kaltem Wasser unlöslich ist, sich aber in kochendem Wasser löst und deshalb von beigemengtem citronensaurem, weinsteinsaurem, phosphorsaurem und Farbstoff-Bleioryd getrennt und aus der Lösung durch Abkühlung derselben krystallinisch dargestellt werden kann. Wird nun das äpfelsaure Bleioryd, wie es nach der Vogel'schen Methode geschieht, in seinem in Wasser vertheilten Zustand mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht, so verbindet sich der Schwefel des letzteren mit dem Blei zu Schwefelblei, welches beim Niederfallen zugleich noch vorhandenen Farbstoff niederreißt, und der Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, während die Aepfelsäure abgeschieden wird; der Proceß wird durch die Formel:



ver-sinnlicht. Bei Befolgung der zweiten Methode wird das äpfelsaure Bleioryd durch die Schwefelsäure, welche die größte Verwandtschaft zum Bleioryd hat, zer-setzt und Aepfelsäure in Freiheit gesetzt, denn



zugleich werden aber auch die anderen mit dem Bleioryd verbunden gewesenen Säuren, wie Citronensäure, Weinsteinsäure und Phosphorsäure, sowie auch der Farbstoff in Freiheit gesetzt. Kommt nun dieses Gemische von freien Säuren und schwefelsaurem Bleioryd mit Schwefelbarium in Berührung, so wird schwefelsaurer Baryt und Schwefelblei gebildet, denn



und das Schwefelblei reißt wegen seines porösen Zustandes den Farbstoff mit nieder. Wird nun die helle, die freien Säuren enthaltende Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so bildet sich äpfelsaurer, citronensaurer, weinsteinsaurer und phosphorsaurer Baryt unter Abscheidung von Kohlen- säure; von diesen Barytsalzen ist aber nur der äpfelsaure Baryt in reinem Wasser löslich und kann durch Filtriren von den anderen Baryt- salzen geschieden werden; die nun zur Flüssigkeit kommende Schwefel- säure setzt die Aepfelsäure wieder in Freiheit, indem sich schwefelsaurer Baryt bildet.

Eigenschaften. Die Aepfelsäure krystallisirt nur langsam an einem warmen Orte in farblosen, kugelförmig zusammengehäuften, sechsseitigen Säulchen, welche an der Luft zerfließen, in gelinder Wärme schmelzen und bei $+120^\circ$ ihr Krystallwasser verlieren; sie ist geruchlos und schmeckt stark, aber angenehm sauer und löst sich sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol; die wässerige Lösung zerlegt sich beim längeren Aufbewahren unter Schimmel und Schleimbildung. Bei der trockenen Destillation unter Anwendung einer gewissen Temperatur zerfällt die Aepfelsäure in flüchtige Maleinsäure und nicht flüchtige Fumarsäure, welche letztere bei fortgesetzter Erhitzung in brennbare Gasarten und Kohle zerfällt. — Ueber die Zusammensetzung der Aepfelsäuren u. s. w., vergl. m. Bd. 2.

Anwendung. Die Aepfelsäure ist an und für sich nicht officinell, doch ist sie ein Bestandtheil sowohl verschiedener rohen Heilmittel, wie der Berberitzen, sauren Kirschen, Aepfel, Pflaumen u. s. w. als auch des äpfelsauren Eisenextraktes und der hieraus verfertigten Tinktur (f. Ferrum malicum). Eine Auflösung des äpfelsauren Kalks wurde von Selle zur Heilung zweier hektischen Personen, nachdem alle übrigen Mittel vergebens versucht worden waren, mit glücklichem Erfolg ange- wendet und es verdient dieses Mittel einer neuen Prüfung.

Acidum meconicum.

Chemische Bezeichnung $\overline{\text{Me}}$.

Acidum papavericum; Meconsäure, Mohnsäure, Opiumsäure. Pharm. univ.

Allgemeines. Diese nur im Opium und in den unreifen Kapseln des einheimischen Mohns an Morphin gebunden vorkommende Säure wurde von Sertürner zuerst dargestellt, nachdem schon früher Seguin die Beobachtung gemacht hatte, daß ein Opiumauszug die Eigenschaft besitze, durch Eisenoxydsalze blutroth gefärbt zu werden, eine Erscheinung, von der man später fand, daß sie durch die vorhandene Meconsäure be- dingt sei. Sertürner schied die Säure aus dem meconsauren Baryt ab und reinigte sie dann weiter durch Sublimation; Robiquet fand jedoch später, daß durch die Sublimation die wirkliche Meconsäure in eine neue Säure, die Brenzmeconsäure, verwandelt werde und ent- deckte zugleich ein neues Zerlegungsprodukt der Meconsäure, die Ro- mensäure, welche sich unter Entwicklung von Kohlenensäure beim längeren Kochen der wässerigen Lösung der Meconsäure bildet. Robiquet ist demnach der wirkliche Entdecker der Meconsäure und Sertürner der der Brenzmeconsäure. Die beste Bereitungsmethode der wirklichen Me-

kensäure ist die von Gregory und Robertson vorgeschlagene, welche darin besteht, daß man Opium mit kaltem schwefelsäurehaltigem Wasser längere Zeit macerirt, den filtrirten Auszug so lange mit einer Auflösung von salzsaurem Kalk vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen Niederschlag, welcher aus unreinem mekonsaurem und schwefelsaurem Kalk besteht, erst mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol auswäscht, ihn hierauf mit dem Zehnfachen seines Gewichtes Wasser anrührt, das Ganze bis auf 90°C ., aber nicht hierüber, erwärmt und allmählig und unter Umrühren mit so viel Salzsäure vermischt, daß sich der hierbei bildende saure mekonsaure Kalk in dem Wasser löst, die Flüssigkeit heiß filtrirt und der Abkühlung überläßt, den dabei krystallisirenden sauren mekonsaurem Kalk von der Mutterlauge trennt, auspreßt, in heißem Wasser löst und bei $+90^{\circ}\text{C}$. wiederum mit Salzsäure behandelt, wobei der größte Theil der Mekonsäure abgeschieden wird und beim Erkalten auskrystallisirt; durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation oder durch Schlemmen von dem noch vorhandenen Kalksalz wird die Mekonsäure weiter gereinigt, diese dann mit Kali neutralisirt, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, die Lösung der Abkühlung überlassen, das gebildete Magma ausgepreßt, dieses wiederum aufgelöst und der Krystallisation überlassen, das krystallisirte Salz dann in 16 bis 20 Theilen Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit 2 bis 3 Theilen reiner Salzsäure versetzt, wo nach dem Erkalten die abgeschiedene Mekonsäure mit saurem mekonsaurem Kalk vermengt auskrystallisirt; die erhaltenen Krystalle werden noch so oft in warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure behandelt, bis sie beim Glühen auf einem Platinblech keinen Rückstand mehr geben. Behandeln der Lösung der freien Mekonsäure mit Kohle, Filtriren durch Papier und Kochen muß bei der Darstellung dieser Säure vermieden werden, da sie von ersterer in großer Menge und sehr fest angezogen, von eisenhaltigem Papier roth gefärbt und beim Kochen zerlegt wird. — Die reine wirkliche Mekonsäure krystallisirt in weißen perlmutterglänzenden Schuppen oder Blätter mit 20,5 bis 21,5% Krystallwasser, fühlt sich weich an, wird in gelinder Wärme matt und undurchsichtig und verliert dabei ihr Krystallwasser, hat einen sauren zusammenziehenden Geschmack und löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser und auch in Alkohol. Beim Sieden der gesättigten wässrigen Lösung färbt sich diese, unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure, Komensäure und einer dunkelbraunen Materie, erst gelb und später dunkelbraun; die feste Säure wird beim Sieden mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen ebenfalls in Komensäure verwandelt. Beim trocknen Erhitzen der Mekonsäure fängt sie bei $+120^{\circ}\text{C}$ an, sich zu zerlegen, indem Kohlensäure und Wasser entweichen und Komensäure mit einer grauen oder braunen Substanz vermengt zurückbleibt; in noch höherer Temperatur verflüchtigt sich die von Serturner entdeckte Brenzmeconsäure oder richtiger nach Berzelius Brenzkomensäure, welche weiße, lange, luftbeständige Nadeln bildet, die einen anfangs sauren, hintennach aber unangenehm bitteren Geschmack haben, bei $+120^{\circ}$ schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die Lösungen der Mekonsäure, wie die der Komensäure und der Brenzkomensäure in Wasser haben die Eigenschaft, in Wasser gelöste Eisenorydsalze fast ebenso, und ebenfalls ohne Fällung, intensivroth zu färben, wie es die Lösung der Schwefelcyanmetalle verursachen. — Die wasserfreie Meconsäure ist der Formel $\text{C}_{12}\text{HO}_{11}$, die

Komensäure der Formel $C_{12}H_2O_8$ und die Brenzmeconsäure der Formel $C_{10}H_8O_5$ entsprechend zusammengesetzt. — Der Mesonsäure werden wurmwidrige und giftige Eigenschaften zugeschrieben, doch ist sie im reinen Zustand noch nicht medicinisch angewendet worden; für die Pharmacie und Medicin ist sie in sofern von Interesse, als sie einen Bestandtheil des Opiums und der daraus verfertigten Heilmittel ausmacht.

Acidum oxalicum.

Chemische Bezeichnung \bar{O} .

Acidum Sacchari s. Acetosellae s. carbonosum s. hypocarbonicum. Dralsäure, Kleesäure, Sauerkleesäure, Zuckersäure, kohlige Säure, Unterkohlenensäure. Nur als Reagens in der Pharm. bavar., hass., hannov., austriac. et univ.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Dralsäure findet sich in sehr vielen Pflanzen vor; frei macht sie einen Bestandtheil der Haare der Ruchererbisen aus und findet sich verbunden 1) mit Kali zu einem sauren Salz hauptsächlich in den Gattungen Rumex, Oxalis etc. und 2) mit Kalk in den Wurzeln der Gattungen Rheum, Tormentilla, Bistorta, Gentiana, Saponaria, Rumex etc. und vielen Flechtenarten, wie Parmelia eruposa, Variolaria communis etc., auch findet sie sich mit Kalk verbunden im Thierreich, nämlich als der Hauptbestandtheil mancher Blasensteine, und mit Eisenoryd verbunden im Mineralreich als Humboldtit. Sie bildet sich bei der chemischen Einwirkung verschiedener Stoffe aufeinander, namentlich bei der Drydation stickstoffreicher organischer Materien durch Salpetersäure oder beim Schmelzen derselben Substanzen mit Kalihydrat, beim Erhitzen deren wässerigen Lösungen, wie z. B. der des Zuckers mit übermangansaurem Kali, bei der Einwirkung von Wasser oder wässrigem Ammoniak auf Cyan u. s. w. Sie wurde von Scheele im Jahr 1776 als eine eigenthümliche Säure und der saure Bestandtheil des Sauerkleesalzes erkannt und von demselben Chemiker künstlich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker erzeugt; durch Bergmann wurden mehrere ihrer Eigenschaften erforscht und Fourcroy, Vauquelin, Berthollet, Gay-Lussac, Thénard, Dulong und Berzelius bemühten sich mit der Ermittlung ihrer wahren chemischen Zusammensetzung, welche aber erst später von J. W. Döbereiner aufgefunden wurde, der sie als eine wasserstofffreie Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff, welche in der Mitte von Kohlenoryd und Kohlenensäure steht, erkannte, indem er nachwies, daß der von den anderen Chemikern aufgefundenene Wasserstoff nur dem Hydratwasser der Dralsäure zukomme.

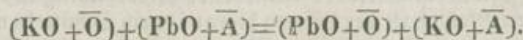
Darstellung. Die Dralsäure wird entweder durch Zerlegung ihrer in dem Pflanzenreich vorkommenden Verbindungen mit Kali oder Kalk gewonnen oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker oder andere stickstofffreie Pflanzensubstanzen künstlich erzeugt und dargestellt. Bei Anwendung der ersteren Methode, namentlich bei der durch Zerlegung des in dem Handel unter dem Namen Sauerkleesalz, Oxalium, vorkommenden sauren oxalsauren Kalis wird auf folgende Weise verfahren: 1 Theil dieses Salzes wird in 12 Theilen heißem Wasser aufgelöst und die Lösung so lange mit kohlensaurem Kali vermischt, bis sie nicht mehr

sauer reagirt und kein Aufbrausen mehr stattfindet; die Flüssigkeit wird nöthigen Falles filtrirt und dann so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioryd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher auf einem Filter gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme vollkommen ausgetrocknet wird; der getrocknete Niederschlag wird dann in einem gläsernen oder porcellanenen Gefäß mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, welche zuvor mit 10 bis 12 Theilen Wasser verdünnt worden ist, übergossen und hiermit 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren oder Schütteln digerirt, dann die helle Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht und einige Male mit warmem Wasser ausgewaschen; die hell abgeglichene Flüssigkeit und das Waschwasser werden vermischt und durch Verdunsten zur Krystallisation befördert. Diese Methode ist von der Pharm. bavar. aufgenommen; da aber die zur Krystallisation zu befördernde Lösung der Dralsäure nach der angegebenen Methode entweder Schwefelsäure oder Blei enthalten kann, so ist von der Pharm. hass. vorgeschrieben worden, diese Lösung vor dem Eindampfen erst durch salzsauren Baryt auf einen Gehalt von Schwefelsäure zu prüfen und, wenn sich diese durch einen in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag kund geben sollte, dann nochmals mit einer kleinen Menge von oxalsaurem Bleioryd (welches der durch Fällen der neutralisirten Lösung des Sauerfleesalzes mit essigsaurem Bleioryd entstehende Niederschlag ist) zu digeriren und den möglichen Bleigehalt der Lösung hierauf durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffwasser oder besser, wie die Pharm. univ. vorschreibt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zu entfernen; die filtrirte Flüssigkeit wird dann bis zum Krystallhütchen eingedampft, worauf nach dem Erkalten die reinste Dralsäure auskrystallisirt. Sollte sich während des Kochens ein neuer Niederschlag durch die Zersetzung des vorhandenen Schwefelwasserstoffes bilden, so muß dieser vor dem Eindampfen zur Krystallisation durch Filtriren entfernt werden. Braconnot schlägt als ein sehr vortheilhaftes Verfahren zur Gewinnung der Dralsäure die Zersetzung des oxalsauren Kalkes, wie er in der gemeinen Vorkensflechte, *Variolaria communis*, enthalten ist, vor; man soll 100 Theile der getrockneten und gepulverten Vorkensflechte mit 33 Theilen concentrirter Schwefelsäure und der zur Verdünnung derselben hinreichenden Menge Wasser längere Zeit in einem Glas- oder Porcellangefäß kochen, die Flüssigkeit hell abgießen und filtriren, nöthigen Falles eindampfen, der Abkühlung überlassen und die erhaltene Krystalle durch wiederholtes Lösen und Krystallisiren reinigen.

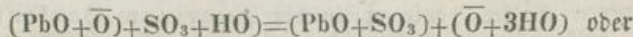
Bei der künstlichen Darstellung der Dralsäure durch Salpetersäure verwendet man gewöhnlich Zucker oder, noch besser, Kartoffelstärke; man übergießt diese Substanzen in einer geräumigen Retorte mit 7—8 Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und erhitzt das Ganze so weit, bis Zersetzung eintritt; bei dieser Temperatur erhält man es so lange, bis keine rothe Dämpfe mehr austreten, welche, wenn man die übergehende salpetrige Säure nicht verloren gehen lassen will, in einem sehr geräumigen Ballon, in welchem sich etwas Wasser befindet, gehen läßt, in welchem Fall dann das zugleich übergehende Stickstofforydgas durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und durch die vorhandene salpetrige Säure in Salpetersäure verwandelt wird, die sich in dem vorhandenen Wasser verdichtet. Ist der Proceß der Oxydation beendigt d. h. siedet der Inhalt der Retorte ohne Gasentwicklung, so wird die zurückbleibende Flüssigkeit

figkeit noch warm in eine flache Porcellanschale abgegossen und der Abkühlung überlassen, wo dann die gebildete Dralsäure in nadelförmigen und prismatischen Krystallen anschießt; die Mutterlauge wird abgegossen, die Krystallmasse mit etwas kaltem Wasser abgespült und die gesammte Flüssigkeit noch so oft eingedampft, als sich deutliche Krystalle bilden und zuletzt eine dickflüssige saure Mutterlauge übrig bleibt, welche durch nochmalige Behandlung mit einer kleinen Menge Salpetersäure fast ganz in Dralsäure verwandelt werden kann. Die auf diese Weise gewonnene Dralsäure muß von der ihr anhängenden Salpetersäure durch Lösen in fuselfreiem Branntwein oder schwachem Weingeist, Filtriren und langsamer Verdunsten an einem mäßig warmen Orte befreit werden. Diese Methode der Gewinnung der Dralsäure ist von der Pharm. hannov. und austriac. aufgenommen worden und wird im Wesentlichen auch bei der fabrikmäßigen Darstellung oder behufs der Salpetergasentwicklung bei Fabrication der englischen Schwefelsäure angewendet.

Erklärung. Das Sauerkleealz ist, wie schon erwähnt, ein saures Salz, bestehend aus 1 Misch. = Gew. Kali und 2 Misch. = Gew. Dralsäure; beim Sättigen desselben mit kohlen-saurem Kali bildet sich unter Abscheidung von Kohlen-säure neurales oxalsaures Kali, welches bei der Einwirkung von essig-saurem Bleioxyd in oxalsaures Bleioxyd und essig-saures Kali verwandelt wird, denn



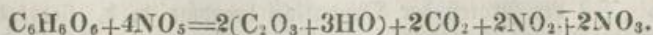
ersteres ist in Wasser gar nicht, letzteres aber sehr leicht löslich und beide lassen sich demnach schon durch Filtriren und Auswaschen vollständig trennen. Kommt das oxalsäure Bleioxyd mit Schwefelsäure in Berührung, so zieht diese das Blei zu schwefelsaurem Bleioxyd an und die Dralsäure wird mit 3 Misch. = Gewicht Wasser verbunden abgeschieden, wie durch die Formel



versinnlicht wird; die Dralsäure löst sich in dem vorhandenen Wasser, worin das schwefelsäure Bleioxyd gänzlich unlöslich ist.

Wird oxalsaurer Kalk, wie er in den Vorklechten enthalten ist, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird bei dieser Temperatur die Anziehungskraft der Dralsäure zum Kalk von der der Schwefelsäure überwältigt, in Wasser schwer löslicher schwefelsaurer Kalk gebildet und in Wasser leicht lösliche Dralsäure abgeschieden, während bei gewöhnlicher Temperatur die Anziehungskraft der Dralsäure größer ist als die der Schwefelsäure zum Kalk.

Bei der Behandlung des Zuckers, Stärkmehls und ähnlicher Substanzen mit Salpetersäure wird jenen durch den Sauerstoff dieser Säure der Wasserstoff entzogen, der Kohlenstoff aber oxydirt und Kohlen-säure und Dralsäure gebildet, während die Salpetersäure zum Theil in salpetrige Säure, zum Theil in Stickstoffoxyd-gas verwandelt wird; der Proceß läßt sich, wenn man den Zucker durch $C_6H_6O_6$ ausdrückt, durch die nachstehende Formel versinnlichen



Die beiden letzten Desoxydationsprodukte entweichen nebst der Kohlenensäure und die Drallsäure bleibt mit dem Wasser zurück.

Eigenschaften. Die Drallsäure krystallisirt aus ihren wässerigen Auflösungen in farblosen, durchsichtigen, schiefen, rhombischen Säulen, welche 1- oder 2flächig zugeshärft sind oder mit abgestumpften Mittelseiten, woraus ungleich sechsseitige Säulen entstehen; sie enthält in diesem Zustand 3 Misch.-Gew. Wasser, von denen 2 beim Liegen in warmer trockner Luft entweichen und die Krystalle dann zu einem weißen Pulver zerfällt, welches Drallsäurehydrat ist. Die Drallsäure ist geruchlos, reagirt und schmeckt stark sauer und löst sich unter Knistern in 8 Theilen Wasser und 4 Theilen Weingeist; wird sie in offenen Gefäßen rasch bis $+180^{\circ}\text{C}$. erhitzt, so schmilzt sie in ihrem Krystallwasser und verflüchtigt sich nach Entfernung desselben nur zum Theil als Hydrat in weißen, stark reizenden Dämpfen, während ein anderer Theil zersetzt wird; in verschlossenen Gefäßen bis zu $+155^{\circ}\text{C}$ erhitzt, zerfällt sie vollständig in Kohlenoxydgas, Kohlenensäure und Ameisensäure; durch concentrirte Salpetersäure zerfällt sie in der Wärme gänzlich in Kohlenensäure und Wasser, durch concentrirte Schwefelsäure nur in Kohlenoxyd und Kohlenensäure. — Die wasserfreie d. h. die an basische Dryde gebundene Kohlenensäure ist nach J. W. Döbereiner der Formel C_2O_3 entsprechend zusammengesetzt und kann deshalb als eine Verbindung von Kohlenoxyd = CO und Kohlenensäure = CO_2 betrachtet werden.

Prüfung. Die Drallsäure muß die angeführten Eigenschaften haben und besonders sich in nicht weniger als 8 Theilen kaltem Wasser lösen; enthält sie noch Salpetersäure, so löst sie sich schon in 2 Theilen Wasser, und sie zerfrißt dann das zur Unterlage oder Umhüllung dienende Papier; sie darf an der Luft nicht feucht werden und muß sich vollständig verflüchtigen lassen, so wie auch in ihrem in Wasser gelösten Zustande mit löslichen Barytsalzen einen in Salpetersäure vollständig löslichen Niederschlag geben; sie darf nicht durch Schwefelwasserstoffwasser gebräunt oder geschwärzt werden.

Anwendung. Die Drallsäure wirkt höchst giftig, indem sie wegen ihrer großen Verwandtschaft zum Kalk die Substanz des Magens zerstört und wird gar nicht in der Medicin angewendet. Sie dient in der analytischen Chemie so wohl für sich als in ihrem mit Alkalien verbundenen Zustand als das wichtigste Erkennungsmittel für Kalk und mehrere Metalloxyde.

Ueber die Symptome der Vergiftungen mit Drallsäure und die dabei zu befolgende Behandlung s. d. Art. Kali bi-oxalicum.

Acidum pecticum.

Chemische Bezeichnung $\overline{\text{Pe}}$.

Pektische Säure, Pektinsäure, Gallertsäure, Gerinnfelsäure. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Die Pektinsäure ist ein im Pflanzenreich sehr allgemein verbreiteter Körper; sie findet sich nach Braconnot fertig gebildet in vielen Wurzeln und Knollen, wie in den Kartoffeln, den Knollen der Georginen, Möhren, Sellerie, Zwiebeln, Grindwurzeln, Gichtrosen, Rüben, Skorzoneren u. s. w., in den Stengeln und Wurzeln krautartiger Gewächse und in den Rinden der Bäume; ferner als Pekt-

tin, welches sich durch Einwirkung der Alkalien in Pektinsäure verwandelt, in den Obstarten, wie in den Äpfeln, Birnen Pflaumen, Johannisbeeren, Kürbisfrüchten u. s. w. Sie wurde zuerst von Braconnot als eine Säure erkannt, während man früher diesen Körper im Allgemeinen als Pflanzengallerte bezeichnete, Fremy untersuchte sie weiter und Mulder wies nach, daß das Pektin mit dem Pflanzenschleim übereinkomme und dieses sich von der Braconnot'schen Pektinsäure nur durch einen größeren Gehalt an Kalk unterscheide, und bestimmte ihre elementare Zusammensetzung. Regnault's Untersuchungen und Beobachtungen sind etwas abweichend von den von Mulder angegebenen, so wie überhaupt über die wahre chemische Natur und Beschaffenheit dieses Körpers manche Unsicherheiten herrschen.

Darstellung. Nach Braconnot erhält man die Pektinsäure am leichtesten und wohlfeilsten aus den Möhren oder gelben Rüben; man zerreibt diese auf einem Reibeisen zu Muß, presst den Saft aus und spült den Rückstand mit reinem, kalkfreiem Wasser so lange ab, bis dieses farblos abläuft; 50 Theile der so gereinigten und ausgepressten Masse werden dann mit 300 Theilen reinem Wasser angerührt und dem Ganzen dann 1 Theil Aegkali (nach Bauquelin 2 Theile doppelt kohlensaures Kali), in hinreichendem Wasser gelöst, zugemischt; das Gemenge wird $\frac{1}{4}$ Stunde oder so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit beim Vermischen mit einer schwachen Säure zu einer Gallerte geseht, worauf man die Masse kochend heiß durch Leinwand seibt und die rückständige Masse auspresst; die geseigte und ausgepresste Flüssigkeit ist schleimig und geseht beim Erkalten zu einer Gallerte; sie wird noch heiß mit so viel reiner verdünnter Salzsäure vermischt, als zur Sättigung des vorhandenen Kali's erforderlich ist und dann die ausgefällte Pektinsäure so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses ganz geschmacklos abläuft. Besser ist es jedoch, die Lösung des pektinsauren Kalis mit einer sehr verdünnten Lösung von salzsaurem Kalk so lange zu vermischen, als noch ein Niederschlag entsteht, der als eine dicke Gallerte ausgeschieden wird und diese einige Minuten lang mit Wasser, welches mit etwas reiner Salzsäure angesäuert ist, zu kochen, wodurch der Kalk ausgezogen und die Pektinsäure abgeschieden wird, welche nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Bauquelin wendet statt des salzsauren Kalkes den salzsauren Baryt zur Zerlegung des pektinsauren Kalis an, wäscht den Niederschlag aus, zerlegt ihn dann durch die nöthige Menge Schwefelsäure, behandelt das Gemische von schwefelsaurem Baryt und Pektinsäure mit Aegkalilauge, trennt die Flüssigkeit, welche nur wieder pektinsaures Kali enthält, von dem schwefelsauren Kalk und zerlegt sie durch reine Salzsäure. Mulder zerlegt die Lösung des rohen pektinsauren Kali wie Braconnot durch salzsauren Kalk, entzieht aber dem gebildeten pektinsauren Kalk durch Behandeln mit Alkohol die farbigen und extractiven Theile, wo dann bei der weiteren Behandlung ein farbloses Präparat erhalten wird.

Nach Regnault soll man den gewaschenen und ausgepressten Steckrübenbrei mit 10 bis 12 Theilen Wasser und $\frac{1}{10}$ kohlensaurem Natron kochen, die klare Abkochung mit salzsaurem Kalk fällen, den gewaschenen und getrockneten pektinsauren Kalk mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegen, die ausgeschiedene Pektinsäure auswaschen, in Ammoniak lösen, die Lösung mit Thierkohle kochen, das Ganze auf ein Filter geben, die Flüssigkeit durch überschüssige Salzsäure zerlegen und die ausgeschiedene

Pektinsäure erst mit salzsäurehaltigem, dann aber mit reinem Wasser auswaschen.

Eigenschaften. Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Pektinsäure stellt im frisch gefällten Zustand eine durchsichtige und farblose Gallerte dar, welche selbst im reinsten Zustand schwach säuerlich reagirt, einen schwach faden und säuerlichen Geschmack besitzt und eine große Menge Wasser gebunden enthält, von dem sie nicht durch Wasser, sondern nur durch Trocknen auf dem Ofen befreit werden kann; diese Gallerte löst sich gar nicht oder nur sehr wenig in kaltem, wohl aber in vielem heißem Wasser auf und stellt im filtrirten Zustande eine farblose, nicht gerinnende, schwach säuerlich reagirende Flüssigkeit dar, welche von Alkohol, Kalkwasser, von den Säuren und den meisten Salzen und selbst von Zucker wieder in eine gallertartige Masse verwandelt wird. Nach dem Eintrocknen in der Wärme stellt die Pektinsäure farblose, durchsichtige, spröde, schwer pulverisirbare, schwach sauer schmeckende Blättchen dar, welche zwar in Wasser aufquellen, aber nicht wieder gallertartig werden, und sich in kochendem Wasser etwas auflösen; sie schmelzen in der Hitze, blähen sich auf und zerlegen sich ohne Entwicklung von Ammoniak oder Salzsäure, hinterlassen aber eine schwer einzuäschernde Kohle. Die Lösung der Pektinsäure in schwacher Kalilauge verändert sich beim längeren Kochen, indem sich nach Fremy eine neue Säure, die Metapektinsäure, bildet, welche nicht mehr die Eigenschaft besitzt, durch Säuren gallertartig gefällt zu werden, jedoch einen bestimmten sauren Geschmack besitzt; sie bildet sich auch, wenn die Pektinsäure anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. — Die Pektinsäure ist nach Regnault der Formel $C_{12}H_7O_{10}$, nach Mulder aber der Formel $C_{12}H_8O_{10}$ zusammengesetzt, womit auch zum Theil die von Fremy angestellten Analysen stimmen, welcher für die Metapektinsäure dieselbe Zusammensetzung fand.

Anwendung. Die Pektinsäure und ihre Verbindungen mit Alkalien werden in Frankreich besonders zur Darstellung angenehm schmeckender, kühlender, aromatischer oder geistiger Geseßen verwendet, wozu sich vorzüglich das pektinsäure Kali eignet, welches auf die Weise bereitet wird, daß man verdünnte Alkalisilauge in gelinder Wärme mit Pektinsäure neutralisirt, das pektinsäure Kali aus der Flüssigkeit durch starken Weingeist niederschlägt, den Niederschlag mit fuselfreiem Brantwein auswäscht und dann in gelinder Wärme trocknet; es stellt dann eine dem arabischen Gummi ähnliche, durchsichtige, gesprungene Masse dar, welche sich leicht von dem Gefäß abblättert und in Wasser löslich ist. Wird eine Lösung des pektinsäuren Kali in der 200- — 300fachen Menge reinem Wasser mit Zucker und dann mit so viel geruchloser Salzsäure oder mit Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure u. s. w. vermischt, als zur Sättigung des in ihr enthaltenen Kalis erforderlich ist, so erhält man eine süße, zitternde Gallerte, die durch unschädliche Farbstoffe beliebig gefärbt und durch Zusatz von Wein, Pommeranzenblüthenwasser, Vanille und anderen aromatischen Substanzen schwachhaft gemacht werden kann. Bracannot zieht die frisch gefällte, reine, durch Abtropfen vom überschüssigen Wasser befreite Pektinsäure zur Bereitung der Geseßen vor und schreibt z. B. zur Bereitung des Citrongeseés vor, 1 Theil dieser gallertförmigen Pektinsäure mit 3 Theilen destillirtem Wasser zu vermischen, in kleinen Mengen eine sehr verdünnte Auflösung von Alkali oder Natron zuzusetzen, bis die Säure gesättigt ist, was durch Lackmuspapier erkannt wird, in der erwärmten Flüssigkeit 3 Theile weißen Zucker, wo-

von etwas mit Citronenschale angerieben worden ist, zergehen zu lassen und dann das Ganze unter Umrühren mit etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, die ungefähr zu der Stärke des Weinessigs mit Wasser vermischt worden sind, zu vermischen, worauf es nach dem Erkalten zu einem Gelée gerinnt.

Acidum succinicum.

Chemische Bezeichnung $\bar{\text{Su}}$.

Acidum Succini, Sal Succini volatile; Bernstein säure, flüchtiges Bernsteinsalz. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen, Bildung und Geschichte. Diese Säure findet sich fertig gebildet im Bernstein, worüber jedoch lange Streit geführt wurde, indem sie viele Chemiker als ein Produkt der trocknen Destillation betrachten, bis Gehlen und Vogelsang durch Versuche darthaten, daß sie in denselben präexistiren; nach Unverdorben, Lecanu und Serbat soll diese Säure auch in dem Harze einiger Coniferen vorkommen und Chevallier fand in altem, sehr sauer reagirendem Ol. Cumini eine sublimirbare Säure, welche er ebenfalls für Bernstein säure hielt. In neuester Zeit ist sie auch von Zwenger in dem Wermuthkraut aufgefunden worden. Die Bernstein säure bildet sich bei der Drydation der Talg- und Magarinsäure durch Salpetersäure und soll sich auch nach Beissenbirg bei der Destillation des essigsauren Kalkes mit $\frac{1}{12}$ Braunstein und $\frac{3}{4}$ Schwefelsäure bilden. — Bereits schon im 16ten Jahrhundert hatte Agricola Kenntniß von dem Dasein einer durch Destillation des Bernsteins zu erhaltenen salzartigen Materie, aber erst Boyle entdeckte die saure Natur derselben. Stockar de Neuforn erkannte die Eigenthümlichkeit dieser Säure im Jahr 1761; Berzelius, so wie später Liebig und Wöhler und d'Arceet ermittelten ihre elementare Zusammensetzung und in der neuesten Zeit d'Arceet, Liebig und Wöhler, Döpping, Fehling u. A. viele ihrer Eigenschaften, so wie auch Zwenger nachwies, daß die in dem Wermuth vorkommende, früher als eine eigenthümliche angesehen und Wermuth- oder Absynth säure benannte Säure Bernstein säure sei.

Darstellung. Die Bernstein säure wird gewöhnlich und nach der Pharm. würt., austriac., badens. und univ. auf die Weise gewonnen, daß man reinen zerstückelten Bernstein in einer Retorte von Glas oder Eisen, die davon ungefähr zur Hälfte angefüllt und mit einer Vorlage verbunden wird, die entweder nur lose angelegt oder mit einer Tubulatur, in welcher sich ein Gasleitungsrohr befindet, versehen ist und dann luftdicht angelegt wird, bei nach und nach verstärktem Feuer bis zum Schmelzen erhitzt und diese Temperatur so lange erhält, bis der Inhalt der Retorte nicht mehr schäumt, sondern mit spiegelglänzender Fläche ruhig fließt. Im Anfang der Erhitzung destillirt eine wässrige, Essig säure enthaltende, gelbliche Flüssigkeit, dann unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenwasserstoff- und Kohlen säure gas ein gelbliches Del über, welches an der Luft bald dunkel wird und als rohes Bernstein öl, Oleum Succini crudum, im rectificirten Zustand aber als rectificirtes Bernstein öl, Oleum Succini rectificatum, officinell ist. Gleichzeitig

mit diesem Del tritt Bernsteinsäure auf, welche sich theils in dem Retortenhalse und dem oberen Theil der Vorlage zu einer krystallinischen Masse verdichtet, theils aber auch in der zuerst übergegangenen wässerigen Flüssigkeit löst. Nach einiger Zeit vermindert sich die Menge der aufstretenden Gase, welche sehr unangenehm riechen und am besten durch eine Gasröhre in dünne Kalkmilch geleitet oder am Ende der Röhre entzündet werden, und zuletzt sinkt die schmelzende und schäumende Bernsteinsäuremasse plötzlich ein, wo dann die Operation beendigt ist und der Rückstand als Bernsteincolophonium oder Colophonium Succini zur Bereitung des Bernsteinfirnisses benutzt wird; erhitzt man dieses weiter bis zum Glühen der Retorte, so geht zwar noch anfangs ein dunkles, gegen Ende der Operation pechartiges Del und zuletzt ein goldgelbes pulveriges Harz, der sogenannte Bernsteincampbor über, aber keine Bernsteinsäure mehr, indem die ganze Menge derselben, wie sie auf diese Weise gewonnen werden kann, schon in der ersten Periode der Destillation übergeht und eine weitere Erhitzung nach dem ruhigen Fließen des Inhaltes der Retorte denselben zur Bernsteinfirnisbereitung untauglich machen würde. — Da das Bernsteincolophonium in den Firnisfabriken der Hauptzweck der trockenen Destillation des Bernsteins ist und eine höhere Erhitzung des schmelzenden Bernsteins vermieden werden muß, so wird gewöhnlich die Erhitzung des Bernsteins nicht weiter getrieben, als eben zur ruhigen Schmelzung erforderlich ist. Diese läßt sich aber in Retorten nicht gut bewirken, da zur vollständigen Schmelzung des mittleren Theiles des Inhaltes der Retorte die an den Wänden liegenden Theile stärker erhitzt und zum Theil so zerlegt werden müssen, daß sie den anderen Theil der geschmolzenen Masse verunreinigen. Zur Verminderung dieses Uebelstandes wendet man einen Cylinder von starkem Kupfer- oder Eisenblech an, der unten mit einem durchlöcherten Boden und hier mit einer nach unten sich verengernden und zuletzt in einen engeren Cylinder übergehenden, gehörig langen Röhre und oben mit einem sich erst etwas verengernden, dann aber wieder weiter werdenden, helmartigen Kopf und Abflußrohr versehen ist. Dieser Apparat wird, um ihn sowohl luftdicht zu machen, als auch gegen die Einwirkung des Feuers zu schützen, besonders an den Theilen, die dem Feuer ausgesetzt sind, mit einem guten Lehmbeschlag versehen und, wenn dieses getrocknet und durch Ausstreichen der entstandenen Risse mit Lehmbrei wieder ausgebeffert ist, auf einen Tisch gesetzt, welcher mit einer Lage gebrannter und mit Lehm verbundener Mauersteine und in der Mitte mit einer nach oben sich erweiternden Oeffnung, in welche der sich nach unten verengernde Theil des Apparates mittels nassem Lehm dicht eingesetzt wird, versehen ist. In der Höhe der weiteren Theile des Apparates und ohngefähr 4 Zoll von der Wand desselben entfernt, wird eine schwache Mauer von gebrannten Steinen aufgeführt und diese am Boden mit vier kleinen verschließbaren Oeffnungen versehen, damit die nachher einzutragenden glühenden Kohlen zusammengehalten werden und fortbrennen können oder durch Verschließung der Oeffnungen das Feuer gemäßigt werden kann. Ist der helmartige Kopf des Apparates mit einer gehörig weiten, durch einen Kork zu verschließenden Tubulatur versehen, so ist der ganze Apparat mit dem Ofen so eingerichtet, daß er immer für die Schmelzung des Bernsteins benutzt und zusammengefaßt bleiben kann und der obere Theil des Cylinders, der helmartige Kopf, ist dann auch, behufs eines dichteren Verschlusses, an den weiteren Theil fest genietet und mit Lehm beschlagen. Soll in diesem

Apparat die Schmelzung des Bernsteins unternommen werden, so setzt man erst an die durch den tischförmigen Ofen gehende Röhre einen hinreichend großen, gußeisernen Topf und bedeckt denselben mit einem zweitheiligen Deckel, welcher in der Mitte eine für die Röhre hinreichend große runde Oeffnung hat, worauf alle Fugen so weit mit Lehm verstrichen werden, daß nur die eingeschlossene Luft entweichen kann. An das Abflußrohr des helmartigen Rohres wird ein Kühlapparat, dessen Röhre von verzinnem Eisenblech sein kann, luftdicht und an diesem eine Vorlage gesetzt und dann mittels eines Trichters durch die Tubulatur der weitere Theil des Cylinders mit Bernstein gefüllt, welcher aber so gröblich zerstückelt sein muß, daß er nicht in einzelnen Theilen durch den durchlöchernten Boden fallen kann, worauf die Tubulatur mit einem Kork geschlossen wird. Man beginnt hierauf die Erhizung des Cylinders auf die Weise, daß man den Boden des Ofens mit bereits glühenden Kohlen bedeckt und die Erhizung nur langsam durch weiteres Auflegen glühender Kohlen so weit steigert, daß der Bernstein schmilzt; der in Schmelzung begriffene Theil desselben entläßt saures Wasser, Gase, Del und die Bernsteinsäure, welche als flüchtige Körper in die Höhe gehen, durch den Kühlapparat streichen und hier abgekühlt werden, der rein geschmolzene Bernstein aber dringt durch den durchlöchernten Boden und fließt in den untergestellten Topf ab; wenn sich dieser dabei so erwärmt hat, daß die eingeschlossene Luft größtentheils verdrängt ist, so werden die Fugen vollkommen luftdicht verschlossen und die Erhizung des Bernsteins soweit fortgesetzt, bis er gänzlich geschmolzen und durchgestossen ist, was man dadurch befördert, daß man von Zeit zu Zeit durch die Tubulatur mit einem starken Drath den in der Mitte des Apparates sitzenden Bernstein nach den Wänden schiebt. Ist der Bernstein sämmtlich durchgegangen, so wird eine neue Portion durch die Tubulatur nachgegeben und die Schmelzung so lange fortgesetzt, bis man die hinreichende Menge Bernsteincolophonium erhalten hat oder der Topf bis zur Mündung der Röhre damit angefüllt ist. Der dichte Verschluss des Apparates ist unbedingt nothwendig, da beim Oeffnen der Tubulatur behufs des Umrührens oder Eintragens von Bernstein kein Luftwechsel stattfinden darf, indem sich sonst derselbe entzünden könnte. Die weitere Erhizung des Apparates wird später durch Auflegen von Kohlen, welche erst durch die unteren entzündet werden, unterhalten und, wenn sie zu stark sein sollte, durch Schließen der Oeffnungen und Bedecken des offenen Theiles des Ofens mit Ziegelstücken gemäßiget und geregelt. — Dieser Apparat ist so billig herzustellen, daß er in jedem pharmaceutischen Laboratorium vorhanden sein müßte und die Bernsteinsäure kann dann, wenn das Bernsteincolophonium zur Firnißbereitung benutzt werden kann, ganz umsonst nebenbei gewonnen werden, wenn auch nicht in so großer Menge, als durch die trockene Destillation des Bernsteins in Retorten.

Schon Krüger und Basse machten zu Ende des vorigen Jahrhunderts die Beobachtung, daß die Ausbeute an Bernsteinsäure durch einen Zusatz von Schwefelsäure zu dem Bernstein vergrößert werden könne und letzterer schrieb zu diesem Zweck $\frac{1}{24}$ concentrirte Schwefelsäure vor, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, dem Bernstein zugemischt und dieser vor der trocknen Destillation in einem offenen flachen Gefäße so weit geröstet werden solle, bis der Bernstein eine kaffeebraune Farbe angenommen habe. Die Pharm. bavar. und hass. haben dieses Verfahren aufgenommen und erstere verordnet auf

10 Theile Bernstein 1 Theil concentrirte Schwefelsäure und eben so viel Wasser, letztere auf 18 Theile Bernstein die angegebene Menge Schwefelsäure und Wasser; selbst bei der vorsichtigsten Erhitzung ist das nach dem Schmelzen zurückbleibende Bernsteincolophonium untauglich für Firnißbereitung.

Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Bernsteinsäure ist gelb oder gelblich braun und mit Bernsteinöl verunreinigt. Nach der Pharm. würt., bavar., hass. und austriac. wird das Destillat des Bernsteins zuerst durch einen Scheidetrichter von dem oben aufschwimmenden Del befreit, das Del zur Abscheidung der in ihm enthaltenen Bernsteinsäure zu wiederholten Malen mit kochendem Wasser gewaschen und das Waschwasser mit dem wirklichen wässerigen Destillat zur Lösung der in dem Retortenhalse und in der Vorlage sitzenden festen Bernsteinsäure benutzt, worauf die Lösung durch ein in mit Wasser befeuchtetes Filter geschieht wird, um alles noch mechanisch beigemengte Del zu entfernen; das helle Filtrat wird dann in einer Porcellanschale so weit abgedampft, daß ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt, und der Abkühlung und Krystallisation überlassen, die Mutterlauge aber noch so oft eingedampft, als noch beim Abkühlen nicht zu sehr gefärbte Krystalle entstehen, welche sämmtlich durch Einschlagen in vielfach zusammengelegtes Fliesspapier getrocknet werden. Die so erhaltene Bernsteinsäure enthält jedoch immer noch Del beigemengt, weshalb sie eine gelbe oder gelblichbraune Farbe und den eigenthümlichen Geruch des Bernsteinöles besitzt, sie soll aber in diesem Zustand nach der Pharm. würt., bavar., hass. und austriac. als Arzneimittel verwendet werden und kommt so im Handel als rohe Bernsteinsäure, *Acidum succinicum erudum*, vor. Die Pharm. badens. aber verordnet eine weitere Reinigung derselben, sowie auch nach der Pharm. horuss. und slesv.-hols. die im Handel vorkommende Bernsteinsäure gereinigt werden soll auf die Weise, daß man sie zu wiederholten Malen in Wasser löst und krystallisiren läßt; ist die erste Krystallisation noch stark mit Del verunreinigt, so kann man das wiederholte Auflösen und Filtriren durch ein genähies Filter dadurch abkürzen, daß man sie in trocknes Papier eingeschlagen zwischen den Platten einer gut wirkenden Presse stark auspreßt. — Selbst durch vielfach wiederholtes Lösen und Krystallisiren kann aber der Bernsteinsäure nicht aller Geruch genommen werden; besser ist es, wie die Pharm. saxon. vorschreibt, die heiß bereitete Lösung durch ein mit frisch ausgeglühten und gröblich zerstückelten Kohlen bedecktes Filter zu seihen oder, noch zweckmäßiger, die Lösung mit frisch ausgeglühten Kohlen zu kochen, die Kohlen mit kochendem Wasser auszuwaschen und das sämmtliche Filtrat in einer Porcellanschale im Wasserbad bis zur Krystallisation einzudampfen und die Mutterlauge nöthigen Falles nochmals mit Wasser verdünnt mit Kohlen zu kochen und dann zur Krystallisation zu befördern. — Die Pharm. hannov. verlangt als Heilmittel die im Handel vorkommende farb- und geruchlose Bernsteinsäure.

Anderer Reinigungsarten sind noch von verschiedenen Chemikern vorgeschlagen worden; so soll man die zerriebene Bernsteinsäure mit $\frac{1}{10}$ Thon vermengt in einem Kolben mit Helm der Sublimation unterwerfen. Oder man vertheilt zerriebene Bernsteinsäure in Wasser und setzt die Flüssigkeit einige Zeit mit Chlorgas in Berührung (man kann im Großen ungefähr 4 Pfund rohe Bernsteinsäure in der hinreichenden Menge Wasser aufgenommen in einem gewöhnlichen Schwefelsäureballon, welcher ungefähr 120 bis 130 Pfund Wasser fassen kann, geben und läßt dann solange

Chlorgas langsam in die Flüssigkeit treten, bis die atmosphärische Luft des Ballons ausgetrieben ist, wozu ohngefähr 18 Loth Braunstein und die zur Lösung nöthige Menge Salzsäure im Kleinen auf 1 Loth Bernsteinsäure aber 20 bis 30 Kubizsolle Chlorgas erforderlich sind), schüttelt das Ganze während einigen Stunden mehrere Male um, filtrirt dann die Flüssigkeit und dampft sie zur Krystallisation ab. Oder man löst die Bernsteinsäure in dem doppelten ihres Gewichtes verdünnter Salpetersäure auf und dampft die Lösung in einem geräumigen Gefäße und an einem gut ziehenden Orte bis zur Trockne ab, wobei unter starkem Aufbrausen und Entwicklung salpetriger Säure nur das der Bernsteinsäure anhängende Del zerstört wird; die trockene Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Die auf die eine oder andere Weise gereinigte Bernsteinsäure kann dann noch bei gelindem Feuer der Sublimation unterworfen werden, was nach J. W. Döbereiner am zweckmäßigsten auf die Weise geschieht, daß man sie in gewöhnliche Medicingläser giebt und diese in concentrirte Schwefelsäure stellt, welche nach und nach erhitzt wird. Die vollkommendste Reinigung der Bernsteinsäure wird auf die Weise bewerkstelligt, daß man die farbige und riechende Säure in ihrer wässerigen Lösung genau mit Kali sättigt, die Flüssigkeit mit frischgeglühtem Kohlenpulver kocht, das Filtrat und Waschwasser so lange mit Bleizuckerlösung vermischt, als ein Niederschlag entsteht, welcher bernsteinsaures Bleioxyd ist, und diesen nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis alles Blei in Schwefelblei verwandelt worden ist, welches zugleich als Entfärbungsmittel dient; die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann zur Krystallisation befördert.

Wird Talg- oder Margarinsäure mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich Korksäure und Bernsteinsäure; letztere bleibt in der Mutterlauge, welche mit dem Waschwasser der Korksäure zur Krystallisation abgedampft und die erhaltene Krystallmasse durch Behandlung mit kaltem Aether, in welchem sich die Korksäure leicht, die Bernsteinsäure aber nur schwer löst, und nachherige Sublimation von der Korksäure befreit wird.

Eigenschaften. Die officinelle Bernsteinsäure ist immer mehr oder weniger gelblich gefärbt und riecht und schmeckt zugleich nach Bernsteinoel, die chemisch reine Säure aber krystallisirt in farb- und geruchlosen Blättern oder Tafeln und in dreiseitigen oder rechtwinkligen Prismen mit aufgesetzten Oктаëderflächen, welche 1 Mischungsgewicht Wasser enthalten und von 1,55 spec. Gewicht sind; sie hat einen sauren, etwas erwärmenden Geschmack und löst sich in 2 Theilen kochendem und 5 Theilen kaltem Wasser, auch in Weingeist und minder leicht in Aether, wird durch Salpetersäure oder Chlor nicht merklich verändert und auch nicht durch Schwefelsäure zerstört. Sie schmilzt bei $+180^{\circ}$ C. und kocht bei $+235^{\circ}$ und sublimirt bei $+140^{\circ}$ in schneeweißen Nadeln, welche $\frac{1}{2}$ Mischungsgewicht Wasser weniger enthalten als die krystallisirte Säure; sie schmilzt nun bei $+160^{\circ}$ und siedet bei $+242^{\circ}$; wird sie zu wiederholten Malen und so lange destillirt, bis sich in dem Retortenhalse kein Wasser mehr verdichtet, so erhält man die sublimirte Säure wasserfrei und sie schmilzt dann bei $+145^{\circ}$ und siedet bei $+250^{\circ}$; sie löst sich auch leichter in Alkohol und Aether, als das Hydrat und geht beim Lösen in Wasser und Krystallisiren in diese wieder über. Die Bernsteinsäure zerfällt bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure in der Siedhitze in Kohensäure und Essigsäure (?) und beim Schmelzen mit Kali-

hydrat in Drallsäure; wird wasserfreie Bernstein Säure mit Ammoniakgas erwärmt, so bildet sich unter Temperaturerhöhung und Abscheidung von Wasser ein blendend weißer, in Rhomboedern sublimirender Körper, welchen d'Arcet, der Entdecker, Bisuccinamid genannt hat; es löst sich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether; die wässrige Lösung wirkt nicht auf Metallsalze, auch nicht auf Bleisalze, kann jedoch nach Fehling eine gewisse Quantität Bleioryd aufnehmen, und krystallisirt beim Verdampfen in schönen, farblosen, durchsichtigen, rhomboedrischen Krystallen, welche 2 Mischungsgewichte Wasser mehr als der sublimirte Körper und die Elemente von Misch.-Gew. wasserfreier Bernstein Säure und 1 Misch.-Gew. Ammoniak enthalten. — Die wasserfreie Bernstein Säure ist der Formel $C_4H_2O_3$, die sublimirte der Formel $C_4H_2O_3 + 0,5HO$ und die krystallisirte der Formel $C_4H_2O_3 + HO$ entsprechend zusammengesetzt.

Prüfung. Die Bernstein Säure ist ihres hohen Preises wegen manchen Verunreinigungen und Verfälschungen unterworfen und die aus dem Handel bezogene muß vor ihrer Verwendung immer streng geprüft werden. Eine gelbliche Farbe, so wie Geruch und Geschmack nach Bernsteinöl macht sie nicht verwerflich, da nach den Pharmacopöen, mit Ausnahme der hannöverschen, immer nur eine Säure verwendet werden soll, die noch etwas Del enthält, die früher gemachten Beobachtungen über die Wirkungen dieser Säure immer nur mit einer öhaltigen Säure angestellt worden sind und dieser Gehalt an Del eine wesentliche Modification der Wirkungsweise der Bernstein Säure veranlassen kann; eine solche gelbliche, riechende und nach Del schmeckende Säure muß sich aber bis auf eine geringe Spur von kohligter Materie verflüchtigen lassen; die gewöhnlichen Verfälschungsmittel der Bernstein Säure, die aber jetzt wohl seltener vorkommen als früher, sind saures schwefelsaures Kali mit Gyps untermengt, Weinstein, Weinsäure, Sauerleesalz, Zucker, Salpeter, Kochsalz und Salmiak, welche meistens schon dadurch erkannt werden, daß sich eine damit verunreinigte Säure nicht vollständig in 2 Theilen Alkohol löst und auf folgende Weise ermittelt werden. Man unterwirft eine kleine Portion der Säure auf einem Platinsöffel der Sublimation, wobei sie leicht im Fluß kommen, ruhig wie Del fließen und sich bis auf eine geringe Spur von Kohle, von dem anhängenden empyreumatischen Del herrührend, verflüchtigen muß; bleibt jedoch ein weißer, in Wasser löslicher Rückstand und giebt die Lösung derselben mit Blei- oder Barytsalzen einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, so ist schwefelsaures Kali vorhanden, gibt sie aber mit Silberlösung einen in Ammoniak löslichen Niederschlag, so ist Kochsalz vorhanden; bleibt jedoch eine voluminöse Kohle zurück, die sich nur schwierig einäschern läßt, aber die Asche mit Wasser digerirt diesem keine alkalische Reaction mittheilt, so ist Weinsäure oder Zucker vorhanden, die man auch schon an dem beim Verbrennen sich entwickelnden eigenthümlichen Geruch und dann daran erkennt, daß man eine andere Probe der Bernstein Säure mit ihrem gleichen Gewicht Wasser übergießt und die Lösung durch den Geschmack auf Zucker oder durch concentrirte Kalilauge auf Weinsäure prüft, welche mit Kali ein schwer lösliches, saures Salz bildet. Die genaueste Probe auf eine Verunreinigung der Bernstein Säure mit Weinsäure ist folgende: man reibt einige Grane der zu prüfenden Säure mit eben so viel saurem chromsaurem Kali zusammen und übergießt das Gemenge in einer kleinen Proberöhre mit 3 bis 4 Theilen Wasser, wobei die Lösung durch den

entstehenden Weinstein trübe wird und die rothe Farbe derselben unter Gasentwicklung in eine gelbbraune übergeht, indem die abgeschiedene Chromsäure durch die Weinsteinensäure zum Theil in Chromoryd übergeführt wird; erhitzt man nun das trübe Gemische über der Flamme einer Weingeistlampe, so tritt eine stärkere Gasentwicklung ein, die Flüssigkeit wird wieder klar, aber zugleich dunkelrothbraun und ins Grüne ziehend und bei auffallendem Lichte fast schwarz, indem in der Wärme auch die in Weinstein enthaltene Säure zum Theil auf die Chromsäure wieder desoxydierend wirkt, was zwar noch viele andere Substanzen, aber nicht die Bernsteinensäure bewirken. — Ist der beim Erhitzen der Bernsteinensäure im Platinlöffel bleibende Rückstand weiß, schwierig in Wasser löslich und neutral und gibt die in kochendem Wasser bereitete Lösung mit oxalsaurem Ammoniak und salzsaurem Baryt weiße Niederschläge, so ist Gyps der Bernsteinensäure beigemischt; hinterbleibt aber eine voluminöse, dem Wasser eine stark alkalische Reaction mittheilende Kohle, so ist saures weinsteinsaures Kali vorhanden; wird aber der Rückstand nach starkem Erhitzen weiß und theilt dem Wasser alkalische Eigenschaften mit, so ist auf Sauerkieselsalz zu schließen, welches man daran erkennt, daß eine Lösung derartig verfälschter Bernsteinensäure in Wasser mit Gypswasser eine weiße Trübung giebt. — Salpeter erkennt man in der Bernsteinensäure dadurch, daß sie, auf glühende Kohlen geworfen, verpufft und mit einer verdünnten Lösung von Indigo in Schwefelsäure gekocht, diese entfärbt, Vorarsäure aber daran, daß der nach dem Sublimiren der Bernsteinensäure bleibende Rückstand mit Alkohol übergossen und angebrannt mit zeisiggrüner Flamme verbrennt und vor der Flamme des Löthrohrs zu einer farblosen Glassperle schmilzt. Eine Beimischung von Salmiak erkennt man daran, daß man die Bernsteinensäure mit ihrem doppelten Gewicht Alkohol digerirt und den dabei ungelöst bleibenden Theil mit Aegfalk oder Kali zusammenreibt, wobei sich Ammoniak entwickelt.

Anwendung. Man gibt die Bernsteinensäure in Pulvern und Auflösungen als nervenerregendes, flüchtig reizendes Mittel bei veränderlichen Nervenfiebern mit krampfhaften Zufällen, raschem Sinken der Kräfte, trockener Haut, ganz besonders gegen derartige nervöse Hautauschläge, veraltete, mit krankhaften Bildungen und Lähmungen verbundene gichtisch-rheumatische Affectionen, nervöse Schlagflüsse und Lähmungen und endlich mit Moschus gegen Brand. In der Pharmacie benützt man sie zur Darstellung einer Salze und in der Chemie als Fällungsmittel für Eisen.

Acidum tartaricum.

Chemische Bezeichnung T.

Acidum Tartari, Acor tartaricus, Sal essentielle Tartari; Weinsteinensäure, Weinsäure, wesentliches Weinstein Salz. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens et univ.

Vorkommen und Geschichte. Die Weinsteinensäure findet sich nur im Pflanzenreich und zwar frei in dem Saft unreifer Trauben und der Tamarinden und mit Kali oder Kalk verbunden in dem Saft der reifen Trauben, Maulbeeren, Ananas, der Sauerampferwurzel, in den Wurzeln von *Triticum repens*, *Leontodon Taraxicum*, in dem Krapp und dessen

Wurzel, in den Beeren von *Rhus coriaria* und *typhinum*, *Rhem rha-*
ponicum, *Agave americana*, in den Kartoffeln, der Meerzwiebel, den
 Knollen von *Helianthus tuberosus*, im Quastaholz u. s. w. Daß der
 Weinstein d. h. diejenige Substanz, welche sich aus gährenden Weinen
 an den Wänden der Fässer in mehr oder weniger dicken und farbigen,
 krystallinischen Schichten absetzt, aus einer mit Kali verbundenen Säure
 bestehe, wurde schon von Duhamel und Grosse und später von
 Marggraf und Rouelle d. J. dargethan, doch erst Scheele gelang
 es, diese Säure zu isoliren und darzustellen; unter dessen Nachfolgern
 war es Klaproth, welcher das Verfahren zur Darstellung der in dem
 Weinstein enthaltenen Säure, der Weinsteinsäure, am genauesten beschrieb
 und viele andere gleichzeitige und spätere Chemiker und Pharmaceuten
 beschäftigten sich mit der Ermittlung eines vortheilhaften Verfahrens zur
 Gewinnung dieser Säure. Die Zusammensetzung dieser Säure wurde
 von Berzelius, Prout, J. W. Döbereiner, Ure und R. Herr-
 mann ermittelt und J. W. Döbereiner, H. Rose, Fremy und
 Andere machten in der neueren Zeit mehrere interessante Eigenschaften
 derselben bekannt.

Darstellung. Die Weinsteinsäure wird immer aus dem Wein-
 stein dargestellt. Dieser ist saures weinsteinsaures Kali und wird, um
 die überschüssige Säure zu gewinnen, in einem zinnernen Kessel mit der
 6—12fachen Gewichtsmenge Wasser bis zum Sieden erhitzt und hierauf
 in kleinen Portionen so lange mit reinem kohlensaurem Kalk, zu welchem
 Zweck geschlemmte Kreide, präparirte Musterschalen oder gepulverter Kalk-
 spath verwendet wird, vermischt, als noch ein Aufbrausen entsteht oder
 ein in die Flüssigkeit getauchtes Stück Lackmuspapier roth gefärbt wird.
 Da sich hierbei die Kohlenensäure des kohlen-sauren Kalkes gasförmig und
 unter Aufschäumen entwickelt, so muß der Kessel gehörig geräumig sein
 und darf von der Flüssigkeit nicht mehr als zu $\frac{1}{3}$ angefüllt werden. Ist
 alle freie Säure des Weinsteines gesättigt, wozu gewöhnlich auf 100 Theile
 von diesem 25—26 Theile kohlen-saurer Kalk erforderlich sind, so nimmt
 man den Kessel vom Feuer, läßt den gebildeten unlöslichen weinstein-
 sauren Kalk absetzen, gießt die helle Flüssigkeit ab und wäscht den Bo-
 densatz so oft mit Wasser aus, bis dieses geschmacklos abläuft, wobei
 man, um die Operation zu beschleunigen, den breiigen Bodensatz in
 einen leinenen Sack bringt, die Flüssigkeit abtröpfeln läßt und dann in
 einer Presse anfangs gelinde, nach und nach aber stärker preßt, den aus-
 gepreßten Niederschlag wieder mit warmem Wasser zu einem Brei an-
 rührt, in den Colirsaß bringt, abtröpfeln läßt und auspreßt u. s. f., bis
 er vollkommen frei von löslichen salzigen Theilen ist. Um nun aus dem
 weinsteinsäuren Kalk die Säure abzuschneiden, wird er in einem irdenen,
 porcellanenen oder gläsernen Gefäß mit warmem Wasser zu einem Brei
 angerührt und mit so viel Schwefelsäure in Berührung gesetzt, als zur
 Bindung des Kalkes erforderlich ist; man rechnet auf 10 Theile zur Sätti-
 gung verwendeten kohlen-sauren Kalk $9\frac{1}{2}$ Theile concentrirte Schwefel-
 säure von 1,85 spec. Gewicht oder auf 26 Theile des gebildeten, aus-
 gewaschenen und getrockneten weinsteinsäuren Kalkes (ebenfalls mit der
 gehörigen Menge warmem Wasser zu einem Brei angerührt, der zur
 möglichsten gleichmäßigen Vertheilung noch durch ein Sieb getrieben wird)
 10 Theile Schwefelsäure von dem angegebenen specifischen Gewicht (nach
 den Erfahrungen Bucholz's und anderer Chemiker aber $11\frac{1}{2}$ Theile)
 und vermischt diese zuvor mit der 10- bis 16fachen Gewichtsmenge Wasser.

Die Mischung wird 1 bis 2 Tage an einem mäßig warmen Orte unter fleißigem Umrühren digerirt, dann das Ganze der Ruhe überlassen, bis die überstehende Flüssigkeit hell geworden ist, diese hierauf abgegossen und den Bodensatz auf einem leinenen Spitzbeutel gegeben und hier entweder durch anhaltendes Uebergießen mit Wasser ausgewaschen oder nach dem Abtropfen der Flüssigkeit ausgepresst, wieder mit Wasser angerührt u. s. f., bis die abtropfelnde Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Man vereinigt dann sämtliche Flüssigkeiten und überläßt sie der Ruhe an einem kühlen Orte, bis sie vollkommen geklärt sind, und dampft sie nach dem Abgießen bei ganz gelindem Feuer bis zur Syrupskonsistenz ein, worauf man die abgedampfte Lauge zur ferneren Abscheidung des noch vorhandenen schwefelsauren Kalles an einem kühlen Orte 24 Std. der Ruhe überläßt, sie nochmals colirt oder filtrirt und nun in flachen Porcellangefäßen auf die lauwarne Stelle eines schwach geheizten Ofens zur weiteren Verdunstung stellt, wo die Weinstein säure regelmäßig und weiß auskrystallisirt. Wenn die Krystalle in hinreichender Menge gebildet sind, so werden sie herausgenommen, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet, die Mutterlauge aber mit dem Spülwasser wieder eingedampft und der Krystallisation überlassen, so lange noch etwas krystallisiren will. Sind die gebildeten Krystalle gelb gefärbt, so werden sie wieder in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit der hinreichenden Menge frisch geglühtem Kohlenpulver oder frisch gefälltem Schwefelblei gekocht, bis die Flüssigkeit nach dem Filtriren einer Probe ganz farblos erscheint, dann das Ganze filtrirt und die abgelassene Flüssigkeit zur Krystallisation befördert.

Auf die angegebene Weise wird jedoch aus dem Weinstein nur diejenige Menge von Weinstensäure gewonnen, welche zur Bildung des sauren Salzes nothwendig ist, während genau die Hälfte derselben mit dem Kali zu einem neutralen und in Wasser löslichen Salze verbunden bleibt (s. unten Erklärung). Da jedoch die Weinstensäure in großer Menge fabricirt und verbraucht wird und für das gebildete neutrale weinstensaure Kali in den Fabriken nicht der entsprechende Absatz zu finden sein würde, so wird auch dieses weiter auf Weinstensäure bearbeitet. Zu diesem Zweck wird die nach dem Sättigen des Weinstens mit kohlen saurem Kalk erhaltene Flüssigkeit, welche, wenn die Neutralisation gehörig ausgeführt worden war, nur eine Lösung des neutralen weinstensauren Kalis in Wasser ist, so wie auch das Waschwasser vor dem in jener Operation erhaltenen weinstensauren Kalk, nachdem dieses nöthigen Falles weiter eingedampft worden ist, so lange mit einer Auflösung von salzsaurem Kalk (Chlorcalcium) in Wasser vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser mit dem zuerst erhaltenen weinstensauren Kalk auf die oben angegebene Weise durch Schwefelsäure zerlegt wird. Man rechnet hierbei entweder auf 1 Theil verbrauchter Kreide, 2 Theile oder auf 5 Theile in Arbeit genommenen Weinstein 3 Theile concentrirte Schwefelsäure (von 1,85 spec. Gewicht und mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt) auf sämtlichen, sowohl durch Sättigen der Weinsteinlösung mit kohlen saurem Kalk, als auch durch Fällen der dabei erhaltenen Flüssigkeit mit salzsaurem Kalk gebildeten weinstensaurem Kalk oder besser, wie oben angegeben, auf 26 Theile trocknen weinstensauren Kalk 10 bis 11 $\frac{3}{8}$ Theile concentrirte und mit der 10- bis 16fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnte Schwefelsäure. — Es ist sehr darauf zu sehen, daß zu der Zerlegung des weinstensauren Kalles nicht zu wenig oder zu viel Schwefelsäure verwendet werde, denn im ersteren Fall wird

eine mit weinsteinsaurem Kalk verunreinigte Lösung der Weinsteinsäure erhalten, welche dann nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, und im letzteren Fall wird durch die stattfindende Concentration der Schwefelsäure ein Theil der Weinsteinsäure zerstört und der andere Theil durch die sich dabei bildenden Produkte gelb gefärbt. Ein ganz geringer Ueberschuß an Schwefelsäure ist aber nothwendig, wenn die Weinsteinsäure in schönen großen Krystallen erhalten werden soll und sollte sich die Säure deshalb gelb färben, so muß man die Lösung entweder durch einige Tropfen einer wässerigen Lösung von chlorsaurem Kali oder durch Kochen mit Kohle entfärben.

Die oben angegebenen Pharmacopöen; haben das hier beschriebene Verfahren in der Weise aufgenommen, daß sie entweder nur den durch Sättigen der Weinsteinsäure mit kohlenensaurem Kalk erhaltenen weinsteinsauren Kali durch Eindampfen auf Kali tartaricum oder auch dieses auf Weinsteinsäure zu bearbeiten, jedoch mit einigen Abweichungen in den Gewichtsverhältnissen, vorschrieben.

Pharm. würt. und austriac.; 1 Pfd. Kreide wird in einem zinnernen Kessel mit Wasser ausgekocht, dieses dann abgegossen, hierauf die Kreide mit 8 Pfd. Wasser bis zum Kochen erhitzt und in das Ganze nach und nach so lange pulverisirter Weinstein (gewöhnlich gegen $3\frac{1}{2}$ Pfd.) eingetragen, als noch Aufbrausen stattfindet, dann die Flüssigkeit von dem Bodensatz abgegossen, dieser ausgewaschen und in einem gläsernen Gefäß eine Nacht hindurch unter öfterem Umrühren mit 8 Pfd. verdünnter Schwefelsäure, welche aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser zusammengesetzt worden ist, digerirt, hierauf die saure Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz ausgewaschen und das Waschwasser mit der abgegossenen Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz eingedampft, dann zur Absetzung des vorhandenen schwefelsauren Kalkes der Ruhe überlassen, colirt oder filtrirt und in gelinder Wärme zur Krystallisation befördert.

Pharm. bavar.; 1 Theil Weinstein wird in der 10fachen Gewichtsmenge kochendem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit geschlemmter Kreide gesättigt, der gebildete weinsteinsaure Kalk mit Wasser ausgewaschen und bei $+50 - 72^{\circ}\text{C}$. getrocknet; 16 Theile dieses getrockneten weinsteinsauren Kalkes werden in einem gläsernen Gefäß zuerst mit $6\frac{1}{2}$ Theilen warmem Wasser zu einem Brei angerührt und dann mit 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit dem Dreifachen ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden ist, vermischt und unter Umrühren einige Stunden lang bei $+50$ bis 72°C digerirt; dann wird das Ganze auf ein leinenes Colirtuch gebracht und nach dem Abtröpfeln gepreßt, der Rückstand wieder mit seinem gleichen Gewicht Wasser angerührt und ausgepreßt; beide Flüssigkeiten werden vermengt, der Ruhe überlassen, hell abgegossen und bei $+75$ bis 85°C . bis zur Syrupconsistenz eingedampft, dann colirt und bei $+50$ bis 72°C . zur Krystallisation verdunstet.

Pharm. hass.; 16 Unzen geschlemmte Kreide werden in einem gut verzinneten kupfernen Kessel mit 20 Pfund Wasser bis zum Sieden erhitzt und mit 5 Pfund oder der nöthigen Menge Weinstein gesättigt; die von dem weinsteinsaurem Kalk abgegebene Flüssigkeit, so wie das Waschwasser derselben wird dann durch die hinreichende Menge einer Lösung von salzsaurem Kalk zersezt, der weinsteinsaure Kalk ausgewaschen und, mit dem zuerst erhaltenen vermischt, ausgepreßt und hierauf mit einer Mischung aus 31 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 16 Pfd. Wasser 3 Tage lang unter öfterem Umrühren an einem warmen Ort digerirt; das Ganze

wird nun auf ein leinenes Tuch colirt, der Rückstand mit 2 Pfund Wasser ausgewaschen und gepreßt und dieses so oft wiederholt, bis alle Säure ausgezogen; dann werden sämtliche helle Flüssigkeiten bis zur Syrupconsistenz eingedampft, an einem kühlen Ort der Ruhe überlassen, von dem ausgeschiedenen Gyps durch Coliren getrennt und an einem warmen Ort der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Pharm. slesv.-hols.; Diese giebt im Ganzen dieselbe Vorschrift, nur verordnet sie, den weinsteinsauren Kalk zu trocknen und 16 Theile desselben mit der 5fachen Menge Wasser angerührt mit einer Mischung aus 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 14 Theilen Wasser durch 24stündiges Digeriren zu zerlegen.

Pharm. boruss.; 1 Theil präparirte Austerschalen werden mit 20 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt und mit Weinstein gesättigt, der weinsteinsaure Kalk ausgewaschen, die erhaltenen Flüssigkeiten durch salzsauren Kalk zerlegt und der ausgewaschene Niederschlag mit dem weinsteinsauren Kalk vermengt getrocknet; 16 Theile desselben werden mit 80 Theilen heißem Wasser angerührt und durch 24stündige Digestion mit einer Mischung aus 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 14 Theilen Wasser zerlegt und die Flüssigkeit wie zuvor behandelt.

Pharm. hannov.; 1 Theil Weinstein wird mit 5 Theilen Wasser zum Kochen gebracht und mit reiner Kreide gesättigt; die erhaltenen Flüssigkeiten werden durch salzsauren Kalk zerlegt; die Niederschläge getrocknet, der weinsteinsaure Kalk wird dann ganz, wie von Pharm. boruss. angegeben, behandelt.

Pharm. badens.; 1 Theil reine Kreide wird mit 20 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, mit Weinstein gesättigt und die Flüssigkeit durch salzsauren Kalk zerlegt; beide Niederschläge werden nach dem Auswaschen noch feucht mit 1,9 Theil concentrirte Schwefelsäure (d. h. auf 1 Theil in Arbeit genommener Kreide), welche zuvor mit dem 5fachen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, an einem mäßig warmem Ort mehrere Tage unter öfterem Umrühren in Berührung gesetzt, das Ganze auf ein leinenes Colirtuch gebracht, ausgewaschen und gepreßt, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen, colirt und bis zu 40° Beck eingedampft der Krystallisation überlassen, die gebildeten Krystalle aber in so viel Wasser gelöst, daß die Lösung 20° Beck hat, dann mit durch Salzsäure gereinigter Knochenkohle gekocht, colirt und bis zu 38° Beck eingedampft der Krystallisation überlassen.

Pharm. univ. In einem hinreichend großen verzinneten kupfernen Kessel werden 36 bis 48 Pfund Wasser bis zum Sieden erhitzt und in dasselbe in Portionen von 4 Pfunden ein Gemenge aus 12 Pfunden Weinstein und 4 Pfunden Kreidenpulver unter Umrühren und mit der Vorsicht eingetragen, bis das durch das vorhergehende Einbringen des Gemisches entstehende Aufbrausen aufgehört hat. Ist Alles eingetragen, so wird das milchige Gemische noch einige Stunden unter Umrühren gelinde erhitzt und, im Fall es noch auf Lactinuspapier röthend wirken sollte, mit einer neuen Quantität Kreide, die zuvor mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei angerührt worden ist, neutralisirt. Das Ganze wird dann der Ruhe überlassen, die Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz auf ein leinenes Tuch gebracht und mit heißem Wasser ausgewaschen; die Flüssigkeiten werden in dem Kessel zurückgegossen, bis zum Aufwallen erhitzt und unter Umrühren mit einer Lösung von salzsaurem Kalk so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, dann

der Ruhe überlassen und hell abgegossen; der Niederschlag wird auf einem leinenen Tuch ausgewaschen und mit dem ersten vereinigt in einem bleiernen oder steinernen Gefäß mit der hinreichenden Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, welcher nach und nach mit 7 Pfund concentrirter Schwefelsäure vermischt, nachher noch 2 Tage unter öfterem Umrühren in der gelindesten Wärme digerirt wird; nach 6 bis 8 Tagen Ruhe wird die helle Flüssigkeit abgegossen und der Gyps mit Wasser ausgewaschen, das Waschwasser filtrirt und mit der abgegossenen Flüssigkeit vereinigt in einem bleiernen Gefäß bis zu einem spec. Gew. von 1,210 eingedampft, dann der Ruhe überlassen, von dem abgeschiedenen Gyps getrennt und im Wasserbad bis zu einem spec. Gewicht von 1,384 eingedampft, worauf man die Flüssigkeit an einem kühlen Ort der Krystallisation überläßt; nach 3 bis 4 Tagen wird die Mutterlauge abgegossen und bis auf ein spec. Gewicht von 1,5 eingedampft, von Neuem der Krystallisation überlassen, was nochmals wiederholt wird. Da die erste Krystallisation gewöhnlich ein reines Produkt giebt, so bedarf es keiner weiteren Reinigung; die übrigen Krystallisationen müssen, da sie gefärbt sind, in der geringsten Menge Wasser gelöst und wieder krystallisirt werden.

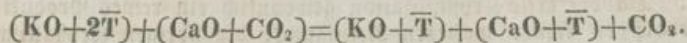
Die Pharm. saxon. gestattet für den medicinischen und pharmaceutischen Gebrauch diejenige Weinsteinensäure, welche in den Fabriken bereitet wird, wo man nach irgend einer der Vorschriften gewöhnlich eine sehr reine Säure bereitet, aber wegen des großen Maßstabes, in welchem sie bereitet wird, Gefäße von Blei verwendet werden müssen und deshalb die Weinsteinensäure leicht bleihaltig sein kann. Man überzeugt sich von der Abwesenheit des Bleis, so wie anderer Verunreinigungen, nach der unten angegebenen Prüfung; findet sich Blei vor, so wird die Säure in Wasser gelöst und so lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet, als noch ein Niederschlag entsteht, dann die Flüssigkeit mit dem gebildeten Schwefelblei gekocht, wodurch zugleich etwa vorhandene farbige Theile entfernt werden, filtrirt und zur Krystallisation befördert. Auf dieselbe Weise wird auch Kupfer entfernt, welches sich in solcher Weinsteinensäure befindet, die in kupfernen oder schlecht verzinnnten kupfernen Kesseln eingedampft worden ist.

Nach Desfossez kann man auch das durch Neutralisation der Kreide mit Weinstein gebildete neutrale weinsteinsaure Kali durch schwefelsauren Kalk in weinsteinsauren Kalk verwandeln, wobei auf folgende Art verfahren wird. Die Lösung des neutralen weinsteinsauren Kali wird nebst dem Waschwasser des weinsteinsauren Kalkes vermischt so lange aufgehoben, bis der durch Sättigen des Weinstein mit Kreide erhaltene weinsteinsaure Kalk durch Schwefelsäure zerlegt und der gebildete schwefelsaure Kalk vollständig ausgewaschen worden ist; dann wird die ganze Menge dieses Gypses mit der bei Seite gestellten Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht und der sich hierbei bildende weinsteinsaure Kalk nach gehöriger Reinigung wie oben angegeben worden ist, durch Schwefelsäure zerlegt.

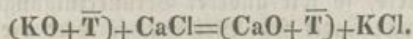
Für technische Zwecke wird auch in manchen Fabriken eine etwas kalthaltige Weinsteinensäure unmittelbar aus dem Weinstein auf die Weise dargestellt, daß man in bleiernen Gefäßen $1\frac{1}{2}$ Theil Weinstein in 1 Th. Salzsäure von 1,24 spec. Gewicht in der Siedhize löst und nachher erkalten läßt, wobei die Hälfte des Kalis als Chlorkalium herauskrystallisirt. Die über den Krystallen stehende Flüssigkeit wird zur Entfernung der freien Salzsäure bis zur Syrupconsistenz eingedampft, und dann mit ihrem

gleichen Volumen Wasser vermischt, wodurch $\frac{1}{3}$ der anderen Hälfte des Kalis als Weinstein abgeschieden wird; nach Absonderung desselben, welcher wieder so bearbeitet werden kann, wird die Flüssigkeit zur schwachen Syrupsconsistenz verdunstet und noch warm mit der Hälfte des in Arbeit genommenen Weinstein's concentrirter Schwefelsäure vermischt, wodurch die noch vorhandene Salzsäure ausgetrieben und nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von Weinstein'säure erhalten wird, die aber noch weiter gereinigt werden muß.

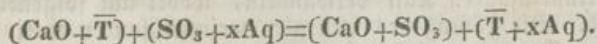
Erklärung. Der Weinstein ist, wie schon oben erwähnt, ein saures Salz, bestehend aus 1 Misch.-Gew. Kali und 2 Misch.-Gew. Weinstein'säure; wird dieses in seinem in Wasser gelösten Zustand mit kohlen-sau-rem Kalk in Berührung gebracht, so wird 1 Misch.-Gew. von diesem zer-
setzt, indem sich unter Entwicklung von Kohlen'säure weinsteinsaures Kali und weinsteinsaurer Kalk bildet, wie folgende Formel darstellt;



Der weinsteinsaurer Kalk ist in Wasser unlöslich und scheidet sich deshalb leicht von dem leicht löslichen weinsteinsauren Kali, welches bei der Be-
rührung mit einem gleichen Mischungsgewicht salzsaurem Kalk (Chlorcalcium) so zerlegt wird, daß das Kali seinen Sauerstoff und die Weinstein-säure an das Calcium abgibt und dafür Chlor aufnimmt d. h. weinsteinsaurer Kalk und Chlorcalcium gebildet wird, was man durch die Formel



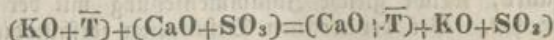
versinnlicht und hieraus hervorgeht, daß bei der Sättigung des Weinstein's mit kohlen-sau-rem Kalk und bei der Zerlegung des gebildeten neutralen weinsteinsauren Kalis durch Chlorcalcium gleiche Quantitäten weinstein-saurer Kalk gewonnen werden müssen. Wird nun der weinsteinsaurer Kalk mit Schwefelsäure und Wasser bei gelinder Temperaturerhöhung in Be-
rührung gebracht, so zieht diese den Kalk an und die Weinstein'säure wird in Freiheit gesetzt, wie durch nachstehende Formel versinnlicht wird.



Es geht hieraus hervor, daß auf 1 Misch.-Gew. = 206 Gew.-Th. Weinstein 1 Misch.-Gewicht oder 51 Gew.-Th. kohlen-saurer Kalk erforder-
lich sind und 1 Misch.-Gew. oder 104 Gew.-Th. weinsteinsaurer Kalk und 1 Misch.-Gew. oder 112 Gew.-Th. weinsteinsaures Kali gebildet werden, daß ferner durch Zerlegung des weinsteinsauren Kalis mit 1 Misch.-Gew. oder 56 Gew.-Th. wasserfreiem Chlorcalcium wiederum 1 Misch.-Gew. oder 104 Gew.-Th. weinsteinsaurer Kalk und 1 Misch.-Gew. oder 83 Gew.-
Th. Chlorcalcium entstehen und daß endlich zur Zerlegung des in beiden Operationen erhaltenen weinsteinsauren Kalles 2 Misch.-Gew. oder 98 Gew.-Th. concentrirter Schwefelsäure (SO_3+HO) erforderlich sind und 2 Misch.-Gew. oder 150 Gew.-Theile Weinstein'säure erhalten werden müssen.

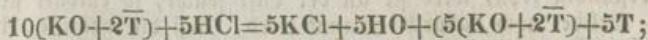
Wird das weinsteinsaurer Kali, wie von Desfosses angegeben,

mit schwefelsaurem Kalk behandelt, so vertauschen die Basen ihre Säuren, indem sich weinsteinsaurer Kalk und schwefelsaures Kali bildet, was durch die Formel



verfinnlicht wird. Hat man zuvor den durch Sättigen des Weinstein mit kohlensaurem Kalk erhaltenen weinsteinsauren Kalk durch Schwefelsäure zerlegt, so ist der dabei gebildete schwefelsaure Kalk gerade hinreichend, die ganze Menge des neutralen weinsteinsauren Kalis zu zerlegen.

Der Proceß der unmittelbaren Gewinnung der Weinsteinensäure aus Weinstein mittels Salzsäure läßt sich auf folgende Weise erklären. Wenn 10 Misch.-Gew. Weinstein mit 5 Misch.-Gew. concentrirter Salzsäure gekocht werden, so werden wegen der Concentration der Säure dem Weinstein 5 Misch.-Gew. Kali entzogen und 5 Misch.-Gew. Chlorkalium und 5 Misch.-Gew. Wasser gebildet, 5 Misch.-Gew. Weinsteinensäure aber in Freiheit gesetzt, welche wegen der Concentration den unzerlegten Weinstein gelöst enthalten; die Formel hierfür wäre



wird hierauf die Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so scheiden sich $\frac{4}{5}$ des Weinstein als solcher ab und es hinterbleibt in der Lösung nur $\frac{1}{5}$ oder im Ganzen nur $\frac{1}{10}$ Kali von dem in Arbeit genommenen Weinstein und es wird eine Weinsteinensäure gewonnen, die auf 10 Misch.-Gew. noch 1 Misch.-Gew. Kali oder saures weinsteinsaures Kali enthält.

Eigenschaften. Die Weinsteinensäure krystallisirt in verschiedenen Formen, doch stellt sie vorzüglich stumpfe oder zugespitzte sechsseitige Säulen mit 2 gegenüberstehenden, sehr breiten und 4 paarweise an einander gegenüberstehenden, sehr schmalen Seitenflächen mit 2 auf den breiten Seiten aufgesetzten Zuspitzungsflächen, mitunter aber auch schwache tafelförmige Krystalle, von denen mehrere an der schmalen Fläche zusammengelagert sind und gleichsam eine gestreifte Tafel bilden, dar; sie ist unvollkommen durchsichtig, und im reinen Zustand luftbeständig und ungefärbt, hat keinen Geruch und einen scharfen, angenehm sauren, der Citronensäure ähnlichen Geschmack, röthet stark Lakmus und löst sich in weniger als ihrem gleichen Gewicht kaltem und in der Hälfte kochendem Wasser auf, aber weniger leicht in Alkohol; die wässrige verdünnte Lösung zerfällt sich beim längerem Aufbewahren unter Schimmelbildung und die weingeistige ändert sich mit der Zeit in Weinsteinweinsäure (weinsaures Methyloxyd) um. Die krystallisirte Weinsäure enthält beinahe 12% Wasser, welches aber kein Krystallwasser ist, sondern die Stelle einer Basis vertritt; wird sie bei $+120^\circ C.$ geschmolzen, so geht sie nach Braconnot und Erdmann in Metaweinsäure über, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Weinsteinensäure hat, aber nicht krystallisirbar ist. Nach Fremy ändert sich die Weinsteinensäure beim Schmelzen bei $+200^\circ C.$, ehe noch Färbung eintritt, in Tartralsäure um, die nicht krystallisirbar, aber zerflüchtig ist und sich in Wasser und Weingeist löst, in der wässrigen Lösung jedoch allmählig wieder in Weinsäure abgeht; bei weiterer Erwärmung bis zur Färbung bildet sich noch eine andere Säure, die Tartralsäure, welche ebenfalls nicht krystallisirbar, aber minder zerflüchtig ist, sich in Wasser und Weingeist löst und in der wässrigen

Lösung erst in Tartrelsäure und dann in Weinsäure übergeht; wird die Tartrelsäure längere Zeit bei einer nicht $+180^{\circ}\text{C}$ übersteigenden Temperatur erhitzt, so erhält man eine neue, unerschmelzbare und in Wasser unlösliche Säure, welche gleiche Zusammensetzung mit der wasserfreien Weinsäure hat. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Weinsäure in Wasser, Essigsäure, brenzliches Del, Kohlenäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und zwei neue brenzliche Säuren, die flüssige und die krystallisirbare brenzliche Weinsäure oder Pyroweinsäure (s. unten) unter Zurücklassung einer großen Menge Kohle. — In ihrer Zusammensetzung lassen sich die Weinsäure und ihre Zerlegungsprodukte ausdrücken:

wasserfreie Weinsäure = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{20}$
 Tartrelsäure " " = $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{20} + 2\text{HO}$
 Tartrelsäure " " = $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{20} + 3\text{HO}$
 krystallisirte " " = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{20} + 4\text{HO}$;
 die empirische Zusammensetzung der wasserfreien Weinsäure ist aber der Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5$ entsprechend.

Prüfung. Die Weinsäure muß farb- und geruchlos, trocken und luftbeständig seyn, wird sie an der Luft feucht, so enthält sie Schwefelsäure, welche noch dadurch erkannt wird, daß die geistige Auflösung der Weinsäure mit salz- oder salpetersaurem Baryt einen Niederschlag giebt, der sich nicht in Salzsäure löst. Beim Erhitzen auf einem Platinblech muß die stark aufgeblähte Kohle sich zwar schwierig, aber vollständig verbrennen lassen; bleibt ein Rückstand, so kann dieser durch die Gegenwart von weinsäurem oder schwefelsäurem Kalk oder von weinsäurem Kali bedingt sein; ist letzteres allein der Fall, so löst sich der Rückstand vollständig in Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, war weinsäurem Kalk vorhanden, so ist dieser bei gehörig starker Erhitzung erst in kohlen-säuren und dann in ägenden Kalk übergeführt worden, braust beim Uebergießen mit Säuren und löst sich gar nicht oder nur wenig in Wasser; war schwefelsäurem Kalk vorhanden, so löst sich die Asche nach längerem Kochen in Wasser und giebt eine Flüssigkeit, die durch salzsauren Baryt und oxalsaures Ammoniak gefällt wird; diese drei Verunreinigungen der Weinsäure geben sich insgesamt dadurch noch kund, daß diese sich nicht vollständig in starkem Alkohol löst. Metallische Beimengungen der Weinsäure geben sich in der wässrigen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser und Blutlaugensalz kund. Eine andere Verunreinigung der Weinsäure kann noch die mit Traubensäure sein, welche sich dadurch kund giebt, daß die wässrige Lösung derselben auf salzsauren oder schwefelsäuren Kalk fallend wirkt, was reine Weinsäure nicht thut.

Anwendung. Die Weinsäure wirkt der krampfhaft gesteigerten Thätigkeit in dem Pfortader- und Leber-system, und besonders der dadurch bedingten übermäßigen und stark gesättigten Gallenbildung entgegen und fördert gelinde die Darm-, Harn- und Hautabsonderung, stört indessen beim längeren Gebrauch das Verdauungsgeschäft und verursacht sogar in größeren Gaben schmerzhaftige Darmaffektion und wässrige Stühle; man giebt sie innerlich in Pulvern, Trochiscen, Morzellen, Auflösungen, Mixturen und Getränken gegen durch zu reichliche Gallenbildung bedingte Gelbsuchten, Gallenfieber, Unterleibsvollblütigkeit, Störungen im Pfortader-system und schmerzhaftige Hämorrhoiden, ferner bei entzündlichen Fiebern, selbst gegen stark erethistische Nerven-fieber bei starker Blutwallerung,

venösen Congestionen und Affectionen des Gallenlebersystems und erethistischen Faulfiebern. Man wendet sie ferner zur Darstellung von Limonaden an; das gewöhnliche Limonadenpulver wird aus 1 Theil Weinstein säure und 8 Theilen Zucker bereitet und eine schäumende Limonade stellt man auf die Weise dar, daß man 42 Gran zerriebenes doppeltkohlensaures Natron, mit 1—2 Loth Zucker vermengt, in eine ein halbes Maß Wasser enthaltende Flasche bringt, dann 75 Gran gröblich zerriebene Weinsäure zusetzt, die Flasche gut mit einem dicht schließenden Kork verschließt, das Ganze gut umschüttelt und zum Gebrauch an einem kühlen Ort aufbewahrt. Reibt man den Zucker zuvor auf Citronen-, Pomeranzen- oder Drangenschalen ab oder versetzt ihn mit einem ätherisch-aromatischen Oele, so kann man der Limonade einen beliebigen Geschmack mittheilen.— Die Weinsäure wird ferner zur Darstellung vieler pharmaceutischen Präparate, in der analytischen Chemie zur Entdeckung der Kalisalze, in der synthetischen Chemie zur Darstellung der Ameisensäuren und in der Zeugdruckerei gebraucht.

Acidum pyrotartaricum, brenzliche Weinsäure.

Pyroweinsäure. Chem. Bezeichn. *pT.*

Bei der trockenen Destillation des Weinsäure bildet sich außer den übrigen Verkohlungsproducten auch eine eigenthümliche Säure, wie Val. Rose zuerst dargethan hat, und Göbel, Gruner, Pelouze, Berzelius und Liebig durch Untersuchung über diesen Gegenstand bestätigt fanden; sie bildet sich auch, aber nur in geringer Menge, neben einer flüssigen Brenzweinsäure, bei der trockenen Destillation der Weinsäure. Im rohen Zustand ist sie officinell als:

Liquor pyrotartaricus, Liquor Tartari empyreumaticus, Spiritus Tartari; Brenzliche Weinsäureflüssigkeit, Weinsäuregeist; Pharm. würt., hass., boruss., slesv.-hols., hannov. et univ.

Darstellung. Man bereitet dieses Präparat nach den angegebenen Pharmacopöen auf die Weise, daß man eine gläserne, steinzeugene oder gußeiserne Retorte zur Hälfte mit trockenem, rohem Weinsäure anfüllt, an den Hals derselben eine tubulirte Vorlage luftdicht ansetzt und den Tubulus derselben mit einer gehörig weiten Gasleitungsröhre versehen, worauf man die Retorte mit ihrem Inhalt der Einwirkung des allmählig verstärkten Feuers eines Windofens so lange aussetzt, bis nichts Flüssiges mehr in die Vorlage übergeht, welche während der Zeit immer gut abgekühlt werden muß. Nach beendigter Operation wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit von dem zugleich mit übergegangenen empyreumatischen Oele durch wiederholte Filtriren durch genäßtes Fließpapier befreit, und entweder nun unter obigen Namen oder, nach Vorschrift der Pharm. würt. und hass., nochmals rectificirt als *Spiritus Tartari rectificatus* aufbewahrt. Der Rückstand in der Retorte, bekannt unter dem Namen Weinsäurekohle, *Carbo Tartari*, besteht aus kohlen-saurem Kali und höchst fein zertheilter Kohle und kann entweder durch Ausziehen mit Wasser auf reines kohlen-saures Kali oder durch starkes Glühen in gußeisernen Retorten auf Kalium benutzt werden.

Eigenschaften. Die brenzliche Weinsäureflüssigkeit hat eine gelbbraune Farbe, welche durch Rectifikation heller wird, besitzt einen brenzlichen Geruch und Geschmack und hinterläßt beim vorsichtigen Verdampfen krystallinische Blättchen, welche sich bei stärkerer Erhitzung vollständig verflüchtigen; sie unterscheidet sich hierdurch hinreichend vom Holzessig,

welcher mitunter statt ihrer in den Offizinen gefunden wird. Dampft man sie im Wasserbad bis zur Krystallisation ab, zerstört das in der Mutterlauge enthaltene brenzliche Del durch etwas rauchende Salpetersäure und reinigt die erhaltene Krystallmasse durch neue Krystallisationen, so stellt die reine feste Brenzweinsteinsäure weiße, krystallinische, aus schiefen rhombischen Säulen bestehende Krystallmassen dar, welche sauer, der Bernsteinsäure ähnlich, schmecken, bei $+ 107$ bis 110°C . schmelzen, bei $+ 140$ bis 150° sieden und sich verflüchtigen, an der trockenen Destillation etwas Kohle hinterlassen und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. — Die feste Pyroweinsäure ist der Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3$, die flüssige Pyroweinsäure der Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3$ entsprechend zusammengesetzt; beide enthalten im Hydratzustand noch 1 Misch.-Gew. Wasser.

Anwendung. Die brenzliche Weinsteinflüssigkeit dient vorzüglich zur Bereitung der *Mixtura pyrotartarica s. simplex*, *Mixtura de Tribus s. Diatrion*, *Spiritus de Tribus s. Diatrion*, brenzlich weinsteinsäure Mixtur, weiße Mixtur, welche nach der Pharm. Hass., boruss. slev-hols., hannov. saxon. durch vorsichtiges Vermischen eines Gemenges von 12 Theilen zusammengesetztem Angelikaspiritus und 4 Theilen brenzlicher Weinsteinflüssigkeit mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure, nach der Pharm. würt. aber durch Vermischen von 5 Theilen campherhaltigen Theriakgeist, 3 Theilen Weisteingeist und 1 Theil Vitriolspiritus bereitet und vorzüglich als Volksmittel zum Schwitzen benutzt wird. Als *Mixtura simplex* wird von der letzteren Pharmacopöe noch ein Präparat aufgeführt, welches auf die Weise bereitet wird, daß 12 Theile Weisteingeist und 3 Theile Vitriolspiritus mit einander defillirt und dem Destillat 20 Theile campherhaltiger Theriakgeist zugesetzt werden und als *Mixtura simplex Ludovici* ein Gemische von 5 Unzen *Tinctura bezoardica Ludovici*, 4 Unzen Weisteingeist und 1 Unze Vitriolspiritus, in welchem 2 Skrupel Campher gelöst werden.

Acidum uvicum, *Acidum paratartaricum s. racimosum*, Traubensäure, Paraweinsteinsäure, Vogesen Säure: Chem. Bezeichnung *Uv*.

Diese Säure, welche von Kestner in Thann entdeckt, von John als eigenthümlich erkannt und von Gay-Lussac und Berzelius genauer untersucht wurde, ist in so fern für den Pharmaceuten von Interesse, als sie ein Bestandtheil mancher Weinsteinsorten ist und bei der Bereitung der Weinsteinsäure aus denselben auf die Weise gewonnen werden kann, daß man die durch Zersezung des weinsteinsäuren Kalkes durch Schwefelsäure erhaltene und eingedampfte Flüssigkeit der Winterfalte aussetzt, wo die Traubensäure lange vor der Weinsteinsäure in krystallinischen Krusten sich ausscheidet, die durch Umkrystallisation gereinigt werden. Auf die Mutterlauge mancher Weinsteinsäurelösungen gibt bei starker Abkühlung Traubensäure. Sie bildet wasserklare, schiefe rhombische Prismen, welche an trockner Luft verwittern, stark sauer schmecken und sich in $5\frac{1}{4}$ Theilen, nach Fr. Döbereiner in 7 Theilen kaltem Wasser lösen; in erhöhter Temperatur gibt die Traubensäure dieselben Producte wie die Weinsteinsäure, ist wie diese im krystallisirten Zustand zusammengesetzt, aber im ungebundenen Zustand noch 1 Misch.-Gew. Wasser enthält und unterscheidet sich von dieser dadurch, daß sie Kalksalze fällt.

Acidum tannicum.

Chemische Bezeichnung $\overline{\text{Q}}$.

Acidum tannicum s. quercitannicum s. scytodephicum s. tanninum, Principium scytodephicum; Gerbsäure, Eichengerbsäure, Eichengerbstoff, Tannin, Gerbstoff im Besonderen, Eisenschwarzblaufällender Gerbstoff. Pharm. badens. et univ.

Allgemeines. Unter dem Namen zusammenziehendes Pflanzenprincip, Principium adstringens, vereinigte man sonst eine Gruppe von Pflanzenkörpern, welche im Allgemeinen die Eigenschaften haben, sauer zu reagiren, mit thierischem Leim Leder zu bilden und Eisenorydsalze dunkel zu fällen; später unterschied man sie genauer dadurch, daß man sie nach der Farbe des in Eisenorydsalzen bewirkenden Niederschlages eisenblaufällenden, eisengrünfällenden und eisengraufällenden Gerbstoff nannte und in neuester Zeit ermittelte man, daß sie eigenthümliche Säuren seien, die durch mancherlei Agentien in ähnliche Körper übergeführt werden. Der Gerbstoff wurde zuerst von Deyeur 1793 und genauer von Seguin 1797 erkannt, von Proust, Davy und Trommsdorf untersucht und von Berzelius rein dargestellt. Besonders aber wurden genau die Verhältnisse der wirklichen Gerbsäure und der Gallussäure von Pelouze, Liebig und Robiquet ermittelt und nachgewiesen, daß letztere Säure nicht, wie man früher glaubte, in den Pflanzenstoffen präexistire, sondern durch die Einwirkung von Sauerstoff auf Gerbsäure gebildet werde. Erst mit den gemachten Entdeckungen wurde es möglich, diese Stoffe, von denen mehrere unten angeführte für den pharmaceutischen Chemiker von Wichtigkeit sind, da sie nicht allein Bestandtheile vieler officineller Pflanzenkörper ausmachen, sondern auch rein in neuerer Zeit als Arzneimittel benutzt werden, rein darzustellen.

Darstellung der Gerbsäure. Unter den vielen hiezu angegebenen Methoden liefert nur die von Pelouze bekannt gemachte ein reines Präparat. Man füllt einen langen, unten mit etwas Baumwolle versehenen und oben durch eine aufgeschliffene Glasplatte verschließbaren Trichter mit feinem Galläpfelpulver, welches schwach zusammengedrückt wird, und übergießt dann das Pulver mit rohem wasserhaltigem Aether so weit, daß dieses ganz davon durchdrungen wird und eine Schicht Aether auf der Oberfläche bleibt. Der so vorgerichtete Trichter wird luftdicht auf eine doppelhalbige Flasche gesetzt, die andere Oeffnung durch einen Kork geschlossen und der ganze Apparat gegen 24 Stunden der Ruhe überlassen. In der Zwischenzeit nimmt das im Aether enthaltene Wasser den Gerbstoff, welcher darin sehr löslich ist und sich sogar desselben mit einer gewissen Begierde bemächtigt, auf, während die übrigen in Wasser löslichen Stoffe der Galläpfel wegen Mangel an Lösungsmittel in denselben zurückbleiben, und der Aether nur eine sehr geringe Menge von Gerbsäure und Gallussäure aufnimmt. Nach gehöriger Maceration an einem kühlen Orte wird der Kork der Flasche geöffnet, damit die in derselben enthaltenen Aetherdämpfe und atmosphärische Dämpfe entweichen können und die in dem Trichter befindliche Flüssigkeit allmählig abfließen kann. Diese bildet in der Flasche zwei verschiedene Schichten, nämlich eine schwere syrupartige und gelbliche Flüssigkeit, welche die gesättigte Lösung der Gerbsäure in Wasser ist, und eine leichte, grünlich gefärbte Flüssigkeit,

welche außer wenig Gerbsäure und Gallussäure die in Aether löslichen Stoffe der Galläpfel enthält. Man gießt so lange frischen wasserhaltigen Aether auf das Galläpfelpulver, als noch zwei unterscheidbare Flüssigkeiten aus dem Trichter abfließen, trennt dann die schwereren Flüssigkeiten von den leichteren mittels eines Stiehhebers, schüttelt die vereinigte wässrige Flüssigkeit 2- bis 3mal mit Aether und dampft sie dann im Wasserbad ein, wo die Gerbsäure mit etwas Aether verbunden als eine äußerst poröse, schwammartige, gelblich gefärbte und aufgelöste Masse zurückbleibt. Zur Entfernung des Aethers wird sie in Wasser gelöst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure zum zweitenmale eingedampft. Der Aether kann aus den leichteren Waschflüssigkeiten durch Destillation wieder gewonnen werden, weshalb diese Methode nicht kostspielig ist. Hat man keinen rohen Aether, so schüttelt man den zur Extraktion der Galläpfel dienenden reinen Aether anhaltend mit Wasser, bis er sich damit gesättigt hat. Auch kann das Galläpfelpulver vor dem Aufgießen des Aether mit Wasserdämpfen in Berührung gebracht werden; dieses Befeuhten mit Wasser liefert aber nachher eine sehr gefärbte Gerbsäure.

Eigenschaften. Die Gerbsäure stellt eine farblose oder schwachgelbliche, nicht krystallinische, dem eingetrockneten Gummi ähnliche Masse dar, ist leicht zerreiblich, an trockner Luft beständig, an feuchter Luft aber dunkler werdend, hat keinen Geruch und einen rein zusammenziehenden, nicht bitteren Geschmack und löst sich rein und leicht in Wasser, in wässrigem und absoluten Alkohol und etwas in Aether. Die wässrige Lösung röthet die blauen Pflanzenfarben, zerlegt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und wird durch viele alkalische Salze, Chlorkalium und Chlornatrium, alkalische Erden, Erzmetalloxyde, Pflanzenalkalien und Säuren niedergeschlagen; in verschlossenen Gefäßen erhält sie sich unzerlegt, an der Luft aber und besonders in erhöhter Temperatur wird die aufgelöste Gerbsäure unter Aufnahme von Sauerstoffgas und Entwicklung von Kohlensäuregas in Gallussäure und Ellagsäure verwandelt; in der trockenen Destillation bei +210 bis 215°C. verwandelt sich die Gerbsäure in Pyrogallussäure und Kohlensäure und bei 250° in Melangallussäure, Wasser und Kohlensäure. — Die Gerbsäure ist nach den Untersuchungen von Berzelius und Pelouze der Formel $C_{18}H_8O_{12}$ entsprechend zusammengesetzt, womit auch eine frühere Untersuchung Liebig's stimmt, der aber nach späteren Beobachtungen die Ansicht aufstellt, daß sie eine dreibasische Säure und dann der Formel $C_{18}H_8O + 3HO$ entsprechend zusammengesetzt sei, wo man sie dann auch als Gallussäure = $C_{14}H_2O_6 +$ Essigsäure = $C_4H_2O_3$ betrachten könnte.

Anwendung. Die Gerbsäure ist in der neuesten Zeit als ein adstringirendes und tonisches Mittel gegen Gebärmutterfluß, weißen Fluß und Diarrhöe angewendet worden; man hat dann darauf zu sehen, daß sie nicht schwarzbraun ist, keine krystallinischen und überhaupt keine einzelnen Theile enthält, welche in ihrer wässrigen Lösung nicht durch Leimlösung gefällt werden. Im rohen d. h. noch mit anderen Pflanzenstoffen verbundenen Zustand dient sie als Leberbildendes Mittel in der Gerberei und zur Darstellung der gewöhnlichen Dinte, Atramentum, welche ein flüssiges Gemenge von gerbsaurem und gallussaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Eisenoxyd, Eisenoxydgummi und Gummiwasser ist und am besten nach Lewis auf folgende Weise bereitet wird. 9 Theile gröblich gepulverte gute Galläpfel und 3 Theile klein geraspeltes Blauholz werden mit 110 Theilen Regen- oder Schneewasser beinahe zur Hälfte eingekocht und der

Abfud, welcher nun außer andern extraktiven Theilen aus den Galläpfeln hauptsächlich Gerbsäure und Gallussäure und aus dem Blauholz Hämatin enthält, durchgegossen und der Abkühlung überlassen; dann werden 3 Theile reiner, säurefreier Eisenvitriol und 3 bis 4 Theile gepulvertes arabisches Gummi in der kleinsten Menge Wasser gelöst zu dem Auszug gesetzt, wobei sich die Gerbsäure und Gallussäure mit dem Eisenorydul des Eisenvitriols zu gerbsaurem und gallussaurem Eisenorydul, die aber sehr schnell durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases in Drydsalze übergehen, und das Hämatin mit einem andern Theil Eisenorydul verbinden; das gallussaure und gerbsaure Eisenoryd ist schwarzblau und wird durch das Hämatin-Eisen noch intensiver, während das Gummi die Suspension dieser unlöslichen Verbindungen bedingt; die noch mit etwas Eisenorydul verbundene Schwefelsäure verbindet sich theilweis mit Gerbsäure, theils als saures schwefelsaures Eisenoryd mit dem Gummi und wird dadurch so gebunden, daß sie nicht auf die Farbe der Dinte zerstörend wirkt. Bei der Bereitung der Dinte ist besonders darauf zu sehen, daß der Eisenvitriol möglichst frei von Dryd sei und es ist gut, ihn vor der Verwendung durch Umkrystallisiren davon zu reinigen, denn obgleich es in dem Dintebereitungsproceß auf Bildung von gallussaurem und gerbsaurem Eisenoryd ankommt, so hat man doch gefunden, daß ein oxydhaltiger Eisenvitriol und noch mehr schwefelsaures Eisenoryd zur Bereitung einer guten Dinte untauglich sind, diese vielmehr dadurch leicht auf dem Papiere bleicht und gelb wird und daß das durch Einwirkung von Sauerstoff auf gerbsaures und gallussaures Eisenorydul gebildete Drydsalz ein viel intensiveres Blau gibt, eine Erscheinung, die sich auch bei der Bereitung des Berlinerblaus darstellt. Vorschriften zur Bereitung von Dinte sind noch angegeben worden von Balzl, dem zu Folge $\frac{1}{2}$ Pfund Galläpfelpulver mit 5 Maasß Wasser so lange gekocht werden soll, bis der erzeugte Schaum auf der Oberfläche verschwunden und die Abkochung ziemlich klar geworden ist, wozu ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunden hinreichen; nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit vorsichtig von dem Bodensatz ab und setzt nun zu derselben $\frac{2}{3}$ Eisenvitriol von den in Arbeit genommenen Galläpfeln hinzu, welcher sich ziemlich rasch auflöst und in gerbsaures und gallussaures Eisen verwandelt wird; ersteres setzt sich bald ab, während letzteres in der Flüssigkeit suspendirt bleibt; einen Zusatz von Gummi fand er unnöthig, da das Galläpfeldekot an und für sich schleimig genug sei, während einer bloßen Infusion von Galläpfeln ein Zusatz von Gummi und Essig gegeben werden müsse. Ferner von Westrumb, dem zu Folge man 16 Loth gestoßene Galläpfel und 8 Loth Campecheholz mit 12 Pfund Wasser bis zur Hälfte einkochen und in der durch eine Haarsieb gegossenen Abkochung 10 Loth Eisenvitriol, 6 Loth arabisches Gummi und 2 Loth Zucker lösen soll. Ferner von Ayequin, welcher 8 Loth Mangosamenpulver und eben so viel Campecheholz mit 3 Pfund Wasser bei $+50^{\circ}\text{C}$. digeriren, den Auszug durch Leinwand seihen, den Rückstand ausdrücken und in der abgeseihten Flüssigkeit 3 Loth Eisenvitriol und eben so viel arabisches Gummi lösen läßt. Endlich von Wolf, welcher 16 Loth getrocknete und gepulverte Rinde von jungen Eichenbäumen (die rissige Rinde älterer Bäume ist nicht so tauglich) mit 64 Loth Regenwasser bis zur Hälfte einkochen und in der durchgeseihten Abkochung erst 4 Loth arabisches Gummi, dann 6 Loth Eisenvitriol, $\frac{1}{2}$ Loth Kupfervitriol und $\frac{1}{2}$ Loth Salmiac lösen läßt.

Eine gute Dinte muß eine tief dunkelblaue Farbe haben und darf

sich weder verwischen oder auslöschen lassen, noch mit der Zeit verändern oder gelblich werden; sie muß ferner bald trocknen, sich auf dem Papier festsetzen und nicht zu tief in dasselbe eindringen und darf nicht zu leicht beim Aufbewahren schimmelig werden, was man dadurch verhindern kann, daß man in die zur Aufbewahrung derselben dienenden Flaschen einige ganze Gewürznelken wirft. Die Dinte mag übrigens sonst ganz fehlerfrei sein, so widersteht sie aber nicht der Einwirkung von Chlor und vielen Säuren, welche auch wohl betrügerischer Weise angewendet werden, um Dokumente zu verfälschen. Durch diese Agentien werden die getrockneten und farbigen Bestandtheile der Dinte entweder gänzlich zerstört oder zum Theil gelöst, aber ohne weitere Behandlung nicht gänzlich von dem Papier entfernt, indem das Eisenoryd gleichsam chemisch von dem Faserstoff des Papiers angezogen wird; bringt man auf Papier, dem die Schriftzeichen der Dinte durch Chlor oder Säuren entzogen, die Eisentheile aber nicht vollkommen entfernt worden sind, erst etwas verdünnte Säure und dann Gallusauszug, so treten sene mehr oder minder deutlich wieder hervor, was aber nicht der Fall ist, wenn das Eisen durch Behandlung des Papiers mit Säure und nachheriges Waschen mit Wasser entfernt worden ist. Um nun der Vernichtung der Schrift vorzubeugen, sind viele Vorschriften z. B. von Lewis, Braconnot, Wessstrumb, Basse, Wetterstedt u. A. zur Darstellung sog. unauslöschbaren Dinten gegeben worden, die jedoch nicht ganz dem Zweck entsprechen; die beste Vorschrift, der zu Folge eine Einwirkung der Luft, dem kochenden Wasser, Chlor, der concentrirten Salpetersäure, der verdünnten Schwefelsäure, der Kleesäure und dem Kali widerstehende Dinte erhalten wird, scheint die von Dumoulin zu sein; man löst 2 Loth kohlen-saures Natron in 10 Pfund kochendem Wasser auf, setzt 8 Loth Harz und 8 Pfund geschnittenes Wachs hinzu und rührt um, bis Alles gelöst ist; 60 Loth dieser seifenartigen Masse löst man in 30 Pfund kochendem desillirtem Wasser und fügt 2 Pfund Gummilack, 3 Loth Hausenblasen und 2 Loth Kochsalz hinzu; der Gummilack löst sich leicht in dieser Flüssigkeit, dem nöthigen Falles einige Drachmen kohlen-saures Natron zugesetzt werden. Man reibt dann 1 Pfund Weinrebenschwarz, 6 Loth Wollen- oder Leimkohle und 3 Loth Zuckerkohle mit ein wenig Indig höchst fein zusammen und rührt dieses Gemenge in die Flüssigkeit, welche, wenn sie hinreichend gesättigt ist, abgegossen wird.

Acidum gallicum s. Gallarum, Sal essentielle Gallarum
Gallus-säure, Galläpfel-säure, Pharm. univ. Chem. Bezeich. **G.**

Allgemeines. Diese zuerst von Scheele beobachtete Säure ist nach neueren Untersuchungen kein präexistirender Pflanzenkörper, wie dieser Chemiker und seine Nachfolger annahmen, sondern nach Pelouze ein Product der Einwirkung des Sauerstoffes auf Gerbesäure; es läßt sich jedoch auch dieses noch nicht mit Gewißheit behaupten, da viele Erfahrungen und besonders die neuesten Untersuchungen Robiquet's so wie auch einige Erfahrungen Liebig's dieses mehr als in Zweifel stellen; auch soll sie in den Mangosamen fertig gebildet vorkommen. Man erhält die Gallus-säure am reichlichsten durch die allmähliche Zersetzung (?) der Gerbesäure an der Luft; nach Scheele läßt man mit Wasser befeuchtetes Galläpfelpulver einen Monat lang bei + 20 bis 25°C. stehen und ersetzt in der Zwischenzeit das verdunstende Wasser; die Masse quillt auf und schimmelt; sie wird ausgepreßt, mit Wasser ausgekocht, wieder gepreßt und die heiße Flüssigkeit

filtrirt; die beim Erkalten sich auscheidenden Krystalle werden durch Lösen im Wasser und Behandeln mit thierischer Kohle gereinigt. Oder eine Auflösung von Gerbsäure (auch ein concentrirter wässeriger Auszug der Galläpfel, in der Realschen Presse erhalten) wird in der Kälte mit Schwefelsäure gefällt, der erhaltene Brei mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, feucht ausgepreßt, in diesem Zustand in eine kochende Mischung aus 1 Theil Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser getragen, so lange sich noch etwas darin löst, dann das Ganze noch einige Minuten gekocht, der ruhigen Abkühlung überlassen, die dabei krystallisirende Gallussäure durch wiederholtes Umkrystallisiren von der anhängenden Schwefelsäure befreit, hierauf in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizucker niedergeschlagen, der ausgewaschene Niederschlag in kochendem Wasser vertheilt und durch die Mischung ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, wobei das gebildete Schwefelblei auf die zuvor schwarz gefärbte Gallussäure entfärbend wirkt und diese aus der filtrirten und erkaltenden Flüssigkeit in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Bei dem freiwilligen Uebergang der Gerbsäure in Gallussäure krystallisirt diese in großen, dicken zusammengehäuften Nadeln; sie ist weiß oder gewöhnlich schwach gelblich, krystallisirt mit $9\frac{1}{4}\%$ Wasser, welches sie bei $+100^{\circ}\text{C}$. verliert, hat keinen Geruch und einen säuerlichen zusammenziehenden Geschmack und löst sich erst in 100 Theilen kaltem und in 3 Theilen siedendem Wasser, auch leicht in Alkohol, aber schwierig in Aether; die Gallussäure ist nach Pelouze und Liebig im wasserfreien Zustand der Formel $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4$ entsprechend zusammengesetzt und nach Otto eine zweibasische Säure; ihre Bildung aus Gerbsäure = $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{12}$ läßt sich durch Aufnahme von 8 Aequiv. Sauerstoff erklären, indem 2 $(\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{HO})$, 4 CO_2 und 2 HO entstehen; die wässerige Lösung wirkt nicht auf Leimlösung fälegend und bleibt bei Abschluß der Luft unverändert, verwandelt sich aber bei Zutritt von Sauerstoffgas unter Schimmelbildung und Entwicklung von Kohlensäure in Ellagsäure, Acidum ellagicum, welche ein schwach gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver darstellt und zu Essigsäure = $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ betrachtet werden könnte. Bei Behandlung der Gallussäure mit Schwefelsäure in einer $+140^{\circ}\text{C}$. nicht übersteigenden Temperatur bildet sich eine andere Säure, Paraellagsäure, Acidum paraellagicum, welche bei Verdünnung mit Wasser in glänzenden, rothbraunen, fast scharlachrothen Krystallen sich abscheidet, und ist im wasserfreien Zustand nach Pelouze wie die wasserfreie Ellagsäure nämlich der Formel $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4$ entsprechend zusammengesetzt; beide Säuren sind im ungebundenen Zustand $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4 + \text{HO}$. — Bei $+210^{\circ}$ in verschlossenen Gefäßen erhitzt, verwandelt sich die Gallussäure, wie die Gerbsäure, in Kohlensäure und Brenzgallussäure oder Pyrogallussäure, welche die eigentliche Scheele'sche Gallussäure ist, und bei $+250^{\circ}\text{C}$. in Kohlensäure, Wasser und eine andere Säure, die Melangallussäure. Die Brenzgallussäure, Acidum pyrogallicum, bildet weiße, glänzende Krystallblättchen, welche kühlend und bitter schmecken, sich in $2\frac{1}{4}$ Theil kaltem Wasser und in Alkohol und Aether lösen, bei $+150^{\circ}$ schmelzen, bei 210° kochen und sich in wenig stehenden farblosen Dämpfen verflüchtigen; sie verwandelt sich, rasch auf $+250^{\circ}$ erhitzt, in Wasser und Melangallussäure oder Metagallussäure, Acidum melangallicum s. metagallicum, welche der Kohle ähnlich schwarz, geruch- und geschmacklos und sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, aber leicht in den fixen Alkalien löst, und in noch höherer Temperatur in Essigsäure

und empyreumatische Stoffe zerfällt. — Die wasserfreie Pyrogallussäure ist nach Pelouze der Formel $C_6H_3O_3$ und die wasserfreie Melangallussäure der Formel $C_6H_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt; es ist jedoch noch unentschieden, ob erstere nicht vielmehr der Formel $C_6H_4O_4$ entsprechend zusammengesetzt und für letztere die rationelle Formel $C_{12}H_3O_3 + HO$ sei.

Die Gallussäure, besonders aber die Pyrogallussäure ist in der neueren Zeit gegen intermittirende Fieber angewendet worden.

Acidum tanningicum s. catechucicum; Tanningensäure, Catechusäure, Catmhin. Pharm. univ. Chem. Bezeichnung Ct.

Darstellung. Diese von Büchner in dem in kaltem Wasser unlöslichen Theil des Catechu (s. Bd. 1) aufgefundenen Säure wird auf die Weise rein dargestellt, daß man das mit kaltem Wasser extrahirte Catechu mit heißem Wasser oder warmen Weingeist behandelt, den stets gefärbten Auszug nach dem Filtriren kochend heiß so lange mit einer Bleizuckerlösung vermischt, bis die Flüssigkeit fast wasserhell erscheint, dann durch Zusatz von schwefelsaurem Natron das überschüssige Blei abscheidet und nach Absonderung des schwefelsauren Bleis die Flüssigkeit entweder erkalten läßt, wo nach mehreren Stunden die Catechusäure krystallisirt oder besser sogleich durch basisches essigsaures Blei diese Säure vollständig fällt und den ausgewaschenen Niederschlag nach der Vertheilung in kochendem Wasser mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wobei die Lösung der abgeschiedenen Säuren durch das gebildete Schwefelblei vollständig entfärbt wird und die Säure nach dem Filtriren durch — mittels Salzsäure von Kalk, Eisen oder irgend einer anderen Base, welche die Säure beim Zutritt der Luft färben würde, befreites — Filtrirpapier und Erkalten krystallisirt.

Eigenschaften. Die Catechusäure stellt ein äußerst feines, aus kleinen seidenglänzenden Nadeln bestehendes weißes Pulver dar, welches sich erst in 16000 Theilen kaltem, aber sehr leicht in heißem Wasser, in 2 Thl. heißem und 6 Thl. kaltem Alkohol und in 7 — 8 Thl. kochendem und 120 Theilen kaltem Aether löst und sehr leicht bei gelinder Erwärmung schmilzt und bei höherer Temperatur leicht braun gefärbt und zerlegt wird; die heiße wässertige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei, reagirt schwach sauer und färbt Eisenorydsalze intensiv grün. Durch Behandlung der Catechusäure, unter gleichzeitigem Zutritt der Luft, mit reinen Alkalien wird sie schwarz gelöst und in Japonsäure, verwandelt, und unter gleichen Umständen durch kohlensaure Alkalien rasch gelöst und in Rubinsäure verwandelt; erstere ist schwarz und löst sich, wenn sie noch feucht ist, ziemlich in heißem Wasser, aber nicht in Weingeist, letztere ist im reinen Zustand noch unbekannt, da sie bei der Zerlegung ihrer Alkalisalze in Japonsäure verwandelt wird. — Das Catechin ist nach Swanberg der Formel $C_{12}H_6O_6$ die Japonsäure der Formel $C_{12}H_4O_6$ als Hydrat $+ HO$ und die Rubinsäure im Silbersalz der Formel $C_{12}H_6O_6$ entsprechend zusammengesetzt — Die Catechusäure ist als Bestandtheil des officinellen Catechu für den Pharmaceuten von Interesse und verdient medicinisch untersucht zu werden.

Anhang zur Gerbsäure. Viele officinelle Pflanzenstoffe enthalten mit der Gerbsäure verwandte Substanzen, indem sie nicht allein einen zusammenziehenden Geschmack, sondern auch die Eigenschaft besitzen, sich

mit der thierischen Haut zu verbinden und Leimlösung in dicken Flocken zu fällen, unterscheiden sich aber von der wirklichen Gerbsäure durch die größere Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Mineralsäuren und dadurch, daß sie Eisenoxydsalze nicht violett-schwarz, sondern tief dunkelgrün oder grau färben, weshalb man diese Substanz als eisengrünfärbenden und eisengraufärbenden Gerbestoff bezeichnet hat. Eisengrünfärbender Gerbestoff findet sich in dem wässrigen Auszug von *Salvia*, *Veronica*, *Succissa pratensis*, *Asperula odorata*, *Alchemilla*, *Pulmonaria*, *Symphitum officinale*, *Anagallis*, *Vinca minor*, *Cortices Chinae verae*, *Kino*, *Fabae Coffeae*, *Ulmus campestris*, *Sanicula europaea*, *Drosera rotundifolia*, *Rumex*, *Aesculus Hippocastanum*, *Vaccinium Vitis idaea*, *Cinnamomum*, *Radices Rhei*, *Rhododendron*, *Ledum palustre*, *Pyrola*, *Cortex Alcornoque*, *Agrimonia Eupatoria*, *Spiraea Aruncus* und *Ulmaria*, *Pyrus Malus* (*Cortex*), *Tormentilla*, *Flores Tiliae*, *Flores Delphinii* *Consolidae*, *Aconitum*, *Pulsatilla* und vieler Labiataen, wie *Ocimum*, *Prunella*, *Melissa*, *Thymus*, *Scutellaria*, *Ajuga*, *Tenarium*, *Origanum*; *Hyssopus*, *Mentha*, *Lamium*, *Glechoma*, *Stachys*, *Ballota*, *Betonica*, *Marrubium* u. s. w., ferner *Euphrasia*, *Barbarea*, *Sisymbrium*, *Geranium robertianum*, *Althaea officinalis*, *Cortex adstringens brasiliensis*, *Catechu* (s. oben), *Ononis*, *Genista*, *Colutea*; ferner *Hypericum perforatum*, *Serratula tectoria*, *Eupatorium cannabinum*, *Tussilago*, *Tanacetum*, *Artemisia*, *Erigeron*, *Conyza squarrosa*, *Inula*, *Solidago Virgaurea*, *Arnica*, *Achillea*, *Hieracium*, *Lactuca*, *Lapsana*, *Betula alba*, *Populus* etc. und mehrerer Farrenkräuter, wie *Polypodium*, *Aspidium* und *Adiantum*, und Eisengraufärbender Gerbestoff in *Verbena officinalis*, *Ratanhia*, *Artemisia vulgaris* und *Absinthium*, *Bellis*, *Matricaria*, *Calendula*, *Urtica divica*, während Eisenviolett-schwarzfärbender Gerbestoff in nachstehenden officinellen Pflanzen vorkommt: *Iris Pseud-Acorus*, *Sanguisorba officinalis*, *Vitis vinifera* (Traubenferne), *Rhus*, *Polygonum Bistorta*, *Arbutus Uva Ursi*, *Saxifraga crassifolia*, *Spiraea Filipendula*, *Lythrum Salicaria*, *Punica Granatum*, *Geum*, *Potentilla*, *Fragaria*, *Rosa*, *Thea*, *Nymphaea*, *Paeonia*, *Geranium sanguineum*, *Ervum Lens*, *Cynomorium coccineum*, *Alnus glutinosa*, *Quercus* und *Poterium Sanguisorba* und in den Myrobatalanen.

Ob jedoch alle die Pflanzenstoffe, die auf die angegebene Weise reagieren, wirklichen Gerbestoff enthalten, ist noch durch weitere Versuche zu ermitteln, so wie auch die Natur des sogenannten künstlichen Gerbestoffs, welcher sich zuweilen bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salpetersäure auf organische Substanzen bildet und die Eigenschaft hat, Leimlösung zu fällen, noch bei weitem nicht gehörig erforscht ist. Man erhält diesen Körper auf die Weise, daß man die Pflanzensubstanz mit Schwefelsäure so lange macerirt, bis keine schwefelige Säure mehr entwickelt wird, den Rückstand durch Wasser von Schwefelsäure befreit und dann mit Alkohol auszieht, wo beim Verdampfen eine schwarzbraune, in Wasser und Alkohol lösliche Masse zurückbleibt, deren Lösung die des Leims fällt und die mehrerer Metallsalze braun niederschlägt.

Acida pinguia.

Fettsäuren, fette Säuren.

Vorbemerkung. Alle diejenigen Körper, welche im Allgemeinen Talge, fette oder Fett-Öle genannt werden, sie mögen aus dem Pflanzen- oder Thierreich abstammen, haben die Eigenschaft, beim Zusammenbringen mit Alkalien, zuweilen auch mit alkalischen Erden und einigen Metalloryden, sog. Seifen oder Pflaster zu bilden. Diese neuen Producte sind keine Verbindungen der Basen mit dem Fette unmittelbar, sondern mit gewissen Säuren, von denen man früher annahm, daß sie bei dem Seifen- oder Pflasterbildungsproceß erst unter Abscheidung eines eigenthümlichen süßen, von Scheele entdeckten Stoffes, des Scheele'schen Süßes, Delzuckers, oder Glycerins, Principium dulce Oleorum, gebildet würden, durch spätere Untersuchungen es fast gewiß worden ist, daß sie in den Fetten fertig gebildet und hier mit diesem Glycerin Gemisch verbunden seien. Durch die Untersuchungen Chevreul's wurde ferner dargethan, daß die Fette an und für sich keine einfache Verbindungen seien, sondern dieselben, wenigstens die meisten, aus drei solchen Verbindungen, von Fettsäure mit Glycerin, bestehen, die nach der Art ihrer Beschaffenheit mit Stearin (von *στέαρ*, Talg), Margarin (von *μαργαρίν*, die Perle d. h. wegen dem perlglänzenden Aussehen) und Elain (von *ελαίν*, Del) bezeichnet worden und von denen Jedes bei der Verseifung oder Pflasterbildung in eine eigenthümliche Säure nämlich Stearinsäure, Margarinsäure und Elainsäure und Glycerin zerfällt. Einige andere Fette geben noch eigenthümliche Säuren, von denen unten in einem Anhang gehandelt werden soll.

Acidum stearicum, Stearinsäure, Talgsäure, Chem.

Bezeichnung St.

Allgemeines. Diese im Jahr 1811 von Chevreul entdeckte Säure macht mit Glycerin verbunden als Stearin den Hauptbestandtheil der sog. Talge aus, findet sich aber auch in den gewöhnlichen Fetten und selbst in geringer Menge in den dünnflüssigsten fetten Ölen. Man stellt sie aus der gewöhnlichen Talgseife auf die Weise dar, daß man dieselbe in der hinreichenden Menge heißem Wasser löst, die noch heiße Lösung durch hinreichende Menge Salzsäure zerlegt, den abgeschiedenen fettigen Körper zu wiederholten Malen mit heißem Wasser wäscht und ihn dann so oft in heißem Alkohol löst und krystallisiren läßt, bis er constant bei $+75^{\circ}\text{C}$. schmilzt oder Talg wird mit der Hälfte seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure sorgfältig gemischt und nachher mit heißem Wasser ausgeschmolzen, wobei sich Talgsäure in Verbindung mit Delsäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet; diese wird zu wiederholten Malen mit heißem Wasser ausgewaschen, dann durch vorläufiges Pressen zwischen vielfach zusammengelegten Fliesspapier und erwärmten Platten von dem größten Theil der Delsäure getrennt und hierauf zu wiederholten Malen in heißem Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen, bis sie vollkommen gereinigt ist. Auch die im Handel in Form von Kerzen vorkommende, mit Margarin- und Delsäure verunreinigte Stearinsäure, die sog. Stearinkerzen, kann zur Darstellung reiner Stearinsäure benützt werden, indem man sie zu wiederholten Malen in Alkohol löst, bis der Schmelzpunkt der austrystallisirenden Säure constant bei $+75^{\circ}\text{C}$. ist.

Die Talgsäure bildet nach dem Schmelzen und Erkalten eine aus glänzenden weißen Nadeln bestehende Masse, welche sich fettig anfühlt, pulverisierbar ist; aus der heißen alkoholischen Lösung krystallisirt sie in perlmutterglänzenden Blättern und Nadeln; sie hat im krystallisirten Zustand ein spec. Gewicht von 0,854, im geschmolzenen von 1,01, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, aber in ihrem gleichen Gewicht Aether und Weingeist von 0,727 spec. Gewicht und in allen Verhältnissen in kochendem Alkohol und röthet sowohl im geschmolzenen als in dem in Weingeist gelösten Zustand Lackmuspapier. Sie verbrennt an der Luft erhitzt wie Wachs, schmilzt bei $+75^{\circ}\text{C}$. und erstarrt wieder bei 70° , ist bei vorsichtiger Erhitzung unzersezt sublimirbar, giebt aber nach Redtenbacher und Barrentrapp bei der trocknen Destillation in bis zu $\frac{2}{3}$ davon angefüllten Retorten nur zur Hälfte eine blendend weiße Masse von Margarinsäure und einem nicht sauren, krystallinischen Produkt, während die letzte Hälfte von brennbaren Gasen begleitet und weicher ist und einen niedrigeren Schmelzpunkt hat. Bei der trocknen Destillation mit Kalk zerfällt die Stearinsäure und wird in Kohlensäure, welche sich mit dem Kalk verbindet, und in Stearon verwandelt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Stearinsäure bei gelinder Wärme unzersezt auf und wird durch Wasser in weißen Flocken wieder abgeschieden; bei höherer Erwärmung scheidet sich auf der Oberfläche eine bei $+44^{\circ}$ fest werdende Verbindung aus und die untere Schicht scheidet bei gewöhnlicher Temperatur Talgsäure in concentrisch gruppirten Nadeln ab. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird die Stearinsäure in der Wärme bei der ersten Einwirkung in Margarinsäure und bei fortgesetztem Kochen bis zur Lösung in Korksäure und Bernsteinsäure verwandelt. Die Stearinsäure ist im wasserfreien Zustand nach den Untersuchungen von Barrentrapp, Redtenbacher, Bromeis und Stenhouse der Formel $\text{C}_{68}\text{H}_{106}\text{O}_2$, im freien Zustand $+2\text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt. Das Stearon, welches weiß und perlmutterglänzend ist, bei $+86^{\circ}\text{C}$. schmilzt, mit Flamme brennt und in höherer Temperatur fast vollständig flüchtig ist, hat nach Buffy eine der Formel $\text{C}_{68}\text{H}_{106}\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung.

Die Stearinsäure macht einen Bestandtheil der Seifen und Bleioroxyd-pflaster aus.

Acidum margaricum. Margarinsäure. Chem. Bezeichn. $\overline{\text{Mrg}}$.

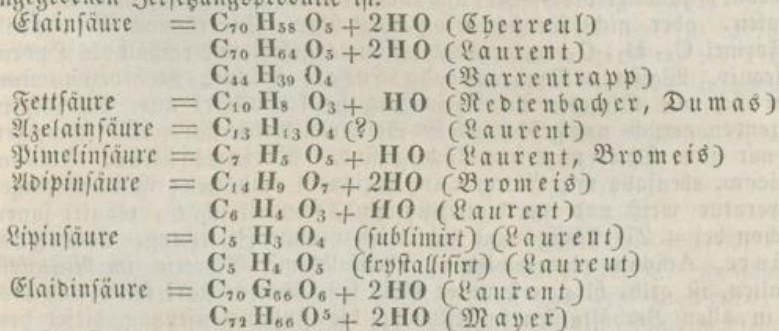
Allgemeines. Diese ebenfalls von Chevreul entdeckte Säure der Fettarten bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Talgs und der Talgsäure und bei der Erwärmung der letzteren mit Salpetersäure und wird am besten auf die Weise dargestellt, daß man Talgsäure mit seinem gleichen Gewicht Salpetersäure von 32°B . einige Minuten im Sieden erhält, dann mit Wasser auswäscht und erkalten läßt, die auf der Oberfläche schwimmende feste Masse zwischen trockenem Papier preßt und sie so oft in heißem Alkohol löst, bis der Schmelzpunkt der austkrystallisirenden Säure bei $+60^{\circ}\text{C}$. liegt. Oder Olivenöl- oder Menschenfettseife wird in heißem Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch Bleizuckerlösung gefällt, den trocknen Niederschlag mit warmem Aether so lange behandelt, als dieser etwas löst und aus dem zurückbleibenden margarinsauren Bleiorxyd die Säure in der Wärme durch eine verdünnte Mineralsäure abgeschieden. Die Margarinsäure unterscheidet sich von der Stearinsäure nur durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt (bei $+60^{\circ}\text{C}$) und ihre Zusammensetzung, denn

sie ist nach den Untersuchungen Barrentrapp's, Redtenbacher's, Bromeis und Stenhouses im gebundenen wasserfreien Zustand der Formel $C_{24}H_{32}O_2$, im freien Zustand $+HO$ entsprechend zusammengesetzt. Wird die Margarinsäure oder auch die Stearinsäure für sich der Destillation unterworfen, so geht außer unzerlegter oder erst gebildeter Margarinsäure ein flüchtiger Kohlenwasserstoff und eine feste Materie, das Margaron über, welches letztere weiß, perlmutterglänzend, leicht pulverisirbar, schmelzbar und flüchtig ist, aus heißem Alkohol krystallisirt, durch Alkalien nicht verändert, durch erwärmte Schwefelsäure zerlegt wird, und nach Buffy's, Redtenbacher's und Barrentrapp's Untersuchungen der Formel $C_{23}H_{32}O$ entsprechend zusammengesetzt ist. — Die Margarinsäure macht ebenfalls einen Bestandtheil der Seifen und Bleiorxydplaster aus.

Acidum oleaceum s. oleosum, Oelsäure, Elain-Delsäure. Chemische Bezeichnung *El*.

Allgemeines. Diese Säure findet sich vorzüglich in den flüssigen, fetten, nicht trocknenden Oelen und wird am besten auf die Weise dargestellt, daß man die durch Verseifung von Mandelöl erhaltene Seife in ihrem in heißem Wasser gelösten Zustand durch Salzsäure zerlegt, die abgeschiedene und ausgewaschene fette Säure mit ihrem halben Gewicht feinzerriebenem Bleiorxyd in einem Wasserbad mehrere Stunden lang digerirt und das Gemenge nach dem Erkalten mit seinem doppelten Gewicht Aether gemischt 24 Stunden lang in der Kälte stehen läßt, wobei saures ölsaures Bleiorxyd gelöst wird und margarinsaures Bleiorxyd ungelöst bleibt; die ätherische Auflösung wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt, wobei sich die Oelsäure abscheidet und mit dem Aether gemischt als klare ölige Schicht auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmt; diese leichte Flüssigkeit wird von der schwereren mittels eines Scheidetrichters getrennt und der Aether durch Verdampfen getrennt, die Säure wiederum mit einem Alkali verbunden und der erhaltene Seifenleim unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron mit Kochsalz vermischt, wodurch sich das ölsäure Natron auf der Oberfläche abscheidet; dieses wird durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausscheiden durch Kochsalz gereinigt und dann die farblose Natronseife in Wasser gelöst durch Weinsäure in der Wärme zerlegt, wobei sich nur wenig gefärbte Oelsäure abscheidet, die zuerst durch Waschen mit Wasser von Weinsäure und weinsäurem Kali und durch Erwärmung im Wasserbad von anhängendem Wasser befreit wird. Ganz auf dieselbe Weise verfährt man mit der rohen Oelsäure, wie man sie bei der Bereitung der Stearinsäure im Großen oder der Darstellung von Stearinsäure und Margarinsäure aus den verschiedenen Seifen als Nebenprodukt in Alkohol gelöst erhält. — Sie stellt im reinen Zustand eine farblose oder schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit dar, welche einen schwachen Geruch und scharfen Geschmack hat, leichter als Wasser ist, bei einigen Graden unter dem Gefrierpunkt zu einer aus Nadeln bestehende Masse erstarrt, Lackmus stark röthet, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst und sich mit Stearinsäure, Margarinsäure, flüchtigen und fetten Oelen in allen Verhältnissen mischen läßt. Bei der trocknen Destillation geht sie zum Theil unzerlegt über, zum Theil verwandelt sie sich aber in Kohlenensäure, Kohlenwasserstoffgas, mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe und in Fettsäure, Acidum sebaccum, welche von Thenard entdeckt wurde und im reinen Zustand weiß,

perlmutterglänzende, nadelförmige und schmalblättrige, äußerst lockere, der Benzoesäure ähnliche Krystalle darstellt, schwach sauer schmeckt und reagirt, erst bei $+127^{\circ}\text{C}$. zu einer farblosen öligen Flüssigkeit schmilzt, flüchtig ist und sich wenig in kaltem, aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löst. Bei der Destillation der Delsäure mit Kalk zerfällt sie in Kohlensäure und Oleon; mit Schwefelsäure läßt sich die Delsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung vermischen, in erhöhter Temperatur tritt aber Zersetzung ein; durch Salpetersäure wird sie hauptsächlich in Korksäure und eine Reihe anderer, von Laurent entdeckter Stoffe, namentlich in Azelainsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure Lipinsäure und ein in Salpetersäure lösliches Del verwandelt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Delsäure in niedriger Temperatur bildet sich Elaidinsäure, Acidum elaidicum, welche im reinen Zustand silberglänzende, weiche, der sublimirten Benzoesäure ähnliche Krystallblätter bildet, schon bei $+44$ bis 45°C . schmilzt, sich sehr leicht in Alkohol löst, stark sauer reagirt und ohne Zersetzung flüchtig zu sein scheint. — Die Zusammensetzung der Elainsäure und der angegebenen Zersetzungsprodukte ist.



Die Delsäure ist ebenfalls ein Bestandtheil der Seifen und Bleipflaster.

Nach Gussow wird die gewöhnliche Seife zur Darstellung von Stearinsäure, Margarinsäure und Elainsäure auf folgende Weise benutzt. Man löst die Seife in heißem Wasser auf, filtrirt nöthigen Falles und zerlegt die Lösung in der Wärme mit Salzsäure, wodurch die drei Säuren gemeinschaftlich ausgeschieden werden. Man bringt die ausgeschiedene fette Masse nach dem Auswaschen mit warmem Wasser und Auspressen zwischen erwärmten Platten mit dem sechsfachen Volumen Alkohol von 0,835 spec. Gewicht in einer weithalsigen Flasche zusammen, vereinigt das Ganze durch Umschütteln möglichst gleichförmig und überläßt es einer Temperatur von $+15$ bis 20°C . mehrere Tage unter öfterem Umrühren sich selbst; nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit, welche hauptsächlich margarinsäurehaltige Elainsäure enthält, abfiltrirt und die auf dem Filter zurückbleibende Masse, welche hauptsächlich aus margarinsäurehaltiger Stearinsäure nebst etwas Elainsäure besteht, nochmals mit dem vierfachen Volumen Alkohol von der angegebenen Stärke eben so behandelt und die nun wieder auf einem Filter gesammelte Masse durch schwaches Pressen zwischen Löschpapier möglichst von Alkohol befreit; man löst sie dann in dem 10- bis 12fachen Volumen kochendem Alkohol und setzt die Lösung einer Temperatur von -10 bis 12°C . aus, wo dann fast reine Stearinsäure auf dem Filter krystallisirt; dann gibt man das halb erkaltete Filtrat auf ein neues Filter und das von diesem Ablaufende schnell auf ein drittes und

viertes Filter; wird nun die auf dem ersten und vierten Filter befindliche krystallinische Masse, jede für sich, noch einmal in Alkohol aufgelöst und krystallisirt, so erhält man von ersterem Stearinsäure, von letzterem Margarinsäure; die auf dem zweiten und dritten Filter befindliche Masse ist ein Gemenge beider Säuren und muß auf die angegebene Weise weiter behandelt werden. — Die durch kalte Digestion mit Alkohol erhaltene Lösung wird etwas abgedampft und an einem kühlen Orte der Abkühlung überlassen, wobei der größte Theil der in ihr enthaltenen Margarinsäure auskrystallisirt und auf die angegebene Weise weiter gereinigt werden kann; der flüssige, von der Margarinsäure getrennte Theil wird hierauf mit Wasser vermischt, wobei sich die Glainsäure abscheidet, welche durch nach und nach erniedrigte Temperatur von der noch vorhandenen Margarinsäure getrennt wird.

Unter den anderen Fettsäuren sind hier noch zu erwähnen: Cocinsäure, *Acidum cocicum*, welche in dem festen Theil des Cocosnußöles an Glycerin gebunden ist; sie stellt im reinen Zustand, aus Alkohol sich abscheidend, prismatische Krystalle dar, ist bei -10°C hart und pulverisirbar, schmilzt bei $+35^{\circ}$ und destillirt in Verbindung mit Wasserdämpfen, aber nicht für sich bei $+104^{\circ}$ über. Sie ist nach Bromeis der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt und enthält als Hydrat 1 Aequiv. Wasser. Ricinusstalgsäure, *Acidum stearoricum*, findet sich mit Glycerin im Ricinusöl; sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, geruch- und geschmacklosen Schuppen, welche bei $+130^{\circ}$ schmelzen und nur zum Theil unzerlegt flüchtig sind. Ricinusäure, *Acidum ricinicum*, ebenfalls mit Glycerin im Ricinusöl enthalten; ist in niedriger Temperatur weiß und perlmutterglänzend, schmeckt scharf, reagirt sauer, ist schon bei $+27^{\circ}$ flüchtig und sublimirbar ohne Zerlegung. Ricinusölsäure, *Acidum oleoricinicum*, ebenfalls mit Glycerin im Ricinusöl enthalten, ist gelb, ölig, erst unter 0°C fest, schmeckt stark sauer und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol; die Zusammensetzung dieser drei Säuren ist noch nicht gehörig oder gar nicht ermittelt. Delsphinsäure, Phocensäure, *Acidum delphinicum* s. *phocenicum*, findet sich neben Delsäure im Fischthran und in den Beeren von *Viburnum Opulus*; sie ist farblos, leichter als Wasser, bei -9° noch flüchtig, über 100° unverändert flüchtig, hat einen starken Geruch und einen brennend sauren, gewürzhaften Geschmack, reagirt stark sauer, löst sich in 18 Theilen Wasser und läßt sich ohne Zerlegung mit kalter Schwefelsäure und Salpetersäure mischen; sie ist nach Chevreul der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt und enthält als Hydrat 1 Aequiv. Wasser. Crotonsäure, Jatrophasäure, *Acidum eroticum* s. *jatrophicum*, im Crotonöl enthalten; ist bei gewöhnlicher Temperatur ölarzig, verdampft schon wenige Grade über 0° mit durchdringendem Geruch, schmeckt sehr scharf und reizt die Haut. Sabadillsäure, *Acidum sabadillicum*, im Sabadillsamen als Del enthalten; weiße, glänzende Nadeln, welche bei $+20^{\circ}$ schmelzen und in höherer Temperatur flüchtig sind, wie ranzige Butter riechen und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Buttersäure, *Acidum butyricum*, in der Milch der Kühe und Ziegen mit Glycerin als Butter enthalten; eine wasserklare, ölarzige, nach ranziger Butter riechende und beißend sauer ätherisch schmeckende Flüssigkeit, welche bei 0°C noch nicht fest wird, über 100° siedet, entzündlich ist und mit ruhender Flamme verbrennt, in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen in jedem Verhältniß löslich ist und sich mit concentrirter

Schwefelsäure und Salpetersäure vermischen läßt; Capronsäure, Acidum capronicum, ebenfalls in der Butter der Kühe und Ziegen enthalten; eine wasserklare, ölige, nach Schweiß riechende und beißend, hintennach süßlich schmeckende Flüssigkeit, welche bei -9°C . noch nicht fest wird, an der Luft verdampft, über dem Siedepunkt des Wassers kocht, für sich destillirt zerfällt wird, in 96 Theilen Wasser von 7° löslich ist und sich mit Alkohol, Aether und Oelen mischen läßt; ist entzündlich und brennt mit ruhender Flamme; Caprinsäure, Acidum caprinicum, ebenfalls in der Butter der Ziegen und Kühe enthalten, ist bei $+18^{\circ}$ der vorigen ähnlich, erstarrt aber bei $+11,5^{\circ}$ zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse, riecht wie die Capronsäure mit einem Veigeruch nach Ziegenböcken und löst sich in 6 Theilen Wasser und in allen Verhältnissen in Alkohol; Hircinsäure, Acidum hircinicum, ist nach Chevreul im Bockstalg enthalten, ölig, bei 0°C . noch flüchtig, leichter als Wasser, von saurem Bockgeruch und wenig in Wasser löslich; Caprylsäure, Acidum caprylicum, von Lerch in der Butter aufgefunden, ist bei gewöhnlicher Temperatur schmierig, krystallisirt bei $+10^{\circ}$ in Nadeln, riecht nach Schweiß, schmeckt sauer und scharf und löst sich schwierig in Wasser; Vaccinsäure, Acidum vaccinicum, ebenfalls von Lerch in der Butter aufgefunden, aber für sich nicht darstellbar, sondern dabei in Capronsäure und Buttersäure zerfallend; Lerch fand die in der Butter vorkommenden Säuren nach einer sehr einfachen Relation zusammengesetzt, nämlich

	im Barytsalz	frei
Buttersäure	= $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$	und $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$
Capronsäure	= $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3$	" $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$
Caprylsäure	= $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3$	" $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$
Caprinsäure	= $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3$	" $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$

Pelouze und Gélis fanden für die Buttersäure dieselbe Zusammensetzung, wie Lerch; die Angaben Chevreul's über die Zusammensetzung der von ihm entdeckten Säuren sind von den gegebenen abweichend und Löwig gibt für die Buttersäure die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ an; bei der trockenen Säure soll letztere Säure nach Kraus einen indifferenten Körper, das Butyron geben, welches nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ zusammengesetzt sei. Myristinsäure, Acidum myristicum, findet sich mit Glycerin im festen Theile der Muskatbutter; stellt, aus Alkohol krystallisirt, glänzend weiße Blättchen von Seidenglanz dar, schmilzt bei $+48$ bis 49°C . und erstarrt beim Erkalten zu einer deutlich krystallinischen Masse, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wird bei der trocknen Destillation zerlegt und von Salpetersäure heftig angegriffen; sie ist nach Playfair der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_3$, krystallisirt $+\text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt. Palmitinsäure, Acidum palmiticum, in der Palmutter des Handels enthalten; krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, der Margarinsäure ähnlichen Blättern, schmilzt ebenfalls bei $+60^{\circ}$ und soll nach Fremy bei 300° unzerlegt sublimirbar sein; sie ist nach Fremy und Stenhouse nach der Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_3$, als Hydrat $+\text{HO}$ zusammengesetzt.

Sapo acidus vitriolatus, Unguentum Acidi sulphurici s. sulphuricum, schwefelsaure Seife oder Salbe. Pharm. univ.

Man erhält dieses früherhin mehr gebräuchliche Mittel, wenn 8 Theile Baumöl bei niedrig erhaltener Temperatur nach und nach in einem gläsernen Mörtel mit 5 Theilen Schwefelsäure zusammengerieben werden, so daß keine Erwärmung stattfindet, dann das Gemenge unter

öfterem Umrühren 2—3 Tage stehen läßt und hierauf mit Wasser auswäscht (nach Vorschrift der Universalpharmacopöe unterbleibt das Auswaschen). Nard gibt das Verhältniß zwischen Baumöl und Schwefelsäure auf 3:2 an. Die ausgewaschene Mischung stellt eine weißgraue, butterartige Masse dar, welche sich in Weingeist und Aether löst und mit Wasser eine Emulsion bildet. Es bilden sich nach Fremy bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Baumöl (oder Mandelöl) neben Glycerinschwefelsäure noch zwei unrichtige Verbindungen von Margarinsäure und Elainsäure mit Schwefelsäure, die Margarinschwefelsäure und Elainschwefelsäure, die jedoch noch nicht isolirt dargestellt worden sind, aber sich aus den Erscheinungen schließen lassen. Wird nämlich das mit Schwefelsäure gemengte Del durch Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure und der Glycerinschwefelsäure befreit, so löst sich endlich die syrupartige Substanz nach Entfernung aller Schwefelsäure in Wasser auf, und diese Lösung scheidet beim sofortigen Erhitzen eine feste und eine flüssige Säure, die Hydroelainsäure, Acidum hydrooleosum, und eine feste Säure, die Hydromargarinsäure, Acidum hydromargariticum, ab und die Schwefelsäure bleibt in dem Wasser; beide Säuren lassen sich durch Auspressen und Behandeln mit kaltem Weingeist, welcher nur die erstere löst, trennen. Die Hydroelainsäure ist im reinen Zustand ölig flüssig, gewöhnlich etwas gefärbt und von ätherischem Geruch und löst sich leicht in Alkohol; bei der trocknen Destillation giebt sie zwei Kohlenwasserstoffe, das Oleen und Elaen; die Hydromargarinsäure hingegen bildet weiße, nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche bei 60° schmelzen, und für sich erhitzt in Wasser und Metamargarinsäure zerfallen. — Wird die wässrige Lösung des Gemisches von Margarinsäure und Elainschwefelsäure einige Zeit sich selbst überlassen, so scheiden sich zwei andere Säuren, die Metaelainsäure, Acidum metaoleosum, und die Metamargarinsäure, Acidum metamargariticum, ab und in der stark sauren Flüssigkeit findet sich noch eine fünfte Säure, die Hydromargaritinsäure oder Ueberzitalgsäure, Acidum hydromargariticum s. hydrostearicum. Die Metaelainsäure ist selbst bei 0° noch flüssig, löst sich gar nicht in Wasser, wenig in Weingeist, aber leicht in Aether und giebt bei der trocknen Destillation, wie die Hydroelainsäure, Oleen und Elaen; die Metamargarinsäure setzt sich aus der heißen geistigen Lösung beim Erkalten in durchscheinenden Blättern und Warzen ab, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, schmilzt bei +50° und ist unzersezt destillirbar; die Hydromargaritinsäure krystallisirt in rhombischen Prismen, welche bei +68° C. schmelzen und bei der trocknen Destillation in Wasser und Metamargarinsäure zerfallen.

Die Zusammensetzung dieser fünf Säuren ist nach Fremy folgende

Hydroelainsäure	=	$C_{70} H_{64} O_9 + HO$	(als Hydrat)
Hydromargarinsäure	=	$C_{70} H_{70} O_9 + HO$	(krystallisirt)
Metaelainsäure	=	$C_{70} H_{63} O_8 + HO$	(als Hydrat)
Hydromargaritinsäure	=	$C_{70} H_{71} O_{10} + 2HO$	(krystallisirt)
Metamargarinsäure	=	$C_{70} H_{67} O_8 + 3HO$	(krystallisirt).

Das Oleen und Elaen sind gleichartig zusammengesetzte Körper, ersteres wahrscheinlich = $C_3 H_2$, letzteres = $C_9 H_6$; sie sind farblos, ölig, leichter als Wasser brennbar, von edelhaftem, durchdringendem Geruch, lösen sich leicht in Alkohol und Aether und verbinden sich mit Chlor zu ätherartigen Körpern.

Unguentum oxygenatum (s. oben bei Salpetersäure Bd. 3. S. 168.) enthält wohl auch Claidinsäure und Claidin neben den durch Einwirkung von Salpetersäure auf Clainsäure sich bildenden anderweitigen Stoffen.

Acidum aethalicum s. *cetylicum*, Aethalsäure, Cetyl säure.

Wird Aethal, der bei der Verseifung mit dem Alkali in Verbindung tretende Stoff des Wallrathes, mit einem gegläubten Gemenge von gleichen Theilen Kali und Kalk einer Temperatur von +210 bis 220°C. ausgesetzt, so bildet sich nach Dumas und Staß unter Wasserstoffentwicklung Aethalsäure, welche sich mit dem Alkali verbindet; die Verbindung löst sich in Wasser und wird in der gesättigten Lösung mit Kochsalz ausgeschieden und durch wiederholtes Lösen und Ausfällen gereinigt, dann in reinem Wasser gelöst, mit Barytsalz zerlegt, der erhaltene Niederschlag von aethalsaurem Baryt durch kochenden Alkohol von vorhandenem Aethal befreit, dann der Rückstand durch Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Säure durch Lösen in Aether gereinigt. Sie ist fest, farb- und geruchlos, schmilzt über 55°, geseht bei dieser Temperatur zu einer aus glänzenden, strahlig vereinigten Nadeln bestehenden Masse, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in heißem Alkohol und Aether und destillirt ohne Rückstand über. Die Cetylsäure ist wie die Palamitinsäure, nämlich nach der Formel $C_{32}H_{34}O_2 + HO$ zusammengesetzt.

Ueber Glycerin, Stearin, Margarin, Clain s. salzartige organische Verbindungen in diesem Band.

Als ätherisch-fettige Säuren sind für den Pharmaceuten nachstehende von Interesse, da sie Bestandtheile von Heilmitteln ausmachen.

Acidum caryophyllicum, Nelkensäure von Bonastre im Nelkenöl entdeckt und von Eitling, welcher sie auch elementarisch zerlegte, zuerst rein dargestellt auf die Weise, daß er das Nelkenöl mit concentrirter Kalilauge mächte, die butterartige Masse mit Wasser vermischte, das abgeschiedene Del entfernte, die alkalische Lösung vorsichtig eindampfte und den Rückstand mit Schwefelsäure destillirte. — Eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,079 spec. Gewicht, welche Lachmus röthet, einen gewürzhaften Nelkengeruch und einen scharf gewürzhaften, brennenden Geschmack hat, bei +243° siedet und die Alkalien vollkommen neutralisirt; die Nelkensäure ist nach Eitling und Wäkman nach der Formel $C_{20}H_{14}O_2 + HO$, nach Dumas aber der Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt.

Acidum cuminicum, Cuminsäure, von Gerhardt und Cahours durch Einröyfen von Römisch-Kümmelöl auf schmelzendes Kalihydrat, Lösen in Wasser und Zerlegen der alkalischen Lösung durch eine Mineralsäure dargestellt und abgeschieden, auch von beiden Chemikern analysirt, bildet feste, farblose, lange, prismatische Nadeln, von säuerlich brennendem Geschmack, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und ohne Zerlegung flüchtig; sie ist nach der Formel $C_{20}H_{14}O_2 + HO$ zusammengesetzt.

Acidum oenanthicum, Oenanthsäure, von Liebig im Wein, von Mulder im Getreidefuselöl aufgefunden und von Pelouze und Liebig analysirt und wahrscheinlich in allen gegohrnen Flüssigkeiten mit Aether verbunden vorkommend, und bildet sich auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Delsäure, wird aus dem Weinfuselöl durch Sättigen desselben mit Aethylalkali und Verseifung des gebildeten Kalifalzes mit Schwefelsäure dargestellt und bildet als Hydrat bei +12,5° eine butterartig weiche, blendend weiße, geruch- und geschmacklose Masse, welche in höherer

Wärme zu einem farblosen Del fließt, Radmus röthet und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Oelen löst; bei 260° entläßt sie Wasser, bei 294° wasserfreie Denanthsäure, die erst bei +31°C. schmilzt; sie ist nach der Formel $C_{14}H_{13}O_2 + HO$ zusammengesetzt.

Acidum roccellium, Roccellsäure, von Heeren in *Roccella tinctoria* aufgefunden, von Liebig analysirt, wird aus der Flechte durch Ammoniak gezogen, der Auszug mit salzsaurem Kalk gefällt und der roccellsaure Kalk durch Salzsäure zerlegt; sie bildet farblose, seidenglänzende, feine Nadeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und äußerst leicht in Alkohol und schmilzt bei +130°; sie ist nach Liebig im krystallisirten Zustand nach der Formel $C_{17}H_{16}O_4$ zusammengesetzt.

Acidum valerianicum, Baldriansäure, von Penz entdeckt und für Essigsäure gehalten, von Grote weiter untersucht, von Trommsdorff als eigenthümlich erkannt und von Ettling u. Dumas elementarisch untersucht, wird wie die Nelfensäure dargestellt (auch durch Sättigen des Baldrianwassers mit Magnesia zu gewinnen) und aus Kartoffelsuselöl durch Einwirkung ägender Alkalien in der Wärme gebildet, stellt eine farblose, blartige, leichtflüssige, durchdringend eigenthümlich, etwas sauer riechende und scharf, sauer, stechend, hintennach süßlich schmeckende, auf Wasser schwimmende, sauer reagirende, in Wasser, noch mehr in Alkohol, Aether und Eisessig lösliche Flüssigkeit, die durch Schwefelsäure braun, durch Kochen mit Salpetersäure anscheinend nicht verändert und durch Chlor in zwei neue chlorenthaltende Säuren verwandelt wird. — Die Baldriansäure ist von Ettling und Dumas nach der Formel $C_{10}H_9O_3 + HO$ zusammengesetzt gefunden worden. Die im Dunkeln bei Einwirkung von Chlorgas sich bildende Chlorvaleriansäure ist $C_{10}H_7Cl_3O_4$, also Baldriansäurehydrat, in welcher 3 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind, und die im Sonnenlicht sich bildende Chlorvalerosinsäure $C_{10}H_5Cl_4O_3$, also wasserfreie Baldriansäure, in welcher 4 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind.

2) Animalische Säuren.

a) Stickstofffreie animalische Säuren.

Acidum formicicum.

Chemische Bezeichnung \overline{Fo} .

Acidum Formicarum s. *formylicum*; Ameisensäure, Formylsäure, Amylonsäure, Pyrogensäure. Pharm. univ.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Ameisensäure findet sich fertig gebildet in den Ameisen und entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure, Ueberjodsäure, Jodsäure, Uebermangansäure, Chromsäure und Schwefelsäure auf alle vegetabilischen Stoffe entweder als Zerlegungs- oder Drydationsprodukt, ferner bei der Zerlegung des Chlorsäls durch Alkalien, bei der Zerlegung von Cyanmetallen oder Blausäure mit starken Säuren oder Alkalien, bei der trocknen Destillation der Dralsäure u. s. w. Sie wurde zuerst von Samuel Fischer im Jahr 1669 dargestellt und später von vielen Chemikern untersucht, aber lange als eine verlarvte Essigsäure betrachtet; erst im Anfange unseres Jahrhunderts wurde sie

von Sürsen, Gehlen und Berzelius genauer erforscht und als eine eigenthümliche Säure erkannt und im Jahr 1822 machte J. W. Döbereiner die Entdeckung, sie künstlich zu erzeugen.

Darstellung. Man bereitet die Ameisensäure aus den Ameisen gewöhnlich auf die Weise, daß man eine beliebige Quantität derselben mit der doppelten Menge Wasser in einem kupfernen Destillirapparat mit zinnernem Helm und Kühlrohre so weit abdestillirt, bis das Destillat brenzlich wird, das Destillat von dem zuweilen aufschwimmenden ätherischen Oele befreit, dann beinahe bis zum Sieden erhitzt und nun mit einem kohlensauren Alkali oder noch besser mit kohlensaurem Bleioryd sättigt; die Lösung wird zur Trockne verdunstet, und der salzige Rückstand in einer Retorte mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, die aber zuvor mit $1\frac{1}{2}$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden ist, worauf das Ganze der Destillation bis zur Trockne unterworfen und die Vorlage dabei abgekühlt wird. In diesem Zustand enthält aber die Ameisensäure eine größere Menge von Wasser, als zur Bildung des Hydrates, in welcher Form sie nur isolirt bestehen kann, nothwendig ist; um dieses darzustellen, vermischt man eine farblose, nicht zu verdünnte Ameisensäure mit einer concentrirten Auflösung von Bleizucker, wobei sich augenblicklich, oder nach einigen Minuten, ameisen-saures Bleioryd in feinen Nadeln abscheidet und Essigsäure in Freiheit gesetzt wird; der krystallinische Niederschlag wird mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, oder durch Auflösen in kochendem Wasser umkrystallisirt und nach dem Trocknen zerrieben; man gießt ihn nach dem vollständigen Austrocknen in eine lange, an der einen Seite abwärts gebogene, gehörig weite Röhre, bringt den niedergebogenen Theil in eine lange und enge Flasche (Cölnisch-Wasserflasche), und setzt an die andere Oeffnung des Gefäßes luftdicht einen Apparat, in welchem sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und dieses vor dem Eintreten in die Röhre über entwässertes Chlorcalcium streicht. So wie die Schwefelwasserstoffgasentwicklung eingeleitet und die Vorlage künstlich abgekühlt worden ist, wird der Theil der Röhre, in welchem sich das ameisen-saure Bleioryd befindet, gelinde und am besten im Wasserbad erhitzt, wo dann das Ameisensäurehydrat übergeht. Die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases und die Erwärmung des Inhaltes der Röhre wird so lange fortgesetzt, als sich in der Vorlage noch etwas verdichtet, dann aber der Inhalt derselben durch Aufkochen von dem aufgenommenen Schwefelwasserstoffgas befreit. — Durch die Destillation der Ameisen wird nicht alle Ameisensäure in das Destillat mit übergeführt, vielmehr bleibt eine große Menge derselben mit Aepfelsäure und thierischen Stoffen vermengt in der Blase zurück. Um sie zu gewinnen, wird der Rückstand ausgepreßt, die Flüssigkeit filtrirt, und bis zum Sieden erhitzt so lange mit feinerzeriebenem kohlensaurem Bleioryd vermischt, als noch ein Aufbrausen entsteht, dann nach dem Erkalten abermals filtrirt, zur Trockne verdunstet und in einer Retorte mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Schwefelsäure, die mehr oder minder mit Wasser vermischt wird, destillirt, das Destillat aber, wenn es brenzlich oder nach schwefeliger Säure riechen sollte, mit etwas Kohlenpulver und Braunstein in Berührung gesetzt und rectificirt. — Gehlen schrieb, um alle Ameisensäure auf einmal zu gewinnen, vor, die Ameisen zu zerquetschen und auszupressen, die Flüssigkeit mit etwas überschüssigem kohlensaurem Kali oder Natron zu sättigen, dann mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoryd so lange zu vermischen, als noch ein

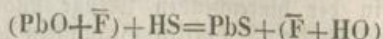
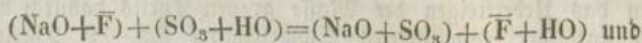
Niederschlag entsteht, welcher aus organischen Stoffen, mit Eisenoryd verbunden, besteht, dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Alkali zu sättigen, zu filtriren und bis zur dünnen Syrupsdicke oder bis zur Trockne abzudampfen, den Rückstand aber mit etwas überschüssiger Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen.

J. W. Döbereiner's erste Vorschrift zur künstlichen Bereitung der Ameisensäure besteht darin, daß man 2 Theile gepulverte Weinsteinensäure und 5 Theile Braunsteinpulver in einer sehr geräumigen Retorte mit 5 Theilen Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, welche zuvor mit der 2- bis 3fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist, übergießt und innigst vermengt, dann das Gemische so lange nur gelinde erwärmt, als noch lebhafteste Kohlensäuregasentwicklung bemerkbar ist, und, nach Beendigung dieser, der Destillation in erhöhter Temperatur unterwirft. Das Destillat ist wässrige Ameisensäure, aber noch so concentrirt, daß es beim Vermischen mit Bleizuckerlösung zu einer krystallinischen Masse von ameisen-saurem Bleioryd erstarrt. Man zersetzt es daher entweder mit der hinreichenden Menge Bleizuckerlösung oder sättigt es mit kohlensaurem Kali oder Natron, und zersetzt die erhaltenen Salzverbindungen entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelsäure. Eine wohlfeilere Methode zur Bildung und Darstellung von Ameisensäure im Großen ist folgende ebenfalls von J. W. Döbereiner angegebene: man bringt in ein sehr geräumiges Faß 1 Theil Zucker und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theile Braunsteinpulver und übergießt diese mit 2 Theilen Wasser, welches so weit erwärmt worden ist, daß das zucker- und braunsteinhaltige Gemische ungefähr eine Temperatur von $+60^{\circ}\text{C}$. erhält; dann setzt man zu dem Gemische 3 Theile Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, nach und nach und unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel; gleich anfangs beim Eintragen des ersten Drittheils der verdünnten Schwefelsäure entsteht ein so heftiges Ausschäumen der Masse, daß man ein Uebersteigen derselben befürchten muß, wenn das Faß nicht wenigstens 15 mal größer ist, als der Raum des Gemisches beträgt, und zugleich entwickeln sich mit der austretenden Kohlensäure höchst stechend riechende Dämpfe von Ameisensäure, welche man dadurch verdichtet, daß man auf die Oeffnung des Fasses einen gut passenden kupfernen Kessel setzt, in welchem sich möglichst kaltes Wasser befindet; die Ameisensäuredämpfe schlagen sich an der äußeren kalten Wand des Kessels nieder und fallen in Tropfen in das Gemische zurück. So wie der Inhalt des Fasses wieder zusammengefallen ist, werden die beiden letzten Drittheile der verdünnten Schwefelsäure zugegossen und wie zuvor verfahren. Ist alle Reaction beendigt, so giebt man das Gemische gänzlich in eine Destillirblase und setzt einen zinnernen Helm mit dergleichen Kühlrohr auf, worauf der Inhalt der Blase gelinde erhitzt und fast bis zur Trockne abdestillirt wird. Bei der äußeren Einwirkung der Wärme findet sehr leicht wieder ein neues Ausschäumen des Gemisches statt, weshalb die Destillirblase wenigstens einen zehnmal größern Rauminhalt als dieses haben muß; außerdem ist es noch zweckmäßig, einen tubulirten Helm aufzusetzen und das Destillat von Zeit zu Zeit zu entfernen, damit bei etwaigem Uebersteigen der Masse die ersten Theile des Destillates nicht unbrauchbar gemacht werden und das Uebergestiegene selbst, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, in die Blase zurückgegossen werden kann. — Nach Fr. Döbereiner

kann man das Uebersteigen der Masse großen Theils dadurch beseitigen, daß man statt der concentrirten Schwefelsäure 8,5—9 Theile saures schwefelsaures Kali in der hinreichenden Menge Wasser gelöst auf das Gemische von 1 Theil Zucker, 3 Theilen Braunstein und 2 Theilen Wasser wirken läßt. — Das Destillat besteht aus Wasser, Ameisensäure und einer ätherartigen Materie; es wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Trockne verdunstet; auf 10 Theile des staubig trockenen ameisen-sauren Natrons werden in einer Retorte 7 Theile concentrirte Schwefel-säure, die zuvor mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden ist, gegossen und das Ganze der Destillation unterworfen. Die übergehende Ameisensäure enthält aber nach Göbel noch eine Quantität Essigsäure; um diese gleich von vorn herein zu beseitigen, sättigt man das rohe Destillat der Ameisen-säure mit kohlensaurem Bleioryd, dampft so weit ein, daß der Rückstand beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt und entfernt das leicht lösliche essigsaure Bleioryd von dem schwer löslichen Ameisensalz durch Umkrystallisiren. Das reine ameisen-saure Bleioryd wird dann durch Schwefel-säure und Destillation zersezt und die übergegangene Ameisensäure, wenn sie etwas Schwefelsäure enthalten sollte, erst mit ein wenig kohlensaurem Baryt geschüttelt, dann filtrirt und unter Zusatz von etwas reiner Phosphor-säure der Rectifikation unterworfen.

Statt des Zuckers kann man auch die Stärke zur Darstellung der Ameisensäure verwenden und nimmt dann auf 1 Theil Stärke 4 Theile feingepulverten Braunstein, 4 Theile Wasser und 4 Theile concentrirte Schwefelsäure, worauf man auf die angegebene Weise verfährt. Em met schlägt aus unten bei der Erklärung zu entwickelnden Gründen vor, die Ameisensäure durch die bloße Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefel-säure auf die angeführten Stoffe darzustellen und schreibt vor, in einem Destillirgefäß gleiche Maasse Schwefelsäure, Wasser und Roken- oder Maismehl bis zum Sieden zu erhitzen und, sobald die Masse durch und durch schwarz geworden ist, unter Zusatz von einem Maas Wasser 1 Maas abzudestilliren, die erhaltene unreine Ameisensäure, die gewöhnlich mit schwefeliger Säure verunreinigt ist, auf die oben angegebene Weise zu concentriren und zu reinigen.

Erklärung. Die Ameisensäure ist flüchtiger Natur und ist in den Ameisen im freien Zustand enthalten; werden daher diese mit Wasser destil- lirt, so geht ein großer Theil derselben mit den Wasserdämpfen über und verdichtet sich mit diesen in dem Kühlapparat; sie kann demnach nicht durch Verdampfen concentrirt werden; wird sie aber an eine feuerständige Basis gebunden, wie das Kali, Natron, der Kalk und das Bleioryd ist, so kann alles Wasser durch die Thätigkeit der Wärme entfernt und aus dem zurück- bleibenden Ameisensalz die Ameisensäure durch die Einwirkung einer mäch- tigen Säure abgedrungen und durch die Thätigkeit der Wärme isolirt wer- den. Wird daher 1 Mischungsgewicht ameisen-saures Natron mit 1 Misch.- Gew. Schwefelsäurehydrat oder 1 Misch.-Gew. ameisen-saures Bleioryd mit 1 Misch.-Gew. Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht, so wird 1 Misch.- Gew. Ameisensäure in Freiheit gesetzt, welche, da sie nicht ohne Hydrat- wasser bestehen kann, entweder das Hydratwasser der Schwefelsäure oder das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleioryd gebildete Wasser chemisch bindet; die Proceffe lassen sich durch die Formeln



versinnlichen; wird aber die Schwefelsäure vor der Einwirkung auf das Ameisensalz mit mehr oder weniger Wasser vermischt, so geht dieses bei der Destillation mit dem Ameisensäurehydrat über und es wird eine mehr oder weniger verdünnte Ameisensäure erhalten. — Bei der Entstehung der Ameisensäure durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf organische Substanzen kann man dieselbe aus der Zusammensetzung derselben erklären. Zucker und Stärke lassen sich betrachten als Verbindung von Kohlenstoff mit Wasser, die Ameisensäure aber als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser; durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Braunstein wird Sauerstoff abgeschieden (s. Bd. 3. S. 5), welcher sich im Moment seines Freiwerdens mit dem Kohlenstoff theils zu Kohlenäure, theils zu Kohlenoxyd verbindet, welches wieder im Bildungsmoment Wasser aufnimmt und sich in Ameisensäure verwandelt. Hieraus geht hervor, daß alle organische, stickstofffreie Stoffe, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß enthalten, daß sie Wasser bilden können, unter diesen Umständen überwiegende Ameisensäure und Kohlenäure, aber keine Essigsäure liefern dürfen, solche aber, die mehr Wasserstoff enthalten, als zur Wasserbildung nothwendig ist, gleichzeitig Essigsäure und nur Spuren von Kohlenäure liefern und endlich solche organische Stoffe, welche überwiegende Sauerstoff enthalten, wie z. B. die Weinsteinäure, eine überwiegende Menge Kohlenäure, keine Essigsäure und nur wenig Ameisensäure geben. Gm met hingegen nimmt an, daß die Ameisensäurebildung nicht durch Abgabe von Sauerstoff aus dem Braunstein bedingt und der Proceß vielmehr demjenigen analog sei, in welchem Holzsubstanz in Gummi, Gummi oder Stärkmehl in Zucker und Alkohol in Aether oder ölbildendes Gas verwandelt und daher den organischen Substanzen Wasser entzogen werde; auch sei die Gegenwart des Braunstein nicht nur unnöthig, sondern sogar schädlich, indem durch den aus demselben freiwerdenden Sauerstoff die Ameisensäure zersetzt und in Kohlenäure verwandelt werde.

Eigenschaften. Die concentrirteste Ameisensäure d. h. das Ameisensäurehydrat, in welcher Form sie nur uns bekannt ist, stellt eine farblose, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit dar, welche aus der Luft Wasser anzieht, ein spec. Gewicht von 1,2353 hat, unter dem Gefrierpunkt des Wassers in breiten Blättern krystallisirt, bei $+100^\circ$ siedet und dabei entzündbare und mit blauer Flamme brennende Dämpfe entläßt. Sie läßt sich in allen Verhältnissen mit Wasser vermischen und stellt mit 20% Wasser vermischt das zweite Hydrat dar, welches bei $+106^\circ$ siedet, aber noch nicht bei -15°C . fest wird und bei $+15^\circ$ ein spec. Gewicht von 1,1104 hat. Beide Hydrate gehören zu der ährendsten Materie, da schon ein Tropfen derselben, auf eine weiche Stelle der Haut gebracht, unerträgliche Schmerzen verursacht, die Stelle weiß wird und zu einer Blase anschwillt oder sich zu einem Schorf zusammenzieht, als wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre, und eine eiternde, schwierig heilende, schmerzhaftige Wunde hinterläßt. Die concentrirte, wie die mit Wasser verdünnte Ameisensäure wird durch überschüssiges Quecksilberoxyd

oder Silberoryd vollständig in Kohlenensäure und Wasser verwandelt, ohne daß sich ein Salz bildet; bloß bei Verunreinigung mit Essigsäure wird das Quecksilberoryd in essigsaures Quecksilberorydul verwandelt. Bei Berührung mit Schwefelsäure wird die concentrirte Ameisensäure in Kohlenorydgas, welches entweicht, und in Wasser, das sich mit der Schwefelsäure verbindet, zerlegt. — Die Prüfung der concentrirten wie der verdünnten Ameisensäure ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen salpetersaures Silberoryd, indem sie dieses bei gelinder Erwärmung unter Aufbrausen zersetzen und metallisches Silber abscheiden muß; auf ihren Gehalt an absoluter Säure prüft man sie im verdünnten Zustand durch die Menge von kohlensaurem Natron, Kalk oder Bleioryd, die sie zur vollständigen Neutralisation bedarf. Die wasserfreie Ameisensäure ist nach der Formel $C_2H_2O_3$ zusammengesetzt und kann entweder als eine Verbindung von $CO + HO$ oder als das Dryd eines Kohlenwasserstoffrodikales, Formyl benannt, betrachtet werden; das Hydrat besteht aus $C_2H_2O_3 + HO$.

Anwendung. Die reine Ameisensäure ist nicht officinell, sondern dient nur zu wissenschaftlichen chemischen Untersuchungen. Nur der mit Weingeist verdünnte Ameisenäther oder vielmehr die Auflösung der natürlichen Ameisensäure und des ätherischen Ameisenöles in Weingeist ist unter dem Namen Ameisenspiritus, Spiritus Formicarum, officinell und wird nach der Pharm. würt. durch Destillation mit 1 Theil lebendigen, im Monat Juni und Juli gesammelten, großen Waldameisen mit 2 Theilen Weingeist bis zur Trockne, nach der Pharm. bavar. durch Abdestilliren eines Theiles von 1 Theil lebendigen Ameisen, 1 Theil Weingeist und 1 Theil Wasser, nach der Pharm. hass. durch Abdestilliren zweier Theile von 1 Theil lebendigen Ameisen, 2 Theilen Weingeist und $\frac{1}{2}$ Theil (nach der Pharm. boruss., hannov. und saxon. 2 Theilen) Wasser dargestellt und muß eine wasserhelle, eigenthümlich, aber nicht brenzlich riechende Flüssigkeit bilden, welche nach dem Neutralisiren mit Natron salpetersaures Silberoryd brausend zersetzt. Von der Pharm. slesv.-hols. ist statt des Ameisenspiritus eine Ameisentinktur, Tinctura Formicarum, aufgenommen worden, welche man durch mehrtägige Digestion von 1 Theil lebendigen Ameisen und 3 Theilen Weingeist bei $+20$ bis 25° und nachheriges Filtriren darstellt und eine bräunliche Farbe hat. Man wendet beide Präparate äußerlich zu stärkenden Waschungen und Einreibungen besonders gegen gichtische Krankheiten und chronische Rheumatismen an; auch innerlich wird der Ameisenspiritus mitunter angewendet, zu welchem Zweck aber wohl besser der von S. W. Döbereiner vorgeschlagene Ameisenäther (s. d. Art.) dienen möchte. — Als Acidum formicarum erudum hat die Pharm. univ. aus dem Dispens. suldens. ein Präparat aufgenommen, welches auf die Weise dargestellt wird, daß man 1 Pfund Ameisen, in einen leinenen Sack gebunden, in einem steinernen Gefäß mit 1 Pfund kochendem Regenwasser übergießt, nach einigen Stunden die wässerige Flüssigkeit abgießt und wieder 1 Pfund kochendes Wasser übergießt und dieses so oft wiederholt, als noch das aufgegoßene Wasser sauer reagirt, was nach dem vierten Aufguß gewöhnlich aufhört; sämmtliche wässerige Auszüge werden vermischt, filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt. Wird dann die filtrirte Flüssigkeit in einer gläsernen Retorte bis zu $\frac{1}{4}$ Theil abdestillirt, so erhält man als Rückstand das Acidum formicarum depuratum derselben Pharmacopöe, indem sie annimmt, daß die animalischen Theile mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergehen und die Säure zurückbleibe (!).

Acidum lacticum.

Chemische Bezeichnung Lct.

Acidum Lactis; Milchsäure, Mancyssäure, Reissäure.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Milchsäure macht einen Bestandtheil vieler thierischen Flüssigkeiten und namentlich, verbunden mit Harnstoff, des Urins aus und findet sich in den sauren Molken, wo sie wahrscheinlich aber zum Theil schon Produkt ist, indem sie sich in süßen Molken in geringerer Menge findet. Die Säure des gegohrnen Runkel-saftes, der gegohrnen weißen Rüben, des Sauerkrautes, der gegohrnen Abkochungen von Reis und Brechnüssen, der sauren Gerberlohe, des sauer-gewordenen Haferschleims, Mandelemulsion und des Stärkewassers ist fast reine Milchsäure, so wie sie überhaupt ein Produkt der schleimigen Gährung zu sein scheint. Sie wurde im Jahr 1780 von Scheele in den sauren Molken entdeckt, jedoch noch nicht rein dargestellt, Bouillon Lagrange suchte jedoch darzuthun, daß sie aus Essigsäure und thierischer Materie bestehe, wogegen aber Berzelius durch genaue Untersuchungen darthat, daß sie eine eigenthümliche Säure sei; Braconnot entdeckte dieselbe Säure in dem gegohrnen Reisswasser, hielt sie aber für eine eigenthümliche und benannte sie Reissäure. Pelouze und Gay-Lussac ermittelten viele ihrer chemischen Eigenschaften und Raspail suchte in der neueren Zeit ihre Eigenthümlichkeit zu bezweifeln und ging auf die Ansicht von Lagrange zurück, unterließ aber, den Hauptversuch Berzelius', dem zu Folge dieser keine Essigsäure finden konnte, anzustellen.

Darstellung. Man erhält die Milchsäure nach Mitscherlich auf die Weise, daß man die auf $\frac{1}{6}$ ihres Volumens abgedampften und filtrirten Molken durch Fällen mit Kalkerde von der Phosphorsäure befreit, die überflüssig zugelegte Kalkerde aus der von dem phosphorsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit durch Oxalsäure abscheidet, dann nochmals filtrirt, das Filtrat zur Syrupsdicke abdunstet und mit Alkohol auszieht, wobei der Milchzucker ungelöst bleibt. Aus der abgegossenen geistigen Lösung wird der Alkohol durch Abdampfen entfernt, dann die rückständige Säure in Wasser gelöst und durch Digestion mit kohlensaurem Bleioryd an Bleioryd gebunden, die Lösung des milchsauren Bleiorydes wird filtrirt und so lange mit schwefelsaurem Zinkoryd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher schwefelsaures Bleioryd ist und durch Waschen mit heißem Wasser von dem anhängenden milchsauren Zinkoryd getrennt wird; sämmtliche Lösungen des letzteren Salzes werden dann bis zum Salzhäutchen verdampft, der Krystallisation überlassen und die erhaltenen Krystalle durch Auflösen in heißem Wasser gereinigt; das gereinigte milchsaure Zinkoryd wird hierauf wiederum im Wasser gelöst und die Auflösung so lange mit Barytwasser vermischt, als ein Niederschlag entsteht, welcher reines Zinkoryd ist, während milchsaures Baryt in Auflösung bleibt; die Flüssigkeit wird von dem Niederschlag abfiltrirt und durch verdünnte Schwefelsäure die Baryterde daraus niedergeschlagen, worauf sie wieder filtrirt und anfangs in gelinder Wärme, dann aber im Vacuo der Luftpumpe über Schwefelsäure bis zur Consistenz eines Syrupes abgedampft, der nochmals durch Lösen in Aether und Verdampfen gereinigt wird. — In der größten Menge erhält man die Milch-

säure nach Pelouze und Gay-Lussac aus dem ausgepressten Runkelrübenjaft, welchen man etwa 2 Monate lang bei +25 bis 30°C. gähren und vollkommen sauer werden läßt, dann bis zur Syrupconsistenz verdunstet, wo in der Ruhe Mannazucker und Traubenzucker und zuweilen auch Salpeter auskrystallisiren, digerirt dann den von den Krystallen abgegossenen Syrup mit Alkohol, filtrirt und dampft die geistige Lösung mit etwas Wasser vermischet im Wasserbad ab; die rückständige wässerige Flüssigkeit, welche nun hauptsächlich Milchsäure enthält, sättigt man dann mit kohlensaurem Zinkoxyd, wobei sich noch viele fremde Stoffe abscheiden, bringt die filtrirte Lösung zur Krystallisation, löst die gebildeten Krystalle in kochendem Wasser, kocht die Lösung mit thierischer Kohle, filtrirt und bringt sie wieder zur Krystallisation, worauf man das reine milchsaure Zinkoxyd mit Barytwasser und den gebildeten milchsauren Baryt mit Schwefelsäure behandelt und sonst wie zuvor verfährt.

Eigenschaften. Die Milchsäure, wie sie durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhalten wird, ist ein Hydrat und stellt eine syrupähnliche, farblose Flüssigkeit dar, welche bei +20° ein spec. Gewicht von 1,215 hat, nicht riecht, aber sehr sauer schmeckt, durch Verdünnen mit Wasser auffallend an saurem Geschmack verliert, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich mit Alkohol und Aether mischen läßt; die wässerige Lösung nimmt in großer Menge phosphorfauren Kalk auf, was Essigsäure nicht thut, bringt Eiweiß zum Coaguliren und läßt sich mit kalter Milch vermischen, ohne daß diese gerinnt, was jedoch in der Siedhize statufindet. Wird das Milchsäurehydrat bei +250° in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so bildet sich größtentheils ein weißer krystallinischer Sublimat, welcher im gereinigten Zustand farblose, glänzende, rhomboidale Blätter bildet, bei +107° schmilzt, bei +256° unzersezt flüchtig ist, in Dampfform sich an der Luft entzündet läßt, schwach sauer schmeckt und sich nur langsam in kaltem, aber leicht in heißem Wasser auflöst und schon aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; durch Verdampfen der Lösungen erhält man aber wieder gewöhnliches Milchsäurehydrat, keine Krystalle; man betrachtet diesen Körper als wasserfreie Milchsäure, welche 2 Misch.-Gew. Wasser weniger als das Hydrat hat, wofür auch seine Umänderung in dieses spricht, wogegen aber dieses zu bemerken ist, daß die Milchsäure bei ihrer Verbindung mit Basen nur 1 Misch.-Gew. Wasser abgibt. Die Zusammensetzung der Milchsäure ist nach Pelouze und Gay-Lussac

$C_6H_4O_4$ im sublimirten Zustand,

$C_6H_5O_5$ mit Zinkoxyd verbunden,

$C_6H_5O_5 + HO$ als Hydrat.

Die Milchsäure ist zwar nicht officinell, aber wegen ihres Vorkommens in der Milch und ihr anderweites verbreitetes Vorkommen für den Pharmaceuten wichtig.

b) Stickstoffhaltige animalische Säuren.

Acidum hippuricum.

Chemische Bezeichnung Hp.

Acidum urobenczoicum; Hippursäure, Pferdeharnsäure, Harnbenzoesäure. Pharm. univ.

Allgemeines. In dem Urin grasfressender Thiere findet sich an Natron gebunden eine Säure, die man zwar schon lange kennt, aber für Benzoësäure hielt, bis Liebig nachwies, daß dieselbe eine eigenthümliche sei; sie wurde in der neuesten Zeit von Liebig auch im menschlichen Harn aufgefunden. Man erhält dieselbe aus dem frischen Urin der Pferde oder Kühe (längere Zeit sich selbst überlassener oder kochend eingedampfter Harn dieser Thiere gibt keine Hippursäure, sondern lediglich Benzoësäure, woher auch die Verwechslung mit dieser Säure herrühren mag), welcher bei gelinder, aber nie bis zum Kochen gesteigerter Temperatur bis auf $\frac{1}{10}$ seines Volumens eingedampft und sodann mit Salzsäure versetzt wird, bis deutliche saure Reaction eintritt; man überläßt die Flüssigkeit der Ruhe, wo unreine Hippursäure auskrystallisirt; man reinigt die gefärbten Krystalle entweder durch Behandlung mit thierischer Kohle, wobei jedoch viele Säure verloren geht, da diese mit so großer Kraft von der Kohle angezogen wird, daß sie sich nur schwierig wieder durch heißes Wasser ausziehen läßt, oder durch Einleiten von Chlorgas in die kochend heiße Lösung oder durch Vermischen mit etwas Salzsäure und Zusatz einer Chlorkalklösung, bis Farbe und Geruch verschwunden ist. — Die Hippursäure stellt lange, durchsichtige oder milchweiße, vierseitige und mit zwei Flächen zugespitzte Prismen dar, hat einen schwach bitterlichen Geschmack und röthet stark Lakmus, schmilzt in der Wärme zu einer öartigen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, wird in höherer Temperatur zersezt und unter Abscheidung von Kohle in Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, einem tonfoähnlich riechenden, festen krystallinischen Körper und in Blausäure verwandelt. Sie löst sich in 400 Theilen kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, auch in Alkohol, aber schwierig in Aether und bei gelinder Wärme ohne Färbung in Schwefelsäure; in erhöhter Temperatur entwickeln sich aus der schwefelsauren Lösung Benzoësäure und schwefelige Säure; durch Salpetersäure wird sie rasch in Benzoësäure, durch Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure, Ammoniak und Benzoësäure und durch Kochen mit Bleihyperoxyd und Wasser in Kohlensäure und Benzoësäure verwandelt, in Salzsäure ist sie aber ohne Zersezung löslich. Die Hippursäure ist nach Liebig der Formel $C_{12}H_8NO_2HO + HO$ zusammengesetzt und kann demnach als Benzamid = $C_{12}H_7NO_2$ mit Fumarsäure oder Quisquetsäure = C_4HO_3 oder auch als eine Verbindung von Benzoylwasserstoff = $C_{14}H_6O_2$ mit Blausäure = C_2NH und Ameisensäure = C_2HO_3 betrachtet werden. Die Hippursäure ist nicht officinell, verdient aber medicinisch geprüft zu werden; man kann sie zur Darstellung von Benzoësäure benutzen und sie soll auch an und für sich statt dieser Säure oder mit ihr vermengt im Handel vorkommen.

Acidum uricum.

Chemische Bezeichnung Ur.

Harnsäure, Urinsäure, Blasensteinsäure.

Allgemeines. In dem Harn der fleischfressenden Thiere findet sich eine eigenthümliche Säure, die sich z. B. aus dem menschlichen Harn nach dem Erkalten desselben als ein bräunlich oder gelblich gefärbtes Pulver,

gewöhnlich mit Ammoniak verbunden, niederschlägt; sie macht ferner den Hauptbestandtheil des Harns der niedrigen Thierklassen aus und wurde von Bauquelin in den Schlangenerkrementen, von Brugnatelli in den Erkrementen der Seidenwürmer und von Robiquet in den Santhariden aufgefunden. Auch die steinartigen Concretionen in den Gelenken Sichelkranker enthalten Harnsäure an Natron oder Ammoniak gebunden; sie bildet auch die meisten steinartigen Abfälle in der Harnblase der Menschen; der breiförmige Urin der Schlangen und Vögel besteht größtentheils aus harnsaurem Ammoniak, woraus auch der als Düngungsmittel dienende Guano größtentheils besteht. — Man gewinnt die Harnsäure am besten durch Lösen der freidenartigen Schlangenerkremte oder feingepulverte Harnsteine in siedender Aetzalkalilauge, Versetzen der Lösung mit überschüssiger Salzsäure, $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen des Niederschlags mit der Flüssigkeit und Auswaschen; durch nochmaliges Lösen des Niederschlags in siedender Aetzlauge und Zerlegung der siedend gesättigten Lösung durch Salzsäure erhält man die Harnsäure, welche sich erst in 10000 Theilen Wasser löst, rein. Der Guano muß, wenn aus ihm die Harnsäure gewonnen werden soll, erst mit Alkohol ausgekocht und dann mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen werden, ehe man ihn auf die angegebene Weise behandelt. Aus dem menschlichen Harn kann man nach Henry die Harnsäure auf die Weise darstellen, daß man ihn im frisch gelassenen Zustand mit Bleisüß fällt, den Niederschlag gut auswäscht, diesen dann nach und nach mit kohlensaurem Kali in der Wärme behandelt und aus der Flüssigkeit die Harnsäure durch Salzsäure abscheidet. — Die Harnsäure stellt im frisch gefällten Zustand ein gallertartiges Magma dar, welches schnell in weiße, feine, seidenglänzende, harte Schuppen oder Blättchen übergeht, ist schwerer als Wasser, ohne Geruch und Geschmack und schwer löslich in kaltem und wenig löslich in heißem Wasser, gar nicht in Alkohol und Aether; ein geringer Zusatz von Borax zum Wasser vermehrt ihre Löslichkeit ungemein und Rud. Böttcher hat hierauf eine Gewinnungsweise derselben basirt, welche darin besteht, 1 Gran Borax in 120 Gran Wasser zu lösen und mit dieser Lösung die harnsäurehaltigen Substanzen kochend zu behandeln, die Lösung aber in kalte Salzsäure zu filtriren, wo sich die Harnsäure wieder abscheidet; ein größerer Zusatz von Borax zum Wasser vermindert wieder die Löslichkeit. Die Harnsäure löst sich ohne Zerlegung in kalter Schwefelsäure, und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden, welches Verhalten ebenfalls zur Darstellung reiner Harnsäure benützt werden kann; in concentrirter Salzsäure ist sie etwas mehr löslich als in Wasser; in verdünnter Salpetersäure löst sie sich unter Zerlegung, indem sich gleiche Volumina Kohlensäuregas und Stickstoffgas entwickeln und in der Lösung einige neue, von Wöhler und Liebig entdeckte Stoffe, nämlich neben Ammoniak auch Alloran, Alloranthin, Harnstoff und Parabansäure befinden; wird diese Lösung eingedampft und mit Ammoniak übersättigt, so bildet sich eine purpurrothe Masse, welche von dem Entdecker Prout für eine eigenthümliche Säure gehalten wurde, die er Purpursäure nannte, nach Wöhler und Liebig aber Mureran ist (s. B. 2). (Dieses Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure und Ammoniak dient als Erkennungsmittel der Harnsäure, indem man einige Grane des zu prüfenden Körpers mit verdünnter Salpetersäure auf einem Uhrglase verdampft und dann den Rückstand mit einigen Tropfen Ammoniak übergießt). Bei der trocknen Destillation bildet sich Harnstoff, Cyansäure,

unlösliche Cyanursäure, Blausäure, etwas kohlenstoffreiches Ammoniak und als Rückstand eine stickstoffreiche, braune, kohlige Materie; mit Kalihydrat zusammengeschnitten bildet sich kohlenstoffreiches und cyanstoffreiches Kali, welches zuletzt in Cyanfalsium übergeht; beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Wasser bildet sich Harnstoff, Allantoin und Kohlenstoff. Die Harnsäure ist nach Liebig der Formel $C_{10}H_4N_4O_6$ entsprechend zusammengesetzt. Die Zersetzungsprodukte derselben sind nach Wöhler und Liebig:

Allantoin = $C_4H_2N_2O_3$ oder $4CN(Cy) + 3HO$, bildet sich beim Kochen der Harnsäure mit Bleihyperoxyd und wurde fertig gebildet von Boucquelin und Buniva in der Allantoinischen Flüssigkeit als Allantoinisäure aufgefunden; es bildet wasserhelle, glasglänzende, farblose, prismatische Krystalle rhomboëdrischer Krystallform, ist geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser löslich, wird von erhitzter Salpetersäure zersetzt, zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Ammoniak, bei der Berührung mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Kohlenstoff und Ammoniak und löst sich ohne Zersetzung in erwärmtem kohlenstoffreichem Ammoniak.

Alloran = $C_8H_4N_2O_{10}$, wurde schon von Brugnatelli als Erythrische Säure entdeckt; bildet sich beim vorsichtigen Eintragen von trockner Harnsäure in Salpetersäure von 1,4—1,5 spec. Gewicht und bildet große, farblose, durchsichtige, diamantglänzende Krystalle rhombenoktaëdrischer Form, verliert an der Luft 25% oder 6 Aequiv. Wasser, löst sich leicht in Wasser, hat einen edelhaften Geruch und einen schwach zusammenziehenden salzigen Geschmack.

Alloransäure = C_4HNO_4 , entsteht bei der Einwirkung ätzender Alkalien auf Alloran und krystallisirt in concentrirter gruppirteter Nadeln, löst Zink unter Wasserstoffentwicklung, wirkt für sich nicht fällend auf Silber-, Baryt- und Kalksalze, und wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

Mesoralsäure = C_5O_4 , bildet sich neben Harnstoff und Kohlenstoff beim Kochen der gesättigten Lösung von alloransaurer Baryterde oder Strontiaerde; eine sehr saure, krystallisirbare Flüssigkeit, welche Baryt- und Kalksalze fällt, durch Kochen und Abdampfen nicht zersetzt wird und, mit Ammoniak neutralisirt, mit Silbersalzen Niederschläge gibt, die bei gelinder Erwärmung unter heftigem Ausbrausen reducirt werden.

Mykomelinsäure = $C_5H_5N_4O_5$, wird erhalten, wenn Alloransäure mit überschüssigem Ammoniak bis zum Kochen erhitzt, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und noch einige Minuten gekocht wird; bildet frisch einen gelben gallertartigen Niederschlag, welcher zu einem porösen Pulver eintrocknet, sich wenig in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löst, die kohlenstoffreichen Alkalien zersetzt und mit Silberoxyd eine gelbe unlösliche Verbindung bildet; sie löst sich in ätzenden Alkalien und wird beim Kochen hiermit unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Parabansäure = $C_6N_2O_4 + 2HO$, bildet sich bei der Einwirkung mäßig concentrirter Salpetersäure auf Harnsäure oder Alloran und stellt farblose, dünne, sechsseitige Säulen von sehr saurem Geschmack dar, löst sich leicht in Wasser, schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich, zum Theil unverändert, zum Theil unter Bildung von Blausäure.

Oxalursäure = $C_6H_3N_2O_7 + HO$, bildet sich beim Erwärmen einer Lösung der Parabansäure in Ammoniak und wird aus dieser Lösung

durch Vermischen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und rasches Abkühlen niedergeschlagen; sie stellt ein blendend weißes, krystallinisches, lockeres Pulver dar, reagirt und schmeckt sauer, fällt mit Ammoniak, neutralisirt Silbersalze weiß und zerfällt beim Kochen ihrer wässerigen Lösung vollständig in Dräufäure und oralsäuren Harnstoff.

Thionursäure = $C_8H_7N_3S_2O_{14}$, bildet sich beim Zusammenreiben des Allorans mit schwefeliger Säure und stellt eine weiße, krystallinische, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche, sauer schmeckende und reagirende Masse dar.

Uramil = $C_8H_5N_3O_6$, bildet sich beim Erhitzen der kalt gesättigten wässerigen Lösung der Thionursäure und stellt federförmig vereinigte, dünne, harte Nadeln oder ein feines, aus kleinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes, leichtes, lockeres Pulver dar, wird an der Luft und in der Wärme rosenroth, löst sich wenig in heißem Wasser, leicht in Ammoniak und ätzenden Alkalien zu einer an der Luft purpurroth werdenden und metallisch glänzende grüne Krystallnadeln absetzenden Flüssigkeit, und wird von Schwefelsäure aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt.

Uramilsäure = $C_{16}H_{10}N_5O_{15}$, bildet sich beim Erhitzen der Lösung des Uramils in Kalilauge und stellt farblose, vierseitige Prismen oder feine seidenglänzende Nadeln dar, löst sich leicht in Wasser zu einer sauer reagirenden, beim Erhitzen schwach rosenroth werdenden Flüssigkeit und wird ohne Färbung und Gasentwicklung von concentrirter Schwefelsäure in eine weiße, krystallinische, in Alkalien lösliche Substanz verwandelt.

Allorantin = $C_8H_2N_5O_{10}$, wurde von Prout zuerst als ein Zersetzungsprodukt der Harnsäure durch Salpetersäure beobachtet und bildet sich auch bei der Einwirkung des Chlors auf Harnsäure und reducirend wirkender Materien auf Alloran; es stellt farblose oder schwach gelbliche, harte, schiefe, vierseitige, kurze Säulen dar, wird an ammoniakalischer Luft roth und metallisch grün schimmernd, giebt mit heißem Wasser eine sauer reagirende Lösung, geht beim Erhitzen mit Chlorwasser in Alloran über, gibt mit Silbersalzen einen schwarzen, metallischen Niederschlag, wird in der kochenden Lösung durch einströmendes Schwefelwasserstoffgas in Dialursäure verwandelt und stellt noch mannichfaltige andere Zersetzungserscheinungen dar.

Murerid = $C_{12}H_8N_5O_8$, ist ein Zersetzungsprodukt einer Menge von Processen, wo Harnsäure oder deren Zersetzungsprodukte mit Salpetersäure und Ammoniak in Berührung kommen; es bildet bei durchfallendem Licht granatrothe, bei reflectirtem Licht grün metallisch glänzende, kurze, vierseitige Prismen, löst sich nicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, mit indigblauer Farbe in kalter Kalilauge und wird durch alle Mineralsäuren zersetzt.

Mureran = $C_6H_4N_2O_5$, Prout's Purpursäure, bildet sich beim Lösen des Murerides in erwärmter Kalilauge und Zersetzen der entfärbten Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure; es stellt seidenglänzende Schuppen dar, löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Ammoniak und Kali und ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure, und wird in der ammoniakalischen Lösung an der Luft purpurroth.

Ueber die sauren Bestandtheile der Galle s. Fel Tauri inspissatum.

Zweite Abtheilung.

Von den organischen Salzbasen, Alkaloide.

1) Alkaloide des Opiums.

Morphium.

Chemische Bezeichnung Mo⁺.

Morphium purum, Morphinum, Morphia, Morphina; Morprium, Morphin, Papaverin. Pharm. boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Morprium findet sich mit den anderen unten angeführten basischen Körpern des Opiums, mit Mesconsäure, öfliger Opiumsäure, Saoutchouc u. s. w. (s. Bd. 1. den Art. Opium) verbunden in dem Opium und in dem Milchsaft des in Deutschland wachsenden Mohns (Papaver somniferum und orientale). Es wurde im Jahr 1804 von Serturner entdeckt, welcher das wässerige Opiumextrakt mit Ammoniak übersättigte und dabei einen grauen Niederschlag erhielt, an dem er zwölf Jahre später, im Jahr 1816, nachdem er diesen Niederschlag durch wiederholte Lösung in Weingeist, Wasser u. s. w. gereinigt hatte, die höchst merkwürdige Eigenschaft entdeckte, daß er trotz seiner organischen Beschaffenheit (nämlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehend), im Stande sei, die Säuren vollkommen zu sättigen, um krystallisirbare Salze zu bilden. Hierdurch wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker im hohen Grad erregt und führte diese zur Entdeckung der anderweiten organischen Salzbasen, die wir jetzt kennen und von denen mehrere officinell geworden sind, welche den wirkenden Bestandtheil der Heilmittel, aus denen sie gewonnen werden, ausmachen; Liebig wies endlich im dritten Decennium unseres Jahrhunderts nach, daß alle Pflanzenalkaloide nicht mehr und nicht weniger Stickstoff enthalten, als nothwendig ist, um mit in denselben enthaltenem (jedoch überschüssigem) Wasserstoff Ammoniak zu bilden. — Nach dem Serturner'schen, so wie nach den von einigen Chemikern später angegebenen Verfahren erhielt man jedoch kein reines Morprium, da diesen die übrigen alkalischen Stoffe des Opiums noch unbekannt waren; mit der Entdeckung dieser aber gelang es den Forschungen der sich mit der Darstellung der Basen des Opiums und der Ermittlung der Eigenschaften derselben beschäftigenden Chemikern und Pharmaceuten, das Morprium selbst nicht nur rein, sondern auch auf eine möglichst einfache Weise darzustellen, wie in Folgendem angegeben wird. Elementarisch wurde das Morprium zuerst von Pelletier und Dumas und dann von Regnault und Liebig untersucht.

Darstellung. Das Morprium wird nach Wittstock's verbessertem und von der Pharm. boruss. und hannov. aufgenommenem Verfahren auf folgende Weise gewonnen: 4 Theile Opiumpulver werden mit einer Mischung aus 32 Theilen destillirtem Wasser und 1 Theil reiner Salzsäure unter öfterem Umschütteln sechs Stunden lang in gelinder Wärme digerirt, dann

die helle Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand ausgepresst und in derselben Weise und mit derselben Menge Wasser und Salzsäure noch dreimal behandelt; die vereinigten sauren Auszüge werden mit 16 Theilen Kochsalz so lange geschüttelt, bis sich dieses gelöst hat, und dann so lange der Ruhe überlassen, bis sich alles Abgeschiedene abgesetzt hat, dann filtrirt und das Filtrat so lange mit Ammoniak vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht (ein geringer Ueberschuß von Ammoniak ist nicht nachtheilig, größere Mengen derselben lösen aber den abgeschiednen Morphinum zum Theil wieder auf). Man überläßt hierauf die Flüssigkeit mit dem Niederschlag zwei Tage der Ruhe, sammelt dann letzteren auf einem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und übergießt ihn so lange mit heißem Alkohol, als dieser etwas löst; die geistige Lösung wird in einer Retorte abdestillirt und der Rückstand der Krystallisation überlassen, wobei sich Morphinum (und Narkotin) ausscheidet; dieses wird mit kaltem Weingeist abgewaschen und hierauf in der hinreichenden Menge heißer Salzsäure, die zuvor mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden ist, gelöst; nach dem Filtriren und Erkalten geht die Flüssigkeit in eine krystallinische Masse über, welche durch Pressen zwischen Leinwand von dem flüssig bleibenden salzsauren Narkotin getrennt, dann aber in der hinreichenden Menge kochendem Wasser gelöst und die Lösung durch Ammoniak zersetzt wird; das sich hierbei ausscheidende Morphinum wird durch Lösen in der hinreichenden Menge kochendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt und nach dem Trocknen in gelinder Wärme vorsichtig aufbewahrt. — Die frühere Methode Wittstock's zur Darstellung des Morphinums besteht darin, das Opium wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser aufzuziehen, die Lösung durch Zusatz von salzsaurer Zinnauflösung von färbenden Theilen zu befreien, das Morphinum durch Ammoniak aus der Flüssigkeit niederzuschlagen, den Niederschlag wieder in Salzsäure zu lösen und der Krystallisation zu überlassen, das salzsaure Morphin durch Pressen zwischen Leinwand von dem salzsauren Narkotin zu scheiden, den ausgepressten Rückstand in Wasser zu lösen, die Lösung durch Ammoniak zu zersetzen und das ausgeschiedene Morphinum nach dem Auswaschen in kochendem Alkohol zu lösen und krystallisiren zu lassen. — Auch Henry und Blisson gaben eine der vorige ähnliche Vorschrift der Darstellung des Morphins; der salzsäurehaltige Auszug des Opiums wird nämlich mit Ammoniak oder Natron gefällt, die Mutterlauge und das Waschwasser des Niederschlages wieder mit etwas Salzsäure versetzt eingedampft, dann mit Ammoniak gefällt, sämmtlicher mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Krystallisation verdunstet, die krystallisirte und ausgepresste Masse wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit gereinigter Thierkohle behandelt, nach dem Filtriren durch Ammoniak zersetzt und der Niederschlag durch Lösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt. — Statt der verdünnten Salzsäure kann man sich auch anderer verdünnten Säuren, wie z. B. nach Serturner's Angabe der verdünnten Essigsäure, bedienen; man fällt den Auszug mit Ammoniak und reinigt das unreine Morphinum entweder durch Lösen in verdünnter Essigsäure, dampft die Lösung zu wiederholten Malen vorsichtig zur Trockene und löst den Rückstand wieder in Wasser, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt (wobei Farbstoff und Narkotin abgeschieden wird), schlägt das Morphinum mit Ammoniak nieder und verfährt nochmals wie zuvor oder man löst das mit kaltem Wasser und Weingeist gewaschene unreine Morphinum

in kochendem Alkohol, filtrirt heiß, überläßt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung und reinigt das auskrystallisirende Morphinum durch wiederholtes Lösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren. — *Winkler* entfernt aus dem Morphinum das Narkotin und die färbenden Theile durch kalte Digestion mit der 8fachen Gewichtsmenge Schwefelätherweingeist, wäscht das Unge löste mit kaltem Weingeist und löst es dann in 36 Theilen kochendem Alkohol von 0,823 spec. Gewicht, filtrirt und läßt erkalten. — Statt der verdünnten wässerigen Säuren hat man auch angesäuerten Alkohol behufs der Ausziehung des Morphiums aus dem Opium vorgeschlagen; nach *Staple* soll man das Opium erst mit verdünnter Essigsäure einige Zeit digeriren, dann aber Alkohol zusetzen und weiter digeriren, den filtrirten Auszug mit Ammoniak vermischen, und das nach einigen Tagen sich vollständig abscheidende Morphinum durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Lösen in Alkohol, und Krystallisiren reinigen; nach *Dulos* soll man das Opium mit absolutem Alkohol, dem $\frac{1}{96}$ Schwefelsäure zugesetzt ist, ausziehen, den Alkohol abdestilliren, den Rückstand in Wasser aufnehmen, die Flüssigkeit mit Thierkohle behandeln, nach dem Filtriren mit überschüssiger Kalkmilch zersetzen, den gewaschenen Niederschlag mit heißem Alkohol ausziehen, das etwas verdampfte Filtrat mit Wasser vermischen, um das Narkotin auszuschleiden, und um das beim Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit sich absetzende Morphinum durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Krystallisiren reinigen.

Man nahm früher an, daß das Opium durch wiederholtes Behandeln mit reinem Wasser nicht alles Morphinum an dieses abgäbe und besonders *Berzelius* behauptete, daß das mit Wasser erschöpfte Opium noch Morphinum und Narkotin enthalte, doch haben neuere Erfahrungen gelehrt, daß wiederholtes Behandeln mit Wasser dem Opium alles Morphinum extrahire und ein Säurezusatz eher schädlich als nützlich wirke, und deshalb haben viele neuere Vorschriften zur Darstellung des Morphiums den Zusatz von Säure zu dem zur Ausziehung des Opiums dienenden Wasser verworfen. Wir setzen hier voran die von *Dulos* angegebene Methode, welche von der Pharm. slesv.-hols., saxon. und badens. aufgenommen worden ist und in Folgendem besteht: Opiumpulver wird zu wiederholten Malen (gewöhnlich dreimal) mit der hinreichenden Menge Wasser extrahirt und der Rückstand ausgepreßt, der vereinigte Auszug mit $\frac{1}{3}$ des in Arbeit genommenen Opiums doppelt kohlensaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur so lange geschüttelt, bis sich dieses vollständig gelöst hat, von dem sich hierbei Abscheidenden abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung der überschüssigen Kohlensäure aufgekocht, das nach dem langsamen Erkalten innerhalb 24 Stunden herauskrystallisirende Morphinum mit kaltem Wasser abgewaschen und in der hinreichenden Menge sehr verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit dem doppelten Gewicht Weingeist vermischt, so daß ihr ganzes Gewicht ohngefähr $\frac{3}{4}$ des in Arbeit genommenen Opiums beträgt, dann durch einen geringen Ueberschuß von Ammoniak zersetzt, 24 Stunden der Ruhe überlassen, das sich dabei abscheidende Morphinum mit kaltem Wasser gewaschen, zum zweiten Male in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Ammoniak abgescieden und nach dem Waschen mit kaltem Wasser bei $+25^{\circ}$ bis 30° getrocknet. Die Pharm. saxon. schreibt vor, 1 Unze des nach dem Entfernen der Kohlensäure sich abscheidenden Morphiums in 8 Unzen Wasser aufzunehmen, dann tropfenweise so viel concentrirte Schwefelsäure zuzusetzen, bis Alles gelöst ist, die Lösung mit 20 Unzen Alkohol zu vermischen, diese Mischung

durch Ammoniak zu fällen und das nach 24 Stunden abgesehene Morphinum nach dem Waschen mit Wasser zu trocknen, die Pharm. badens. aber, die Lösung 1 Theiles des aus der Flüssigkeit nach Entfernung der Kohlensäure sich abgesehene Morphinums in 8 Theilen Wasser und der hinreichenden Menge Schwefelsäure, welche jedoch etwas vorwaltend und nachher noch mit 12 Theilen Alkohol vermischt sein muß, mit ohngefähr 3 Theilen gereinigter Knochenkohle bei $+50^{\circ}$ zu digeriren, dann abzufiltriren, mit Ammoniak zu fällen und das niedergeschlagene Morphinum entweder nochmals nach dem Lösen in schwefelsaurem Wasser und Vermischen mit Weingeist mit Kohle zu behandeln und durch Ammoniak zu fällen oder durch Lösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren zu reinigen. Die bei Befolgung dieser Methode enthaltenen geistigen Flüssigkeiten enthalten vorzugsweise Narкотin u. s. w., aber nur wenig Morphinum. — Aehnliche Methoden sind vorgeschlagen worden: von Robiquet, welcher den wässerigen Opiumauszug entweder mit Magnesia digerirt oder mit Ammoniak fällt und den Morphinum weiter reinigt; von Hottot, welcher den durch wiederholtes Behandeln des Opiums mit Wasser erhaltenen Auszug bis zu einem spec. Gewicht von 1,104 verdampft, die halb erkaltete Flüssigkeit vorsichtig mit Aezammoniak vermischt, bis sie neutral oder kaum alkalisch ist, wozu auf 2 Pfund Opium nur 3 Drachmen Aezammoniak erforderlich ist, dann filtrirt und so lange wieder Aezammoniak zusetzt, als ein Niederschlag entsteht; hiermit stimmt auch im Ganzen die von Anichini angegebene Methode überein; Girardin behandelt das unreine Morphinum mit verdünnter Schwefelsäure, zerlegt das Filtrat durch Aezammoniak und zieht aus dem gewaschenen und getrockneten Niederschlag das Narкотin durch Aether aus. — Die besten Methoden zur Gewinnung des Morphinums aus dem kalt bereiteten wässerigen Auszug des Opiums sind die von Merck und Mohr; nach ersterem soll in kleine Stücke zerschnittenes Opium mit kaltem Wasser wiederholt (ohngefähr 4 mal) ausgezogen und sämtliche Auszüge bis zur Syrupconsistenz verdunstet, die rückständige Flüssigkeit aber noch warm mit einem bedeutenden Ueberschuß von gepulvertem kohlensaurem Natron versetzt werden, und zwar so lange, als noch Ammoniakentwicklung stattfindet; man läßt hierauf das Ganze erkalten, wäscht den nach 24 Stunden in der Flüssigkeit sich gebildeten Niederschlag so lange mit kaltem Wasser, als dieses noch gefärbt wird, trocknet ihn und behandelt ihn hierauf im zerriebenen Zustand mit kaltem Weingeist von 1,85 spec. Gewicht, trocknet ihn wieder und behandelt ihn nun in der Kälte mit sehr verdünnter Essigsäure, so lange diese etwas löst, mit der Vorsicht, immer nur wenig neue Säure zuzusetzen und jedesmal abzuwarten, bis die Flüssigkeit neutralisirt ist, ehe man wieder zusetzt, und daß sie zuletzt auch nur schwach sauer reagirt; man läßt dann die Flüssigkeit durch ein Kohlenfilter laufen und schlägt aus der wasserhellen Flüssigkeit das Morphinum mit Aezammoniak nieder, löst den gewaschenen Niederschlag in heißem Alkohol auf und läßt die Lösung erkalten, wobei das Morphinum rein herauskrystallisirt. Nach Mohr, dessen Verfahren in die Pharm. univ. aufgenommen worden ist, wird das zerschnittene Opium drei- bis viermal mit der dreifachen Menge Wasser macerirt und jedesmal scharf ausgepreßt und der sämtliche Auszug in einen Kalkbrey gegossen, welcher ohngefähr $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{4}$ des in Arbeit genommenen Opiums Kalk enthält und einige Minuten hiermit gekocht (gießt man umgekehrt den Kalkbrey zu dem Opiumauszug, so setzt sich an die Wand des

Gefäßes eine zusammenbackende Masse an, welche sich schwierig löst); hierdurch wird zwar zuerst das Morphinum gefällt, aber im Ueberschuss des Kalks wieder gelöst, während das Narkotin vollständig und die Farbstoffe größtentheils niedergeschlagen werden. Die dunkelweingelbe Flüssigkeit wird durch ein leinenes Colirtuch gegossen und der kalkige Bodensatz mit kochendem Wasser ausgewaschen und gepreßt, die Flüssigkeit und das Waschwasser eingedampft, bis sie das Doppelte des Gewichts von dem in Arbeit genommenen Opium betragen, hierauf filtrirt, zum Kochen erhitzt und auf jedes Pfund Opium eine Unze Salmiakpulver zugefetzt. War die Flüssigkeit sehr concentrirt, so entsteht bei Zusatz des Salmiaks augenblicklich eine Fällung, in weniger concentrirtem Zustand aber krystallisirt das Morphinum gewöhnlich erst nach einiger Zeit, beim ersten Schütteln oder Umrühren dann jedoch augenblicklich, und fällt die Hälfte der Flüssigkeit in feinen Krystallnadeln an; es wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser abgewaschen, in Salzsäure und Wasser gelöst, in Kalkmilch gegossen, damit einige Minuten gekocht, filtrirt und durch Zusatz von Salmiak abgeschieden. Auch Thiboumery fällt zuerst die anderen Basen des Opiums zugefetzt mit Kalkhydrat, scheidet aber das Morphinum aus der vom Kalk abfiltrirten Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure und längeres Stehen an einem kühlen Orte als salzsaures Morphinum ab.

Nach Gregory wird das Opium mit der hinreichenden Menge Wasser zu wiederholten Malen und bis zur Erschöpfung bei $+30^{\circ}\text{C}$. digerirt, der sämmtliche Auszug vorsichtig bis zur Sättigung der vorhandenen Säure mit Marmorpulver versetzt, dann bis zur Syrupsdicke eingedampft, die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von eisenfreiem salzsaurem Kalk vermischt, das Ganze einige Minuten gekocht, dann in ein weites Gefäß gegossen und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, wobei sich sehr viele harzähnliche Flocken abscheiden (es muß jedoch die gehörige Menge Wasser getroffen sein, da bei zu viel oder zu wenig die Flüssigkeit unrein bleibt); die klare Flüssigkeit wird unter Zusatz eines Stückchen Marmors wieder verdampft, aufs Neue von dem gebildeten Absatz getrennt und geprüft, ob die hinreichende Menge salzsaurer Kalk vorhanden ist, indem man etwas davon mit der beim ersten Verdampfen erhaltenen concentrirten Flüssigkeit vermischt und dabei sich mekonsaurer Kalk abscheiden muß; ist dieses nicht der Fall, so muß noch salzsaurer Kalk zugefetzt werden. Man läßt dann erkalten, wobei sich salzsaures Morphinum abscheidet, welches zur Absonderung einer schwarzen Flüssigkeit scharf ausgepreßt, bei $+15^{\circ}$ in Wasser gelöst, durch feine Leinwand colirt und aufs Neue mit Zusatz von ein wenig salzsaurem Kalk zur Krystallisation befördert wird; das nachmals durch scharfes Pressen gereinigte salzsaure Morphinum wird wiederum in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas Salzsäure vermischt, wodurch die färbende Substanz löslicher gemacht wird, und zur Krystallisation befördert, das krystallisirte salzsaure Morphinum aber nachmals scharf ausgepreßt, in kochendem Wasser gelöst, die Lösung durch Zusatz von Kreide von der überschüssigen Salzsäure befreit, mit Thierkohle versetzt und mit so viel Wasser vermischt, daß das Morphinumsalz auch bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleibt, dann 24 Stunden bei einer $+88^{\circ}\text{C}$. nicht übersteigenden Temperatur digerirt und zuletzt filtrirt; ist das Filtrat nicht völlig wasserklar, so vermischt man es mit etwas Salzsäure, wodurch es entfärbt wird, und verdunstet zur Krystallisation, welche durch die überschüssige Säure, ohne Bildung eines sauren Salzes,

befördert wird. Die Krystalle werden in 6 Unzen schweren Parthieen zwischen Baumwollenlappen scharf ausgepreßt, in einer Trockenkammer bei $+38^{\circ}\text{C}$. getrocknet, die Kuchen von der äußeren etwas gefärbten Rinde durch Abschaben befreit, diese Schmutzhelle bei einer neuen Arbeit benützt, dann die gereinigten Kuchen, welche noch Codein enthalten, in Wasser gelöst und die Lösungen durch Ammoniak zerlegt. — Abgesehen von der zeitraubenden Arbeit fand Merck, daß diese so sehr angepriesene Methode eine geringere Menge Morphinum gebe, als nach seiner Methode erhalten wird.

Das Morphinum wird auch durch salzhaltiges Wasser aus dem Opium gezogen, wobei man zwar nicht die ganze Menge, sondern nur ohngefähr $\frac{7}{8}$ desselben, aber ziemlich schnell sehr rein erhält. Nach Robinet soll man das Opium zu wiederholten Malen mit der sechsfachen Gewichtsmenge einer Kochsalzlösung von 1,1155 spec. Gewicht behandeln, bis es erschöpft ist, und den Auszug verdampfen, wobei sich das unreine Morphinumsalz als eine braune harzige Materie auf der Oberfläche abscheidet; diese wird abgenommen und nach dem Lösen in Alkohol durch Krystallisation gereinigt, nach Merck aber erst mit ein wenig Alkohol behandelt, wobei sie sich in eine krystallinische Substanz verwandelt, und hierauf durch wiederholtes Lösen in Wasser und Krystallfieren gereinigt; die krystallinische Masse, welche Robinet als codeinsaures Morphinum betrachtete, aber in der Wirklichkeit salzsaures Morphinum ist, wird in Wasser gelöst und die Lösung durch Neganmoniak zerlegt, das abgeschiedene Morphinum aber durch Lösen in kochendem Alkohol und Krystallfieren gereinigt.

Nach Schindler soll man 1 Theil Opium mit 5 Theilen Wasser unter Kneten mit einem Bistill kochen, den erhaltenen Brei verdünnen, coliren und auspressen, den Rückstand aber noch einige Male mit heißem Wasser behandeln, die sämtlichen Flüssigkeiten bis auf 3 Theile eindampfen und kochend mit so viel Neganmoniak vermischen, daß die Flüssigkeit noch schwach sauer ist; es scheidet sich hierbei Harz, Narfotin und mekonsaure Kalkerde oder Magnesia ab, welche durch Filtriren entfernt werden; das Filtrat wird kochend mit Ammoniaküberschuß versetzt, wobei Morphinum niederfällt, welches so lange mit Wasser gewaschen wird, bis dieses farblos abläuft; es wird bei $+60$ bis 80° getrocknet, dann in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und nochmals in der Siedhize die Lösung erst durch wenig Ammoniak und nach dem Filtriren durch überschüssiges Ammoniak zerlegt und das abgeschiedene Morphinum auf eine der oben angegebenen Weise weiter gereinigt.

Die Pharm. austriac. hat in der Darstellung des Morphinums das von Guillemond angegebene Verfahren im Wesentlichen aufgenommen; man soll 1 Theil Opium mit 4 Theilen Weingeist von 1,91 (nach G. von 0,875) spec. Gewicht 8 Tage digeriren, dann die Flüssigkeit abgießen, den Rückstand auspressen und nochmals mit 2 Theilen Weingeist digeriren, die Tinkturen mit Wasser verdünnen, filtriren und das Gemische durch Ammoniak fällen, das abgeschiedene Morphinum aber durch Lösen in kochendem Alkohol von 0,85 spec. Gewicht und Krystallfieren reinigen.

Noch andere Chemiker und Pharmaceuten, wie Berzelius, Pelletier, Geiger, Lange, Bucholz, Pettenkofer, Choulant, Brandes und Pfendler u. A. haben Methoden zur Darstellung des Morphinums bekannt gemacht, die aber mehr oder minder umständlich sind und

kein reines Präparat liefern, und deshalb übergangen werden können. Schließlich ist jedoch noch derjenigen Methoden zu erwähnen, denen zu Folge nicht allein das Morphinum im Kleinen dargestellt, sondern auch seine absolute Menge im Opium bestimmt werden kann. Nach Merck soll man $\frac{1}{2}$ Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen Branntwein auskochen, die Tinktur abgießen, und den Rückstand nochmals mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämtliche Auszüge filtriren und mit 2 Drachmen kohlensaurem Natron vermischt zum Trocknen verdunsten, die rückständige braune Masse aber mit kaltem Wasser aufweichen, in einem schmalen Cylinderglas setzen lassen und abgießen, den Bodensatz nochmals mit etwas Wasser waschen, ihn aber dann mit 1 Unze Weingeist von 0,85 spec. Gewicht eine Stunde in Berührung lassen, hierauf das Ganze auf ein Filter bringen, hier noch mit Weingeist waschen, das Angelöste trocknen, in einem Gemische von $\frac{1}{2}$ Unze destillirtem Essig und eben so viel Wasser auflösen, durch das nämliche Filter laufen lassen, das Filter mit $\frac{1}{2}$ Unze derselben essigsauren Mischung auswachen, dann das Filtrat in einem hohen Cylinderglas mit Ammoniak in geringem Ueberschuß vermischen und hierbei die Wände des Glases mit einem Glasstock stark reiben, wobei Morphinum niederfällt, welches nach 24 Stunden gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen wird; von gutem Opium müssen auf diese Weise 30 bis 40 Gran aus $\frac{1}{2}$ Unze erhalten werden. Nach Duflos soll man behufs der quantitativen Bestimmung des in dem Opium enthaltenen Morphiums eine kleine, bestimmte Menge von jenem zu wiederholten Malen mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser ausziehen, die Auszüge mit dünner Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction vermischen, das Ganze auf ein Filter bringen, nach dem Ablauf der Flüssigkeit das auf jenem Zurückbleibende mit Kalkwasser auswachen, dann sämtliche Flüssigkeiten mit Salzsäure neutralisiren, bis auf die Hälfte oder den vierten Theil eindampfen, die rückständige Flüssigkeit mit Alkohol vermischen, abermals filtriren und nun durch einen geringen Ueberschuß von Ammoniak das Morphinum ausfällen, welches nach dem Waschen und nachherigen Trocknen gewogen wird.

Die Rückstände, welche bei der Ausziehung des Opiums behufs der Tinktur oder Extraktbereitung erhalten werden, sind nicht vollkommen von Morphinum erschöpft und können daher, wenn sie sich in gehöriger Menge angesammelt haben, nach einer der oben angegebenen Vorschriften auf Morphinum bearbeitet werden.

Erklärung. Das Morphinum ist in dem Opium an Mekonsäure gebunden enthalten und kann aus diesem sowohl als solches durch reines Wasser oder in Verbindung mit Essigsäure, Salzsäure u. s. w. durch Wasser und diese Säure entzogen werden; durch die Alkalien werden die Morphinumsalze, welche in Wasser nicht schwer löslich sind, zerlegt und Morphinum abgeschieden, welches sich wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in Wasser als pulverförmiger Niederschlag darstellt. Es werden aber auch zugleich durch diese Behandlung Narkotin, Harz, Farbstoff u. s. w. niedergeschlagen und das Waschen mit Wasser, Verbinden mit Säuren, Zerlegen durch Alkalien, Auflösen in Alkohol, Krystallisiren u. s. w. haben bloß zum Zweck, diese Verunreinigungen zu entfernen. Das Digeriren des Opiums mit Kochsalzlösung, wie es von Robinet angegeben worden ist, oder das Vermischen des Auszugs mit salzsaurem Kalk, wie Gregory vorgeschlagen hat, bezweckt, die Reinigung des Morphiums zu erleichtern, da die färbenden

Theile des Opiums, so wie auch das Morphin in solchen Salzlösungen schwer oder gar nicht löslich sind. Das Vermischen des Opiumauszuges mit Zinnauflösung bezweckt ebenfalls die Niederschlagung der farbigen Stoffe.

Eigenschaften. Das Morphin bildet im reinen und krystallisirten Zustande weiße, glänzende, durchsichtige, rechteckige Säulen, die entweder gerade oder schief abgestumpft und auch mit zwei Flächen zugespitzt sind, oder kubische — wahrscheinlich kurze, rechteckige — Säulen oder Oktaeder und enthält 2 Misch-Gewichte Krystallwasser, welches es in gelinder Hitze unter Schmelzung entläßt; sehr oft stellt das Morphin auch nur ein krystallinisches, mehr oder minder graulich weißes Pulver dar. Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, werden aber in gelinder Wärme unter Verlust von Krystallwasser undurchsichtig; nach dem Erstarren des bei gelinder Wärme geschmolzenen Morphiums stellt es eine krystallinische Masse dar. Das Morphin hat keinen Geruch und im feinzertheilten Zustand einen starken und anhaltend bitteren Geschmack und löst sich in ohngefähr 1000 Theilen kaltem und 400 — 500 Theilen kochendem Wasser, sehr schwierig in kaltem Weingeist, nach Bucholz in 24 Theilen kochendem Alkohol von 85%, nach Merck in 90 Theilen kaltem Alkohol von 96% zu einer sehr bitter-schmeckenden und alkalisch reagirenden Flüssigkeit, gar nicht oder nur sehr wenig in Aether und auch nur wenig in ätherischen Oelen, aber ziemlich leicht in alkalischen Flüssigkeiten und selbst in Kalkwasser, weshalb bei seiner Bereitung immer darauf gesehen werden muß, daß das Alkali, wenn es als Fällungs- und nicht als Lösungsmittel benutzt wird, nur wenig im Ueberschuß angewendet wird. Die wässrige Lösung des Morphiums färbt Jodsäure gelb, Goldauflösung blau, Silberauflösung in kurzem schwarzgrau und die violette Lösung des mineralischen Chamäleons schön grün; Morphin in Substanz färbt Jodsäure oder ein Gemische von jodsaurem Alkali und Schwefelsäure rothbraun wie Kermes und unter Entwicklung von Joddämpfen, (selbst bei 7000facher Verdünnung tritt noch gelbe Färbung ein) und Eisenchlorid dunkelblau, welche Färbung aber bald verschwindet; concentrirte Salzsäure wird roth gefärbt. An der Luft erhitzt verbrennt das Morphin mit Flamme und bei der trocknen Destillation gibt es die Produkte stickstoffhaltiger organischer Substanzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Morphin auf und färbt jene, je nach der Dauer der Einwirkung, grün, braun bis weinroth; die wässrige Lösung des Morphiums wird durch Gallustinktur, wenn diese frisch bereitet worden ist, gefällt; nur nach längerem Stehen der Gallustinktur tritt, selbst wenn sie auf die Lösungen anderer Alkaloide noch fällend wirkt, keine Fällung ein und dahin ist die Angabe der preussischen Pharmacopöe, daß das Morphin nicht durch Gallustinktur gefällt werde, zu berichtigen. — Das Morphin ist den neuesten Untersuchungen Liebig's und Regnault's nach der Formel $C_{33}H_{20}NO_6$ zusammengesetzt und enthält im krystallisirten Zustand 2 Anquiv. Wasser.

Prüfung. Das Morphin muß in den angegebenen Formen krystallisirt sein oder sich, wenn es pulverförmig ist, durch Auflösen in kochendem Alkohol und langsames Erkalten dahin überführen lassen; die Krystalle dürfen keine breiten Nadeln bilden, müssen bitter schmecken und sich in ägenden Alkalien auflösen und dürfen nichts oder nur wenig an Aether abgeben. Mit Essigsäure muß es ein in Wasser leicht lösliches und mit Salzsäure

ein etwas schwer lösliches, leicht krystallisirbares, bitteres Salz bilden; die Lösungen dieser Salze müssen durch Ammoniak stark gefällt werden.

Anwendung. Abgesehen davon, daß das Morphinum einen Haupt- oder besonders wirkenden Bestandtheil des Opiums (s. d. Wirkung desselben Bd. 1.) ausmacht, ist es auch für sich oder in Verbindung mit Säuren in der neueren Zeit als ein wichtiges Heilmittel erkannt worden und eignet sich in allen den beim Opium angeführten Krankheiten, wenn man die stark erhitende, blutaufregende und verstopfende Wirkung des letzteren vermeiden will, besonders aber in allen sehr schmerzhaften und krampfhaften Affektionen, wo es um rasche Linderung der heftigen Zufälle zu thun ist. Man gibt es innerlich in Pulver, Pillen, Bissen, Auflösungen und Schüttelmixturen zu $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Gran und äußerlich endermatisch zu $\frac{1}{4}$ bis 2 Gran, als Reizmittel zu Linimenten und Salben bei akuten und chronischen Nervenschmerzen, bei krampfhaften Nervenkrankheiten, chronischen Rheumatismen, chronischem Erbrechen und Purgiren (Cholera), Lungenschwindsucht als Palliativmittel, theils gegen den quälenden Husten und die Brustbeklemmung mit steckendem Auswurf, theils gegen die wechselnden Schweiß- und Darmausleerungen, ferner bei großer Aufregung im Nervensystem mit Schlaflosigkeit, schmerz- und krampfartige Augenleiden und als Antidot bei Strychninvergiftungen.

Das Morphinum bewirkt bei fortgesetzten größeren Gaben Uebelkeit, Magenschmerz, Erbrechen, Verstopfung, später Diarrhöe, allgemeine Schwäche, Kopfweh und Schlaflosigkeit, aber keine Pulsveränderung und Temperatursteigerung, wohl aber Hautjucken und Verminderung der Harnabscheidung, in noch größeren Gaben die allgemeinen Erscheinungen der Opiumvergiftung, aber in minder heftigem Grade. Da es jetzt häufig im Handel anzutreffen ist, so ist es ein leicht zugängliches Pflanzengift, welches zu Mißbrauch Veranlassung geben oder absichtslos statt eines anderen Mittels verabreicht und deßhalb ein Gegenstand gericht-chemischer Untersuchungen werden kann. Zur Ermittlung des Morphiums dienen dann, wenn es rein oder im unvermischten Zustand gelöst ist, die oben angegebenen Eigenschaften, denen zu Folge es leicht nachgewiesen werden kann. Schwieriger ist aber seine Erkennung in einem Gemisch von organischen Substanzen z. B. in Speisen, in dem Inhalt oder Erbrochenen des Magens u. s. w. Duflos schlägt für diese Fälle folgendes Verfahren vor: man extrahirt den zu untersuchenden Körper mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden ist, feiht den Auszug durch, verdunstet ihn in gelinder Wärme zur Honigconsistenz, zerrührt den Rückstand genau mit 10 bis 12 Granen gebrannter Magnesia, je nachdem mehr oder minder freie Säure vorhanden ist, übergießt dann das Ganze mit der vier- bis sechsfachen Gewichtsmenge Alkohol, schüttelt es gut untereinander und erhitzt es nach und nach beinahe bis zum Sieden, filtrirt noch heiß, wäscht das Unlösliche mit etwas Alkohol ab und läßt die geistigen Flüssigkeiten in einem mit Löschpapier bedeckten Glase an einem warmen Orte verdampfen, wo sich, wenn Morphinum vorhanden war, dieses in Krystallen von der oben angegebenen Form ausscheidet und weiter geprüft werden kann. Enthält die zu untersuchende Substanz keine fettigen oder harzigen Theile, so kann man sie sogleich mit so viel gebrannter Magnesia vermischen, daß alle vorhandene Säure gesättigt wird, dann in gelinder Wärme zur Honigconsistenz verdunsten oder, wenn der zu untersuchende Körper fest ist, ihn mit Wasser zur Honigconsistenz anrühren und dann auf

die angegebene Weise mit Alkohol ausziehen. Ist es aber darum zu thun, in einem Gemenge die Anwesenheit des Opiums selbst nachzuweisen, so muß man die beiden vorzüglichsten Bestandtheile desselben, das Morphinum und die Mekonsäure, isoliren und aus deren Eigenschaften die Untersuchung constatiren; man soll dann, ebenfalls nach Duflos, die Flüssigkeit mit so viel Essigsäure vermischen, daß eine merkliche saure Reaction eintritt, dann durch Leinwand seihen und zu der Flüssigkeit so lange eine kalt bereitete Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali setzen, bis das Gemische geröthetes Lakmuspapier blau färbt, hierauf filtriren, das Filtrat einige Minuten aufkochen und dann ruhig erkalten lassen; in dem sich bildenden Niederschlag wird das Morphinum aufgesucht und nachgewiesen, die überstehende Flüssigkeit aber mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, dann in reinem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt, durch Eindampfen concentrirt und durch Vermischen mit einer verdünnten Lösung von salzsaurem Eisenoryd auf Mekonsäure geprüft wird, die in dieser Lösung eine schöne rothe Färbung verursacht.

Narcotinum.

Chemische Bezeichnung. Na^+

Opianum Narcotin, Opian, Pharm. univ.

Allgemeines. Dieser in dem Opium und dem Saft mehrerer Papaver-Arten, nach Berzelius und Brandes an eine Säure gebundene, nach Pelletier und Robiquet im freien Zustand enthaltene basische Körper wurde im Jahr 1803 von Derosne im unreinen Zustand dargestellt und nach ihm Derosne'sches Salz genannt, von Serturner lange als ein basisches Morphinumsalz betrachtet und von Robiquet endlich im Jahr 1832 als eigenthümliches Pflanzenalkaloid erkannt und von Regnault und später von Liebig elementarisch untersucht. Es wird am einfachsten auf die Weise erhalten, daß man Opiumpulver mit Aether zu wiederholten Malen digerirt und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung an der Luft überläßt, wobei das Narcotin in reinen und großen Krystallen anschießt. Oder man kocht den durch wiederholte Behandlung mit Wasser behufs der Morphinumbereitung erschöpften Rückstand von Opium mit starker Essigsäure, wodurch das Narcotin gelöst wird, filtrirt den Auszug und fällt ihn mit Ammoniak, wodurch jenes im gefärbten Zustand erhalten wird; der Niederschlag wird in kochendem starkem Alkohol, dem etwas gereinigte thierische Kohle zugesetzt ist, aufgelöst und kochend heiß filtrirt, wo dann das Narcotin beim Erkalten auskrystallisirt. Oder die durch Wasser erschöpfte Opiumrückstände werden mit Alkohol von 80 % zu wiederholten Malen digerirt, die Flüssigkeiten nach dem Filtriren bis zu $\frac{1}{3}$ abdestillirt, und noch kochend heiß in ein flaches Gefäß gegossen; nach 24 Stunden ist das Narcotin zum größten Theil in gefärbten Nadeln auskrystallisirt und kann durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt werden; auch aus dem nach Duflos durch Vermischen des

wässerigen Opiumauszuges mit doppelt kohlensaurem Kali erhaltenen Niederschlag kann das Narkotin durch Behandeln mit siedend heißem Alkohol u. s. w. erhalten werden. Ist das Opium behufs der Morphinumgewinnung mit salzsäurehaltigem Wasser extrahirt und der Auszug mit Ammoniak gefällt worden, so geht auch das Narkotin in die Lösung und in den Niederschlag mit über, kann aber durch Behandlung desselben mit sehr verdünnter Essigsäure ausgezogen werden oder bleibt bei dem nachherigen Lösen des Morphiums in Salzsäure und Krystallisiren aus verdünntem Weingeist gelöst und kann durch Ammoniak abgetrennt und durch Behandlung mit Aether gereinigt werden. — Es bildet im reinen Zustand entweder farblose, durchsichtige, glänzende, büschelförmig vereinigte, gerade rhombische Säulen oder platt gedrückte große Nadeln oder ein zartes, lockeres, weißes Pulver, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in kaltem und nur in 500 Theilen kochendem Wasser, aber in 20 Theilen kochendem Weingeist von 80° und in 50 Theilen kochendem Aether, so wie auch etwas in ätherischen und fetten Oelen, aber nicht in wässerigen Alkalien und Kalkwasser; die weingeistige und ätherische Lösung schmeckt sehr bitter und reagirt nicht alkalisch, obgleich das Narkotin mit den Säuren krystallisirbare Salze bildet, die jedoch auch sauer reagiren. Es schmilzt bei +170°, wobei es 7% Krystallwasser verliert, und erstarrt bei +130°, beim langsamen Abkühlen krystallinisch, beim raschen zu einer durchsichtigen zerspringenden Masse; beim Schmelzen und Erhitzen bis zu 222° bildet sich nach Wöhler neben einer noch nicht näher untersuchten, aber von dem Gotarnin (s. unten) und Narkotin bestimmt verschiedenen alkalischen Substanz eine eigenthümliche Säure, welche er *Humopinsäure* nennt; sie ist nach der Formel $C_{40}H_{10}O_{14}$ wahrscheinlich zusammengesetzt, bildet eine dunkelbraune amorphe Masse, ist schmelz- und brennbar, löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, mit tiefgelber Farbe in Alkohol und bildet mit den Alkalien safrangelbe Lösungen, welche in Baryt- und Bleisalzen dunkelbraune, gelatinöse Niederschläge bewirken. — Das Narkotin wird in noch höherer Temperatur vollständig zersetzt. Es färbt Eisenoxydsalze nicht blau und röthet nicht die concentrirte Salpetersäure, färbt sich aber mit concentrirter Schwefelsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist, blutroth. Das Narkotin zeichnet sich besonders dadurch aus, daß eine mit sehr verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung desselben, welche möglichst damit gesättigt ist, beim vorsichtigen Verdampfen bis zur Trockne einen Rückstand gibt, welcher bei weiterem allmähligem Erhitzen citronengelb, dann roth und zuletzt schön grün wird und sich auch mit dieser Farbe in Wasser löst. Wird das Narkotin nach Wöhler bei Gegenwart einer Säure oxydirenden Einflüssen ausgesetzt, so zerfällt es unter Entwicklung von Kohlensäure in stickstofffreie Säure und in eine organische Base, nämlich beim Kochen einer Lösung desselben in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit fein geriebenem Braunstein in *Opiansäure* = $C_{20}H_4O_9 + HO$, welche schwierig in kaltem Wasser löslich ist und in dünnen, schmalen, oft baumwollenförmig verzweigten oder concentrisch strahlig vereinigten Prismen anschießt, und beim Kochen der schwefelsauren Lösung des Narkotins mit Bleihyperoxyd in *Hemipinsäure* = $C_{10}H_2O_5 + HO$, welche löslicher in Wasser ist und in farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt; die alkalische Substanz hat Wöhler *Gotarnin* genannt; sie ist im Wasser und Weingeist leicht löslich und eine großstrahlige, tiefgelbe Masse. Durch Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge wird das Narkotin, ebenfalls nach Wöhler, eigenthümlich, ohne

anscheinenden Verlust von Kohlenstoff und Stickstoff, und zwar in eine Art Säure verwandelt, die aber sehr leicht wieder in Narkein übergeht und noch nicht isolirt dargestellt werden konnte. — Das Narkein ist nach Liebig der Formel $C_{48}H_{24}NO_{15}$, nach Regnault aber der Formel $C_{44}H_{23}NO_{15}$ entsprechend zusammengesetzt. — Es äußert zwar keine auffallende Wirkungen als Heilmittel, ist jedoch als Bestandtheil des Opiums von Interesse.

Codeinum.

Chemische Bezeichnung Co.^+

Codeinum, Codein. Pharm. univ.

Allgemeines. Dieses ebenfalls in Opium enthaltene und im Jahr 1832 von Robiquet entdeckte, zuerst von diesem und Couerbe, später von Regnault, Gregory, Will und Liebig elementarisch untersuchte Alkaloid kann bei der Bereitung des Morphins als Nebenprodukt gewonnen werden, indem es wegen seiner größeren Löslichkeit in den weingeistigen Mutterlaugen zurückbleibt, aus welchen das Morphin gefällt worden ist; diese werden eingedampft, der Rückstand mit etwas Wasser und gebrannter Magnesia zerrieben, von Neuem eingedampft, der Rückstand mit Aether digerirt, die ätherische Lösung mit so viel Wasser vermischt, als sie zu lösen vermag und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Codein ankrystallisirt. Oder das nach Gregory's Methode erhaltene salzsaure Morphin wird, nach der Angabe Robiquet's, in Wasser gelöst, das Morphin durch Ammoniak niederschlagen und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet, wobei ein Doppelsalz von salzsaurem Ammoniak und salzsaurem Codein anschießt; dieses wird ausgepreßt, mit wenig Wasser gewaschen und mit Kalilauge behandelt, wo unreines Codein als eine klebrige, aber bald erhärtende und krystallinisch werdende Masse abgetrennt und durch Behandlung mit Aether und freiwillige Verdunstung gereinigt wird. — Wird der nach Merck in dem wässerigen Auszug des Opiums durch kohlensaures Natron gebildete Niederschlag von unreinem Morphin mit kaltem Weingeist extrahirt, die weingeistige Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure gesättigt, nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser versetzt, so lange Trübung entsteht, sodann filtrirt, das Filtrat zur Syrupconsistenz verdunstet, nun mit einem gleichen Volumen mäßig starker Kalilauge und seinem vierfachen Volumen Aether in verschlossenem Gefäß geschüttelt und die oben aufschwimmende ätherische Flüssigkeit abgenommen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt ebenfalls reines Codein, wovon noch ein Theil in der alkalischen Flüssigkeit zurückbleibt und durch mehrmalige Behandlung derselben mit Aether gewonnen werden kann. — Das Codein krystallisirt aus Wasser in sehr regelmäßigen, farblosen, durchsichtigen Octaedern, welche 2 Misch-Gewicht oder 5,8% Wasser enthalten, und aus Aether in kurzen, durchsichtigen, weißen Nadeln, welche bei $+150^{\circ}\text{C.}$ ohne Gewichtsverlust schmelzen; es schmeckt für sich, wie in seinen Lösungen, stark bitter und reagirt stark alkalisch, löst sich in 80 Theilen kaltem und in 17 Theilen heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in wässerigen Alkalien und röthet sich nicht mit Salpetersäure. Nach den Untersuchungen Reg-

nault's, Gregory's und Will's ist das Codein der Formel $C_{35}H_{20}NO_5$, entsprechend zusammengesetzt, was auch Liebig bestätigt, während die Resultate Regnault's und Couerbe's zur Aufstellung der Formel $C_{32}H_{20}NO_5$ führten. — Das Codein ist für sich nicht officinell, ist aber ein Bestandtheil des Opiums und der daraus bereiteten Heilmittel; es verdient jedoch für sich angewendet zu werden, da es Kranken einen ruhigen, sanften Schlummer ohne nachherige Schwere des Kopfes gewähren soll und es auch ein Bestandtheil des nach der Gregory'schen Methode bereiteten salzsauren Morphiums ist, welches die schottischen Aerzte allen übrigen Opiumpräparaten vorziehen.

Paramorphium.

Chemische Bezeichnung. Th.⁺

Paramorphium, Thebainum; Paramorphium, Thebain.

Allgemeines. Dieses von Thiboumery zuerst dargestellte, von Pelletier und später von Couerbe, nachher von Kane elementarisch untersuchte Alkaloid findet sich im Opium nur in sehr geringer Menge und läßt sich nur bei Behandlung größerer Menge desselben darstellen, wo es sich dann zum größten Theil im Rückstand vom wässerigen Auszug befindet und mit Narkotin aus diesem gezogen wird, wegen seiner größeren Löslichkeit aber in der Mutterlauge der geistigen Lösung bleibt. Man erhält es auch, wenn man den durch Kalkmilch im wässerigen Opiumauszug erhaltenen Niederschlag mit Wasser bis zur Farblosigkeit desselben wäscht, dann in verdünnter Salzsäure löst und die Flüssigkeit durch Ammoniak zersetzt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und mit Alkohol oder Aether auszieht; aus diesen Lösungen krystallisirt das Paramorphium in farblosen körnigen oder nadelförmigen Krystallen, welche durch Reiben stark negativ elektrisch werden; es schmeckt scharf und metallisch, reagirt stark alkalisch, löst sich schwierig in Wasser, aber leicht in kaltem Alkohol und Aether, schmilzt bei $+130$ bis 150° und erstarrt bei $+110^\circ$, wird in höherer Temperatur zersetzt und durch concentrirte Säure verharzt; durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure wird es roth, aber nicht durch bloße Salpetersäure; es färbt Eisenoxydsalze nicht blau. Das Paramorphium ist nach Kane der Formel $C_{25}H_{14}NO_5$, nach den früheren Untersuchungen von Pelletier und Couerbe aber der Formel $C_{25}H_{14}NO_4$ entsprechend zusammengesetzt. — Man kennt seine medicinischen Wirkungen noch wenig oder gar nicht, doch verdient es hierauf, wie die übrigen Bestandtheile des Opiums, genauer geprüft zu werden.

Pseudomorphium, Pseudomorphium.

Allgemeines. Dieses Alkaloid wurde von Pelletier im Jahr 1832 entdeckt und elementarisch untersucht und nur zweimal bei der Verarbeitung größerer Quantitäten Opium dargestellt, ist aber nicht in jedem Opium enthalten; er stellte es auf diese Weise dar, daß er das wässerige Opiumextrakt mit Ammoniak fällte, den Niederschlag in Natriatron löste (wobei Pseudomorphium und Morphinum gelöst wird, Narkotin aber ungelöst bleibt), die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigte, die Lösung zur Ent-

fernung des Morphioms mit Ammoniak fällte und die abfiltrirte Flüssigkeit verdampfte, wobei das Pseudomorphium in glimmerartigen Blättern krystallisirte und durch Lösen in kochendem Wasser und Versetzen mit Ammoniak gereinigt wurde. Es stellt glänzende Blättchen dar, löst sich schwierig in Wasser, nur wenig in verdünntem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether, leicht in den Lösungen der fixen ägenden Alkalien, aber in Ammoniakflüssigkeit nicht mehr als in Wasser, nur wenig in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, leichter in Salzsäure und besonders in Essigsäure und färbt sich mit Eisenorydsalzen blau, wie das Morphiom, die Verbindung wird aber beim Kochen grün. — Es soll nach Pelletier der Formel $C_{27}H_{18}NO_{14}$ entsprechend zusammengesetzt sein.

Anderweite nicht alkalische Stoffe des Opiums.

Narceinum, Narcein.

Allgemeines. Dieser ebenfalls im Opium vorkommende Körper wurde im Jahr 1832 von Pelletier entdeckt und von ihm, so wie später auch von Souerbe elementarisch untersucht und findet sich in dem magnesiahaltigen Rückstande nach dem Ausziehen des Codeins mittels Aether, aber nur in sehr geringer Menge und, wie es scheint, nicht in allen Opiumsorten. Man erhält es aus dem wässerigen Opiumextrakt, wenn man dasselbe durch Lösen in Wasser, Filtriren, Versetzen des Filtrates mit etwas überschüssigem Ammoniak, Aufkochen zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks, Erkaltenlassen, Filtriren, Concentriren der Flüssigkeit und Versetzen mit Barytwasser von Mekonsäure, Mekonin, Morphiom und Narkotin geschieden und dann das Filtrat durch Versetzen mit überschüssigem kohlen-saurem Ammoniak vom Baryt befreit hat; man dampft dann das Filtrat bis zur Syrupsdicke ab, wo nach einigen Tagen unreines Narcein auskrystallisirt; dieses wird durch Abtröpfeln und Abpressen von der Mutterlauge getrennt, dann kochend in Alkohol von 0,823 spec. Gewicht gelöst, die Lösung filtrirt, durch Verdampfen oder Destillation von dem größten Theil des Weingeists befreit und der Rückstand der Krystallisation überlassen, die erhaltene Krystallmasse aber zu wiederholten Malen in Alkohol umkrystallisirt und endlich von anhängendem Mekonin und Codein durch Behandeln mit Aether, in welchem das Narcein unlöslich ist, getrennt. — Es krystallisirt in weißen, seidenartig glänzenden, zarten, zum Theil (aus der wässerigen Lösung) platten und verfilzten Nadeln, hat einen schwach bitteren Geschmack mit einem dem durch Galvanismus erregten ähnlichen metallischen Nachgeschmack, löst sich in 375 Theilen kaltem und 230 Theilen kochendem Wasser, leichter als das Narkotin in Weingeist, gar nicht in Aether; die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch basisch und wird mit hinreichenden Mengen Chlorcalcium vermischt erst roth, dann violett und zuletzt dunkelblau gefärbt. Es schmilzt bei ohngefähr $+92^{\circ}C$. und wird in höherer Temperatur unter Bildung eines sauren Destillats zersezt. Durch starke concentrirte Mineralsäuren wird es zerstört, mit etwas Wasser verdünnte rauchende Salzsäure färbt die Krystalle azurblau, sie lösen sich aber farblos in Wasser und geben beim Verdampfen der Lösung dieselbe Farbenerscheinung, wie die mit Chlorcalcium versetzte wässerige Lösung; in Eisenorydsalzen bewirkt es keine blaue Färbung. In verdünnten Säuren löset sich das Narcein, ohne dieselbe zu neutralisiren, und beim Verdampfen

der Lösung setzt sich unverändertes Narcein ab. Es ist nach Pelletier nach der Formel $C_{32}H_{24}NO_{16}$, nach Souerbe aber nach der Formel $C_{28}H_{20}NO_{12}$ zusammengesetzt.

Meconium, Meconinum, Meconin.

Allgemeines. Diese Substanz wurde von Souerbe im Jahr 1832 im Opium entdeckt, elementarisch untersucht und wird erhalten, indem man Opium mit Wasser erschöpft, den Auszug bis auf 8°B. concentrirt, durch Ammoniak fällt und mit Wasser wäscht; sämmtliche ammoniakalische Flüssigkeiten werden zur Syrupconsistenz verdampft und 2 bis 3 Wochen an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, wo dann unreines Meconin mit meconsauren Salzen auskrystallisirt; die Krystalle werden zwischen Filtrpapier gepreßt, dann in kochendem Alkohol von 36°B gelöst, der Alkohol bis zu $\frac{1}{3}$ abdestillirt und der Ruhe überlassen, wobei Meconin krystallisirt und noch eine größere Menge desselben durch weiteres vorsichtiges Verdampfen der Mutterlange erhalten werden kann. Man reinigt nun die Krystalle wiederum durch Pressen und bringt sie mit kochendem Wasser in Berührung, wobei das Meconin örlartig schmilzt und sich in dem Wasser löst; man setzt so viel Wasser zu, bis Alles durch Kochen gelöst ist, behandelt die braune Auflösung mit Thierkohle, filtrirt und läßt erkalten, wobei Meconin krystallisirt, das durch Umkrystallisiren in Aether gereinigt wird. — Das dem unreinen Morphinuniedererschlag anhängende Meconin kann man auf die Weise gewinnen, daß man jenen mit Aether behandelt, wodurch dieses und Narkotin gelöst wird; das vom Aether befreite Meconin wird mit Wasser und thierischer Kohle gekocht, wodurch Narkotin und die färbenden Stoffe entfernt werden. — Es stellt weiße, sechsseitige, mit zwei Flächen zugespitzte Prismen dar, hat keinen Geruch und anfangs keinen, hintennach aber einen scharfen Geschmack, reagirt weder sauer noch basisch, löst sich in 266 Theilen kaltem und 18 Theilen kochendem Wasser, wobei es zuvor örlartig schmilzt, viel leichter in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen und in den fixen Alkalien, aber nicht in Ammoniak; die wässerige Lösung wird durch Bleiesig gefällt, die weingeistige gibt mit Bleisalzen, Zinnsalzen und Alaun schöne Lackfarben. Es schmilzt bei +90° und ist bei +155° ohne Zersetzung flüchtig und brennt an der Luft erhitzt mit heller Flamme. Es löst sich in der mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnten Schwefelsäure klar und farblos auf, beim Erwärmen und Verdunsten wird die Flüssigkeit dunkelgrün und auf Zusatz von Alkohol roth; beim Verdunsten dieses aber wieder grün; Wasser fällt daraus braune Flecken unter rother Färbung der Flüssigkeit, die durch Ammoniak noch erschöpft wird. Das Meconin löst sich auch in Essigsäure oder Salzsäure, ohne dieselbe zu neutralisiren und wird durch concentrirte Salpetersäure in Meconinsalpetersäure, Acidum meconitrosum, und von Chlor in Mechloinsäure, Acidum mechloricum, verwandelt. — Das Meconin ist nach Souerbe der Formel $C_{10}H_5O_4$, die Meconinsalpetersäure der Formel $C_{20}H_9NO_{12}$ und die Mechloinsäure oder Mechlorsäure der Formel $C_{14}H_7Cl_3$ entsprechend zusammengesetzt, die Meconinsalpetersäure oder Nitromeconinsäure bildet gelbe, regelmäßige Krystalle, reagirt sauer, schmilzt bei +150° und sublimirt bei +190°C. zum Theil unverändert unter Entwicklung nach bitteren Mandeln riechender Dämpfe, löst sich in Wasser, Alkohol und ohne Farbe

in Aether, ohne Zersetzung in concentrirten Säuren und mit intensiv rothgelber Farbe in Alkalien und fällt in der wässrigen Lösung Eisensalze röthlichgelb und Kupfersalze grün. Die Mechloinsäure oder Mechloresäure bildet im reinen Zustand weiße, perlmutterglänzende Blättchen oder kurze, vierseitige Prismen, schmilzt bei $+160^{\circ}$ und verflüchtigt sich bei $+165^{\circ}\text{C.}$, reagirt stark sauer, löst sich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, wird durch Salpetersäure, aber nicht durch Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt und wirkt auf Blei- und Kupfersalze fällend.

Porphyroxinum, Porphyroxin.

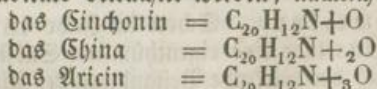
Allgemeines. Diese Substanz wurde von Merck einmal in einem bengalischen Opium aufgefunden und auf diese Weise erhalten, daß Opiumpulver zuerst mit Aether und nachher mit Wasser, dem etwas kohlensaures Kali zugesetzt ist, ausgezogen, der getrocknete Rückstand aber wieder kochend mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdampft wird, wobei Porphyroxin mit Codein und Thebain zurückbleibt; der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, wobei Porphyroxin und Thebain niederfallen und durch Behandlung mit Weingeist getrennt werden. — Es bildet feine glänzende Nadeln, ist weder sauer noch basisch, löst sich in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren ohne Farbe und wird aus den sauren Lösungen durch Alkalien als eine lockere, voluminöse Masse niedergeschlagen, die beim Erwärmen harzartig zusammenschmilzt und dann leicht zerreiblich ist; die sauren Lösungen werden beim Kochen roth, aber durch Alkalien dann noch weiß gefällt, der Niederschlag löst sich aber dann in Essigsäure mit rother Farbe, während die Lösung des unveränderten Porphyroxins in Essigsäure selbst beim Kochen nicht roth wird. In concentrirten Mineralsäuren löst sich das Porphyroxin mit olivengrüner Farbe, in Salzsäure mit purpurrother Farbe; letztere Lösung wird durch Gerbstoff und Zinnfalz lactartig, durch Goldchlorid schmutzig roth und durch Bleizucker rosenroth gefärbt.

Obgleich diese drei Stoffe nicht alkalischer Natur sind, und keine medicinische Anwendung haben, so sind sie doch als Bestandtheile des Opiums von Interesse.

2) Alkaloide der Chinarinden.

Geschichtliche Vorbemerkung. Schon im Jahr 1811 entdeckte Dr. Comès in der grauen Chinarinde eine eigenthümliche Substanz, welche krystallisirbar ist und von ihm als der wirkende Bestandtheil der Rinde erkannt wurde; er nannte sie Cinchonin, nach dem Gattungsnamen der Stammpflanze der ächten Chinarinde. Houtton Labillardiere stellte es im Auftrag Lhenard's nach der von Comès angegebenen Methode dar und bemerkte dabei eine große Aehnlichkeit mit den damals bekannten Pflanzenalkaloiden, wurde jedoch durch anderweite Arbeiten von den weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand abgehalten, theilte aber seine Resultate mit der Bitte einer weiteren Verfolgung seiner Beobachtungen an Pelletier und Caventou mit, welche auch darauf eingingen, das Cinchonin darzustellen und sich durch ihre Untersuchungen bald überzeugten, daß dieser Körper wirklich die Eigenschaften einer Basis besitze. Hierdurch wurden diese beiden Chemiker veranlaßt, die verschiedenen Sorten der Chinarinde,

welche bereits von Fourcroy, Vauquelin und anderen Chemikern untersucht worden waren, neuen, genaueren Untersuchungen zu unterwerfen, um zu ermitteln, an welche Säure diese Salzbasen gebunden sei; sie dehnten ihre Untersuchungen auch auf die gelbe und rothe Chinarinde aus und fanden in ersterer noch eine zweite, von dem Cinchonin verschiedene Salzbasen, welche sie Chinin nannten, und in letzterer eine größere Menge Cinchonin, als in der grauen Chinarinde, jedoch mit dem neuentdeckten Chinin gepaart. Infolge später angestellter Untersuchungen fanden sie in den verschiedenen Sorten der ächten Chinarinden beide Salzbasen, wiewohl in verschiedenen Verhältnissen, zusammen und zwar hauptsächlich an Chinasäure und Gerbstoff gebunden. Auch das Chinin wurde bald und zwar als der noch mehr wirkende Stoff der Chinarinden erkannt und beide Basen sowohl für sich, als in Verbindung mit Säuren als Arzneimittel aufgenommen. Sie wurden anfangs nach der von Pelletier und Caventou angegebenen Methode dargestellt, nämlich das geistige und eingedampfte Extract durch mit Salzsäure angeäuertes Wasser auszuziehen, die Flüssigkeiten mit überschüssiger Magnesia zu kochen und aus dem Niederschlag die Pflanzenbasen mit Alkohol auszuziehen und diese durch Aether zu trennen, man überzeugte sich aber bald, daß diese Methode zu kostspielig sei, ohne eine absolute Reinheit der Präparate und die gehörige Ausbeute zu erzielen, indem die natürlichen Salze der Chinabasen, das chinasäure und gerbsäure Chinin und Cinchonin durch Weingeist oder reines Wasser nicht vollständig extrahirt werden. Baretton führte zuerst das rationellste Verfahren zur Gewinnung der Chinabasen ein, welches darin besteht, die natürlichen Salze derselben durch Behandlung mit wässerigen Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) zu zerlegen und als salzsaure oder schwefelsäure Sätze zu extrahiren, und Henry, Herrmann, Wittstock, Stolze, Duflos und andern Chemikern und Pharmaceuten sind manche Verbesserungen dieser Methode und die Erfahrung zu danken, daß sich die Salzsäure besser als die Schwefelsäure zur Extraktion der Chinarinden eigne, indem letztere in der Wärme leicht auf die aufgelösten Pflanzenbasen zerstörend wirkt. Elementarisch wurde das Chinin und Cinchonin zuerst von Pelletier, welcher auch das Aricin zerlegte, und später von Liebig und Regnault untersucht. Den von diesen Chemikern erhaltenen Resultaten zu Folge können die drei verschiedenen Chinaalkaloide als die verschiedenen Dryde ein und desselben zusammengefügten Radikals betrachtet werden, nämlich



Durch die Entdeckung des Chinins und Cinchonins wurden viele Chemiker veranlaßt, dieselben auch in anderen Chinarinden oder andern eigenthümlichen Salzbasen aufzufinden; so fanden Pelletier und Corriol in der Susco-China oder Aricarinde das Suscochin oder Aricin, wovon weiter unten, Mill in der Rinde von China blanca Mutis das Blauquinin, von dem jedoch weiter nichts bekannt ist, Pirelli in der China Pitoya das Pitoyin, welches bei etwas über 100° schmilzt und zum Theil in seinen Nadeln unverändert sublimirt, für sich nicht, aber in Verbindung mit Säuren bitter schmeckt, Gruner in der Carthagenachina eine in Nadeln krystallisirbare, geschmacklose, in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösliche, mit Säuren bitter schmeckende Salze bildende Pflanzenbasis und in

Chinium.
 Chemische Bezeichnung. \dagger

Chininum, Chinium s. Chininum purum, Quinium, Quininum; Chinin, reines Chinin, Quinin, Kinin. Pharm. boruss., saxon., badens. et univ.

Darstellung. Das Chinin wird bei seiner Gewinnung aus der Chinarinde gewöhnlich in Verbindung mit Schwefelsäure gewonnen und aus der Lösung des schwefelsauren Salzes durch Alkalien abgeschieden. Das schwefelsaure Chinin wird auf folgende Weise und gewöhnlich nur aus der Königschina gewonnen.

Pharm. Hass. 4 Pfund gepulverte Königschina werden mit einem Gemische aus 20 Pfd. gemeinem Wasser und $1\frac{1}{2}$ Unze concentrirter Schwefelsäure in einem irdenen glasureten Gefäß übergossen und unter öfterem Umrühren bei mäßigem Feuer eine Stunde lang digerirt, dann die Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz auf einen leinenen Sack gebracht, nach dem Abtröpfeln stark ausgepresst und nachher noch zweimal in derselben Weise, das erste Mal mit 10 Pf. Wasser und 1 Unze Schwefelsäure, das zweite Mal mit 6 Pf. Wasser und 1 Unze concentrirter Schwefelsäure behandelt. Die Flüssigkeiten werden der Ruhe überlassen, nach dem Absetzen abgegossen und so lange mit Kreide vermischt, bis alle überschüssige Säure gesättigt ist; man läßt dann das Ganze in der Ruhe wieder setzen, gießt die Flüssigkeit von dem Bodensatz ab, preßt diesen gehörig aus und vermischt nun die filtrirte Flüssigkeit mit so viel Kalkmilch, daß sie bleibend alkalisch reagirt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die Flüssigkeit abgegossen und jener auf ein Filter gebracht, mit 6 Pf. Wasser gewaschen, dann gepresst, getrocknet und zerrieben, der getrocknete und gepulverte Niederschlag in einen Kolben gebracht, mit 5 Pf. Alkohol übergossen und im Sandbad bei gelinder Wärme digerirt; ist der Alkohol gesättigt, so wird er noch heiß von dem ungelösten Theil abgegossen und dieser wieder mit $2\frac{1}{2}$ Pf. frischem Alkohol digerirt, nach beendigter Lösung aber auf ein leinenes Colirtuch gebracht und nach dem Abtröpfeln ausgepresst; nach dem Zusammengießen beider geistigen Lösungen wird die Flüssigkeit filtrirt und in einer Retorte mit kühlgehaltener Vorlage von dem Alkohol befreit, das zurückbleibende unreine Chinin aber mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure, die zuvor mit der 50fachen Gewichtsmenge Wasser vermischt worden ist, bis zur Lösung digerirt, der Ueberschuß der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure durch Kreide entfernt, der gebildete Gyps durch Filtriren entfernt und das Filtrat in gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet. Nach beendigter Krystallisation wird die bräunliche Mutterlauge von der Krystallmasse abgegossen, diese selbst mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, die Mutterlauge und das Waschwasser zusammengewaschen, mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit der gehörigen Menge gereinigter thierischer Kohle gekocht, filtrirt, die Kohle mit kochendem Wasser ausgewaschen und das ganze Filtrat zur Krystallisation verdampft. Die beim Abkühlen dieser und beim weiteren Verdampfen der abgegossenen Mutterlauge erhaltenen Krystalle werden mit dem ersten vereinigt und in starkem Alkohol

gelöst, die Lösung filtrirt und durch gelindes Verdampfen in einer Retorte mit Vorlage zur Krystallisation befördert.

Pharm. boruss., hannov. et saxon. 2 Pf. gröblich gepulverte Königschina werden in einem irdenen Gefäß mit 12 Pf. heißem Wasser und $1\frac{1}{2}$ Unze Salzsäure übergossen und unter öfterem Umrühren 6 — 8 Stunden digerirt, dann der saure Auszug abgegossen, der Rückstand ausgepreßt und mit derselben Quantität Wasser und Salzsäure noch 2 oder 3 mal behandelt; man vermischt dann sämtliche Auszüge und setzt ihnen nach dem Klären so viel Kallilauge zu, daß die Säure nur noch schwach vorwaltet; diese Flüssigkeit wird dann bei gelindem Feuer bis zu 4 Pfund eingedampft und nach dem Erkalten mit 1 Unze Aetzkalk, der zuvor gelöscht und mit der hinreichenden Menge Wasser zu einer Milch angerührt worden ist, vermischt, dann das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrühren sich überlassen, hierauf die Flüssigkeit abgegossen und der Bodensatz auf ein Filter gebracht, wo er gewaschen und nach dem Trocknen gepulvert wird; man digerirt ihn dann 2 bis 3 mal mit der 8fachen Gewichtsmenge Alkohol, destillirt die gesammten Lösungen des Chinins bis auf 4 Unzen ab, vermischt diesen Rückstand mit 5 Drachmen oder der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, läßt erkalten, wobei die Krystallisation eintritt, oder verdampft nöthigen Falles zur Krystallisation, preßt die Krystallmasse aus und rührt sie noch einige Male mit wenig kaltem Wasser an und preßt sie wieder aus, läßt den Rückstand in 9 bis 10 Pf. kochendem destillirtem Wasser und bringt die Lösung durch Verdunstung zur Krystallisation.

Pharm. slesv-hols. Sie schreibt dasselbe Verfahren vor, läßt aber die durch Behandeln des Kalkniederschlags mit Alkohol erhaltene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuß und 1 Pf. destillirtem Wasser vermischen, $1\frac{1}{2}$ Unze gereinigte thierische Kohle zusetzen und dann erst in einer Retorte mit Vorlage der Destillation unterwerfen, dann den wässerigen Rückstand in der Retorte heiß filtriren, die Kohle mit Wasser auskochen und sämtliches Filtrat zur Krystallisation verdunsten.

Pharm. austriac. 3 Pf. gröblich gepulverte Calisaya-Königschina werden mit 18 Pf. heißem Wasser und 1 Unze Salzsäure übergossen und nach 12stündiger Digestion diese Operation noch zweimal mit derselben Menge Wasser und Salzsäure wiederholt und der Rückstand jedesmal gut ausgepreßt; die gesammte helle Flüssigkeit wird hierauf auf 6 Pf. eingedampft und nach dem Erkalten und Filtriren mit der hinreichenden Menge Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaction vermischt, das Ganze unter öfterem Umrühren einen Tag lang digerirt, dann die helle Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und zerrieben, mit 4 Pf. Alkohol von 0,85 spec. Gewicht ausgekocht, die Lösung durch Schwefelsäure schwach übersättigt, mit 6 Drachmen gereinigter thierischer Kohle und $1\frac{1}{2}$ Pf. Wasser in einer Retorte mit Vorlage der Destillation unterworfen, der wässerige Rückstand heiß filtrirt, die Kohle mit Wasser ausgezogen und das ganze Filtrat durch Verdunstung zur Krystallisation befördert.

Pharm. badens. 10 Pf. gepulverte Königschina werden entweder zu

wiederholten Malen mit einem Gemische aus 40 Pf. Wasser und 4 Unzen Salzsäure bei $+25$ bis 30° digerirt oder in einer Real'schen Presse kalt mit Wasser, dem $\frac{1}{50}$ Salzsäure zugesetzt worden ist, ausgezogen und die erhaltenen Flüssigkeiten bei gelindem Feuer bis zu 20 Pf. eingedampft; der Rückstand wird dann einige Tage der Ruhe überlassen, die helle Flüssigkeit abgegossen und mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaction vermischt, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf ein Filtrir gebracht, ausgewaschen und gepreßt, mit 6 Pf. Alkohol digerirt, die Lösung abgegossen und der Rückstand so lange mit Alkohol gewaschen, als sich Chinin löst, die gesammte geistige Flüssigkeit mit ihrem gleichen Gewicht Wasser vermischt und in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction vermischt, dann die andere Hälfte zugesetzt, durch Destillation in einer Retorte mit Vorlage des Alkohol abgeschieden, dann der wässerige Rückstand mit gereinigter thierischer Kohle digerirt, heiß filtrirt, die Kohle kochend ausgewaschen und das Filtrat durch Verdunstung zur Krystallisation gebracht.

Pharm. univ. 10 Pf. gepulverte Königschina werden mit einem Gemische aus 10 Pf. kaltem Wasser und 4 Unzen Salzsäure gleichförmig angerührt und das Ganze unter öfterem Umrühren einige Tage stehen gelassen; dann wird das Gemenge in eine Real'sche Presse gebracht und hier mit so viel warmem Wasser, dem $\frac{1}{50}$ Salzsäure zugesetzt worden ist, ausgezogen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr bitter schmeckt; der Auszug wird im Wasserbad bis zu ohngefähr 20 Pf. eingedampft, dann einige Tage an die Luft gesetzt, filtrirt und mit 10 Unzen oder der hinreichenden Menge Aetzalk, der zuvor mit Wasser gelöscht und zu einem dünnen Brei angerührt worden ist, vermischt, um alles Chinin auszuscheiden. Nach Abscheidung des Niederschlages wird ausgepreßt, mit Wasser befeuchtet und wieder ausgepreßt und mit 6 Pf. Alkohol vermischt in gelinder Wärme digerirt, nach Sättigung des Alkohols dieser abgegossen und der ungelöste Theil gehörig mit Alkohol gewaschen; dann gibt man die geistige Lösung in eine Retorte und zieht im Wasserbad den Alkohol ab; nach Abkühlung des wässerigen Rückstandes wird das ausgeschiedene unreine Chinin erst mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann mit 8 Pf. Wasser warm gemacht und so lange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis sich das Chinin gelöst hat, wobei aber ein Ueberschuß von Säure vermieden werden soll. Ist die Lösung des nun gebildeten schwefelsauren Chinins gefärbt, so wird sie kurze Zeit hindurch mit 2 Unzen oder der hinreichenden Menge gereinigter Thierkohle gekocht und schnell heiß filtrirt, die Kohle aber mit kochendem Wasser ausgewaschen. Nach dem Erkalten des Filtrates krystallisirt der größte Theil des schwefelsauren Chinins und der Rest wird aus der Mutterlauge, die zu diesem Zweck nochmals mit thierischer Kohle und dem Waschwasser der ersten Kohle gekocht, filtrirt und zur Krystallisation verdampft wird, gewonnen.

Das Chinin wird aus dem schwefelsauren Salze auf die Weise gewonnen, daß man dieses in der hinreichenden Menge Wasser löst, und nach der Pharm. horuss. et saxon. so lange mit einer Mischung aus 1 Theil Aetzatronlauge und 3 Theilen destillirtem Wasser, nach der Pharm. univ. aber mit Aetzammoniak vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher

mit kaltem Wasser gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet und in einem dunklen Gefäße aufbewahrt; zur weiteren Reinigung soll man nach der Pharm. univ. den Niederschlag bei gelinder Wärme in Alkohol lösen und die Lösung mit so viel Wasser vermischen, daß sie anfängt, milchig zu werden, worauf man die Flüssigkeit einige Tage der Luft aussetzt, wobei das anfangs harzige Chinin in Krystallisation übergeht. Nach der Pharm. badens. soll man die Lösung des schwefelsauren Chinin in ungefähr 50 Theilen Wasser durch Zutropfeln von etwas Schwefelsäure befördern und dann das Chinin durch überschüssiges zuvor verdünntes Ammoniak niederschlagen. — In Fällen, wo man es mit cinchoninhaltigem Chinin zu thun hat, muß der aus den Lösungen des schwefelsauren Chinins erhaltene Niederschlag mit Aether, in welchem das Cinchonin unlöslich ist, behandelt, und die ätherische Lösung verdampft werden.

Zur Darstellung des schwefelsauren Chinins sind noch viele Vorschriften angegeben worden, die im Wesentlichen mit den von den Pharmacopöen aufgenommenen, oben angegebenen Vorschriften übereinstimmen, gewöhnlich aber auch die Gewinnung des Cinchonins, wenn beide Alkaloide zusammen in der Chininarinde vorkommen, und eine schnellere Reinigung der Alkaloide bezwecken. So wird statt der Kalkmilch zur Sättigung und Präcipitation des sauren Auszuges das Vermischen mit kohlensaurem Natron vorgeschrieben, um nicht zu viel Flüssigkeit zu erhalten, in welcher das Chinin ziemlich löslich ist; es muß aber dabei ein großer Ueberschuß angewendet und darf nicht eher mit dem Zusetzen des kohlensauren Natrons aufgehört werden, bis die Flüssigkeit auf weiterem Zusatz vollkommen klar bleibt; der Ueberschuß des Fällungsmittels kann durch Verdampfen der von dem gebildeten Niederschlag abgegoßenen Flüssigkeit und nachheriges Glühen wieder gewonnen werden. Ist der unreine Chininniederschlag zugleich cinchoninhaltig, so wird die Lösung desselben in Alkohol von 80 bis 90%, nachdem es mit gereinigter Thierkohle behandelt worden ist, erst bis zu $\frac{1}{4}$ abdestillirt und der Abkühlung überlassen, wo dann das weit unlöslichere Cinchonin herauskrystallisirt, das beim weiteren Verdampfen erhaltene Chinin wird aber durch Lösen in Aether von dem letzten Antheil Cinchonin befreit. Auf diese Weise kann man besonders aus der China flava dura und fibrosa, so wie auch aus den in Apotheken von der Bereitung der Chinabekotte vorkommenden Abfällen, welche durch die bloße Behandlung mit heißem oder kochendem Wasser nicht vollkommen werden, das Chinin nebst Cinchonin erhalten, welche auch dadurch geschieden werden können, daß man die aus beiden bestehende, durch Verdampfen der geistigen Lösung erhaltene krystallinische Masse genau mit verdünnter Schwefelsäure sättigt und krystallisiren läßt, wobei anfangs nur schwefelsaures Chinin auskrystallisirt, in der Mutterlauge aber vorzüglich schwefelsaures Cinchonin enthalten ist.

Sehr zweckmäßig ist es, die sauren Auszüge der Chinarinden gleich von vorn herein möglichst vom Farbstoff zu befreien, zu welchem Zweck Seiger das Fälln mit essigsäurem Bleioryd und Wittstock und Hermann das Vermischen mit Zinnchlorürlösung in dem concentrirten Auszug vorgeschlagen haben. Hermann's Verfahren zur Darstellung des Chinins besteht darin, 50 Theile feingepulverte Königschina mit 15 Theilen concentrirter Salzsäure zu besetzen, das Gemenge vier Wochen an der Luft liegen zu lassen und dann auf die Weise auszulaugen, daß man es in 8 Gefäßen (im Großen in Bottichen) vertheilt und mit Wasser in der Art

auslaugt, daß die von der ersten Portion erhaltene Flüssigkeit auf die zweite, diese auf die dritte und so fort auf die achte Portion gegossen und so oft wiederholt wird, bis die Flüssigkeit von dem achten Gefäße 8% fester Theile am Aräometer anzeigt; die späteren Auszüge werden besonders gesammelt, bis sie nicht mehr sauer reagiren, dann alle mit $\frac{1}{2}$ Theil in Wasser gelöstem salzsaurem Zinnorydul vermischt und der gebildete Niederschlag ausgelaugt, so lange die Flüssigkeit bitter schmeckt, hierauf diese mit kohlen-saurem Kali gefällt, der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen und auf die oben angegebene Weise mit Alkohol u. s. w. behandelt. Der Chinarrückstand selbst wird getrocknet, wieder gemahlen, mit den zuerst erhaltenen stärkeren Auszügen gewaschen und dieselbe Operation noch 2 bis 3 mal wiederholt, und die Auszüge mit Zinnsalz, von dem man aber jetzt nur die Hälfte bedarf, versetzt. Nach einer früheren Angabe vermischte Herrmann die durch Zinnchlorür gefällte Lösung mit Schwefelkalium (auf 120 Gran von jenem 71 Gran des ersten Schwefelkaliums), wobei durch das gebildete Schwefelzinn die zuvor weingelbe Farbe der Flüssigkeit fast gänzlich verschwindet. — Pelletier hat auch vorgeschlagen, das Chinin aus dem Kalkniederschlag mit Terpentinöl, statt mit Alkohol auszuziehen, was jedoch ganz unzuweckmäßig ist. — Die Verfahren von Cassola und Badollier und das von Stolze, nämlich nach beiden ersteren die Chinarrinden erst mit kalkhaltigem, nach letzterem mit kalkhaltigem Wasser auszukochen, um Säuren, Farbstoff u. s. w. auszuziehen, und nachher durch sauerhaltiges Wasser das Chinin zu extrahiren, sind wenig oder gar nicht gebräuchlich geworden.

Zur Prüfung der Chinarrinden auf ihren Gehalt an Chinin (und Cinchonin) verfährt man am zweckmäßigsten auf die Weise, daß man etwa 1 Unze derselben mit salzsäurehaltigem Wasser durch wiederholte Digestion vollkommen erschöpft, den Auszug bis auf etwa 4 Unzen verdampft, filtrirt und mit überschüssigem kohlen-saurem Natron fällt, den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag mit heißem Alkohol erschöpft, den geistigen Auszug mit thierischer Kohle behandelt, dann abfiltrirt, die Kohle auswäscht und eindampft, wo dann das Chinin beim Erkalten auskrystallisirt; dieses wird nun entweder mit Aether behandelt oder in schwefelsaures Salz verwandelt, und im ersteren Fall das Chinin in Lösung zu nehmen und Cinchonin abzuscheiden oder durch Krystallisation schwefelsaures Chinin und schwefelsaures Cinchonin zu trennen. — Berzelius schlägt den Chinaauszug mit Gallusauszug nieder, löst den mit Wasser gewaschenen Niederschlag in Weingeist, fällt die Lösung mit Bleizucker, scheidet aus der Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoffwasser, dampft die Flüssigkeit ein und fällt die Chinabasen durch ein Alkali, worauf sie weiter getrennt werden.

Erklärung. In der China ist das Chinin (und Cinchonin) an Chinasäure (Chinaroth und Gerbstoff) gebunden; wird jene mit reinem Wasser behandelt, so wird das chinasäure Chinin nur zum Theil aufgenommen, indem sich zugleich basisches chinasäures Chinin bildet, welches wie die Verbindung mit dem Farbstoff und Gerbstoff in Wasser unlöslich ist; wird hingegen dem zur Ausziehung dienenden Wasser eine Säure zugesetzt, welche mit dem Chinin ein in Wasser lösliches Salz bilden kann, so werden die natürlichen Verbindungen des Chinins zerlegt und dieses in Auflösung übergeführt. Die Behandlung der Chinarrinden mit Alkalien bezweckt ebenfalls eine Zerlegung der natürlichen Verbindungen, indem sich das Alkali mit

dem Farbstoff und Gerbstoff verbindet und Chinin abgeschieden wird, welches aber wegen seiner schweren Löslichkeit in Wasser nicht in die alkalische Flüssigkeit übergeführt, sondern erst durch die nachherige Behandlung mit verdünnten Säuren in Auflösung genommen wird. — Durch die Behandlung der säurehaltigen Chininlösungen mit Alkalien werden diese wieder zerlegt, indem sich die Säure mit dem Alkali verbindet und Chinin (und Cinchonin) abgeschieden wird; zugleich fällt aber auch ein Theil Farbstoff mit nieder, welcher beim Behandeln des Niederschlages mit Alkohol zum größten Theil ungelöst bleibt, der in Lösung übergegangene Theil aber durch die Behandlung mit thierischer Kohle entfernt wird. Da das Cinchonin schwerer in Alkohol löslich ist, als das Chinin, so krystallisirt es beim Verdunsten des Alkohols zuerst heraus und kann durch Behandlung mit Aether von Chinin und dieses von jenem getrennt werden.

Eigenschaften. Das reine Chinin krystallisirt aus seiner Lösung in fast wasserfreiem Alkohol beim freiwilligen Verdampfen und aus seiner heißen, etwas ammoniakhaltigen Lösung in Wasser beim langsamen Verdampfen in büschelförmig vereinigten, sehr feinen, seidenartig glänzenden Nadeln, ist aber gewöhnlich nicht krystallisirt und bildet eine poröse, schmutzig weiße Masse, die beim Zerreiben ein weißes Pulver gibt; aus seinen Lösungen in Säuren wird es durch Alkalien in weißen käsigen Flocken niedergeschlagen, welche getrocknet, wie das krystallisirte, ein Hydrat des Chinins bilden und $4,5\frac{5}{16}$ Wasser enthalten, das beim gelinden Erhitzen bis zum Schmelzen, welches bei $+120$ stattfindet, entweicht; beim Erstarren bildet es eine durchscheinende harzähnliche und nach dem Schmelzen im luftleeren Raum eine krystallinische Masse; bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich zum Theil unverändert; bei der trocknen Destillation zerfällt es in die gewöhnlichen Verkohlungsproducte stickstoffhaltiger Substanzen. Das Chinin hat keinen Geruch, aber einen sehr bitteren Geschmack, löst sich in ohngefähr 400 Theilen kaltem und 250 Theilen kochendem Wasser, in 2 Theilen siedendem Alkohol von 90 % und 60 Theilen kaltem Aether und wird auch von ätherischen und fetten Oelen etwas aufgelöst; die heiß bereitete, gesättigte Lösung in Alkohol läßt beim Erkalten nichts fallen und reagirt stark alkalisch; die wässrige Lösung reagirt ebenfalls alkalisch, wird im concentrirten Zustand durch Alkalien gefällt, durch Jodtinctur braun, von salpetersaurem Quecksilberorydul und Silberoryd weiß, von Goldlösung gelblichweiß und von Platinchlorid gelblich getrübt, färbt die violette Lösung des mineralischen Chamäleon schön grün und wird durch Gallustinctur stark weiß gefällt. In kalter concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich das Chinin ohne Färbung auf; beim Erhitzen wird die schwefelsaure Mischung erst roth und dann schwarz. Wird Chinin mit Jod zusammengerieben und die Mischung in Alkohol aufgelöst, so erhält man beim Verdunsten theils eine safrangelbe, schwach bittere, schmelzbare, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche, durch Alkalien und Säuren zerlegbare Verbindung von Jod und Chinin, theils warzenförmig gruppirte Krystalle von jodwasserstoffsäurem Chinin. Durch Chlor wird das Chinin eigenthümlich zerlegt; leitet man nämlich durch die schwefelsaure Lösung desselben Chlorgas, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, roth und grün und setzt endlich Flocken ab; unterbricht man die Reaction während der rothen Färbung, so scheidet sich eine rothe zähige Masse ab, welche sich auch bei Behandlung der reinen Chininlösung mit Chlorgas bildet; wird

die mit Chlorgas bis zu einem gewissen Punkt mit Chlor behandelte Chininlösung mit Ammoniak vermischt, so färbt sie sich smaragdgrün; diese Farbe verschwindet auf Zusatz von Schwefelsäure, entsteht aber wieder durch Ammoniak; Brandes, welcher dieses Verhalten am genauesten untersucht hat, fand, daß sich dabei eine stickstoffhaltige Substanz, den er Vallochin nennt, und ein anderer Körper, das Rusiochin bilde. In verdünnten Säuren löst sich das Chinin und sättigt dieselben. Das Chinin ist zu wiederholten Malen elementarisch zerlegt worden; die eben in der geschichtlichen Vorbemerkung angegebene Formel ist nach den Resultaten Liebig's und Regnault's berechnet worden.

Prüfung und Anwendung. Das reine Chinin wird wie das schwefelsaure Chinin geprüft und angewendet; bei seiner Prüfung hat man insbesondere darauf zu sehen, daß es sich in verdünnter Schwefelsäure, Alkohol und Aether vollkommen löse, sich beim Uebergießen mit kalter concentrirter Schwefelsäure nicht roth färbt und beim Erhitzen und Verbrennen auf dem Platinlöffel nichts Feuerbeständiges hinterlasse. Gegenwart von Sincanonin erkennt man an der geringeren Löslichkeit desselben in Wasser und Unlöslichkeit in Aether.

Cinchonium.

+
Chemische Bezeichnung Ci.

Cinchonium, Cinchonia, Cinchonina; Sincanonin. Pharm. univ. et badens.

Darstellung. Nach den beiden angegebenen Pharmacopöen erhält man das Sincanonin auf die Weise, daß man gröblich gepulverte gelbe oder graue Huanoco-China nach der Pharm. badens. eben so, wie von dieser Pharmacopöe für die Ausziehung der Königschina angegeben ist, mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, nach der Pharm. univ. aber zu wiederholten Malen mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser, dem $\frac{1}{50}$ Salzsäure zugesetzt ist, auskocht und den ganzen Auszug im Wasserbad bis zur Hälfte einkocht, dann die Flüssigkeit einige Tage an der Luft stehen läßt und hierauf mit der nöthigen Menge Kalkmilch oder kohlensaurem Natron fällt; der gehörig ausgewaschene Niederschlag wird nach der Pharm. badens. getrocknet und zerrieben mit der zehnfachen, nach der Pharm. univ. aber nur ausgepreßt mit der achtfachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,82 spec. Gewicht siedend digerirt, die Lösung abfiltrirt und der Rückstand so lange mit Alkohol gewaschen, als diesem noch ein bitterer Geschmack mitgetheilt wird, daß beim Erkalten aus dem Filtrat sich abscheidende Sincanonin gesammelt, die hiervon abgegoffene Flüssigkeit bis auf $\frac{2}{3}$ abdestillirt und wieder der Abfällung überlassen, die Mutterlauge von den Krystallen abgegoffen und mit Wasser vermischt, so oft eingedampft, als sich beim Erkalten noch deutliche Krystalle abscheiden. Diese werden dann sämmtlich wieder in Alkohol gelöst, die Lösung, wenn sie farbig war, mit thierischer Kohle behandelt, die Flüssigkeit kochend filtrirt, die Kohle mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat auf gleiche Weise nach und nach wieder zur Krystallisation gebracht. — Nach Stratingh soll man die China mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser, dem $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure und $\frac{2}{500}$ Salzsäure zugesetzt sind,

zu wiederholten Malen auskochen und den Auszug durch Kalkmilch fällen u. s. w.; oder man behandelt graue China dreimal mit Wasser, dem $\frac{1}{20}$ Salzsäure zugesetzt ist, versetzt den Auszug mit $\frac{1}{20}$ der in Arbeit genommenen China an schwefelsaurer Magnesia, fällt die Flüssigkeit mit der hinreichenden Menge Aeskali und behandelt den Niederschlag auf die angegebene Weise weiter mit Alkohol u. s. f. Wittstock versetzt den salzsäurehaltigen Auszug mit etwas Kali (auf 6 Theile Salzsäure 2 Theile Kali), um die vorwaltende Säure etwas zu sättigen, dampft dann die Flüssigkeit bis zum doppelten Gewicht der in Arbeit genommenen China ein, filtrirt dann, wobei viel unlöslich gewordenes Chinarothe u. s. w. zurückbleibt, und behandelt das Filtrat mit Kalkmilch und den Niederschlag mit Alkohol u. s. w. Herrmann behandelt den bis zu einem spec. Gewicht von 1,1091 eingedampften salzsauren Auszug der China mit Zinnauflösung und die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit so viel Schwefelkaliumlösung, als zur Fällung des aufgelösten Zinns gerade nothwendig ist (denn ein Ueberschuß von Schwefelkalium fällt auch einen großen Theil oder alles Sinchonin), schlägt nach einigen Tagen die Alkaloide aus der fast wasserhellen Flüssigkeit durch Aeskali nieder und trennt diese auf die oben beim Chinin angegebene Weise. Auch fand Stratingh sehr vortheilhaft, den schwefelsauren klaren Auszug mit $\frac{1}{12}$ der angewendeten China an Alaun zu versetzen, die Flüssigkeit durch die hinreichende Menge von kohlensaurem Kali zu fällen und den Niederschlag mit Alkohol u. s. f. zu behandeln, jedoch ist die von der Pharm. badens. und univ. aufgenommene Methode vorzuziehen.

Zur Darstellung des schwefelsauren Sinchinins schreibt die Pharm. slesv.-hols. daselbe Verfahren vor, welches sie für die des schwefelsauren Chinins gegeben hat, nur soll man braune oder gelbe China in Arbeit nehmen; auch die Pharm. horuss., hannov. und saxon. wenden daselbe Verfahren, was sie zur Darstellung des schwefelsauren Chinins vorgeschrieben haben, an und verordnen, das aus dem Alkohol krystallisirte Sinchonin mit verdünnter Schwefelsäure zu sättigen, die Flüssigkeit zur Krystallisation zu verdampfen, diese durch Umrühren zu stören und die klein krystallinische Masse durch wiederholtes Lösen in Wasser und Umkrystallisiren zu reinigen; diese letzteren Pharmacopöden haben aber nur das schwefelsaure Salz aufgenommen.

Erklärung. Diese stimmt mit der für die Chiningewinnung, da aber das Sinchonin aus der China etwas schwieriger zu ziehen ist, so muß zur Extraktion eine etwas höhere Temperatur angewendet werden. Da das Sinchonin in kaltem Alkohol minder löslich ist, als das Chinin, so krystallisirt es leichter aus der heiß bereiteten Lösung in Alkohol und kann so vom Chinin geschieden und der letzte Rückhalt von diesem kann durch Behandlung mit Aether getrennt werden.

Eigenschaften. Das Sinchonin krystallisirt in ansehnlichen, wasserhell durchsichtigen, glänzenden, vierseitigen Prismen oder feinen Nadeln, welche luftbeständig sind, kein Wasser enthalten und das Licht stark brechen. Es ist geruchlos und anfangs auch fast schmacklos, entwickelt aber einen schwachen Chinageschmack, wodurch es sich vom Chinin unterscheidet. Es löst sich fast gar nicht in kaltem und erst in 2500 Theilen kochendem Wasser, aber leicht in absolutem Alkohol, schwierig in kaltem, mehr in heißem wasserhaltigem Alkohol und gar nicht in reinem Aether; die wässerige Lösung wird opalisirend und von Gallustinctur nur etwas getrübt,

aber von den anderen beim Chinin angeführten Reagentien nicht verändert; die weingeistige Lösung schmeckt bitter und reagirt alkalisch. Das Cinchonin schmilzt bei $+165^{\circ}\text{C}$., also schwieriger als das Chinin, verliert dabei kein Wasser, und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen fast vollständig, unter Entwicklung eines aromatischen Geruches (wodurch es sich wiederum vom Chinin unterscheidet) in weißen Nebeln, die sich an kalten Stellen in sehr lockeren Flocken oder in glänzenden, der Benzoesäure ähnlichen Nadeln verdichten; an der Luft erhitzt, entzündet es sich flammend; durch concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelöst oder verändert, in der Wärme aber von letzterer erst braunroth und dann schwarz gefärbt; gegen Jod verhält es sich wie das Chinin und auch von Chlor wird es diesem ähnlich, aber minder bemerkbar, zersetzt. In verdünnten Säuren löst sich das Cinchonin, besonders unter Mitwirkung von Wärme, und sättigt dieselben vollständig. Es ist, wie oben angeführt, nach der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NO}$ zusammengesetzt.

Prüfung und Anwendung. Diese stimmen mit den des schwefelsauren Cinchonins überein und in Beziehung auf erstere ist besonders darauf zu sehen, daß es außer den angeführten Eigenschaften beim Erhitzen sich vollkommen verbrennen lassen muß und nach der Digestion mit Aether beim Verdampfen desselben keinen Rückstand hinterlassen darf.

Chinoidum, Chinoidin. Pharm. univ.

Allgemeines. Mit diesem Namen bezeichnete Serturmer im Jahr 1828 entdecktes, angeblich neues drittes Alkaloid der Chinarinden, welches er in der gelben und rothen China aufgefunden haben wollte. Andere Chemiker glaubten ebenfalls früher oder gleichzeitig, daß die Mutterlauge des Chinins und Cinchonins ein eigenthümliches Alkaloid enthalte oder fanden von dem Chinin und Cinchonin in den Eigenschaften abweichende Alkaloide, wie z. B. Thiel schon 1823, Bucholz der Sohn, Pelletier und Caventou u. A., wodurch die Existenz eines dritten Alkaloids immer wahrscheinlicher wurde, obgleich schon im Jahr 1824 Geiger nachwies, daß das Thiel'sche Alkaloid durch gehörige Behandlung in Chinin, Cinchonin und zweierlei Harze zerlegt werden könne. Im Jahr 1830 wiesen aber sowohl Henry und Delondre, als auch Guibourt nach, daß sich das Serturmer'sche Chinoidin in Chinin, Cinchonin und ein gelbes Harz zerlegen lasse. Bemerkenswerth bleibt aber immer die große Sättigungscapacität desjenigen Chinoidins, welches aus den Mutterlängen der Chinin- und Cinchoninbereitung abfällt und es ist daher sehr möglich, daß wirklich noch ein drittes Alkaloid in derselben enthalten sei, das bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt werden konnte. — Nach Serturmer erhält man das Chinoidin auf folgende Weise: 20 Pfund gepulverte gelbe China werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dieser mit so viel Neskallilauge vermischt, daß die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, worauf man das Ganze $\frac{1}{4}$ Stunde kocht, die Abkochung abgießt, den Rückstand auspreßt, mit kaltem Wasser wäscht und zur möglichsten Entfernung der färbenden Theile nochmals mit alkalischem Wasser auskocht und hierauf wäscht; das so behandelte Pulver wird nun mit dem 16fachen Gewicht Wasser, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt ist, daß es sauer schmeckt, dreimal gekocht und jedesmal rasch ausgepreßt; der ganze saure Auszug wird dann erwärmt und so lange mit Kreide vermischt, als Brausen erfolgt, dann noch $\frac{1}{30}$ der verwendeten Kreide von dieser zugesetzt und mit etwa $\frac{1}{2}$ Unze aus Eisenvitriol frisch

niedergeschlagenen und noch breiförmigen Eisenorydul vermischt, worauf man ablagern läßt und filtrirt. Das Filtrat wird dann mit geschlagenem Eiweiß von 30 bis 40 Eiern vermischt, bis zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten wieder filtrirt, das Durchgelaufene mit Aetzkali bis zur vollständigen Fällung vermischt, der Niederschlag mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen, noch feucht in gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure gelöst, so daß diese etwas vorherrscht, von dem Gyps durch Filtriren getrennt und hierauf mit Kreide gesättigt; nach einigen Tagen krystallisirt aus derselben Flüssigkeit schwefelsaures Chinin heraus, welches abgewaschen wird; die Mutterlauge und das Waschwasser enthält das sog. schwefelsaure Chinoidin und wird mit Aetzkali gefällt, der entstandene Niederschlag nach dem Waschen an der Luft getrocknet, hierauf in Alkohol gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure gesättigt, mit einigen Pfunden Wasser vermischt durch Destillation vom Weingeist befreit, der wässerige Rückstand nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat durch Aetzkali zerlegt; der Niederschlag soll nach dem Waschen und Trocknen eine gelbe durchscheinende Masse bilden, welche zur Sättigung eine größere Menge Säure bedürfe, als das Chinin oder Cinchonin und unfrystallisirbare, braune, lebende Salze bildet. — Das Chinoidin wird jetzt auch sehr häufig als Arzneimittel gebraucht und gewöhnlich auf die Weise dargestellt, daß man die bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins vorkommende Mutterlauge entweder bloß verdampft und als Chinoidin in den Handel bringt oder zweckmäßiger (und nur allein zulässig) durch Alkalien fällt und den Niederschlag so viel wie möglich reinigt. Koch verdünnt diese Mutterlauge so lange mit Wasser, als noch eine Trübung entsteht, wobei sich eine große Menge dunkelbraune harzige Masse abscheidet, versetzt die filtrirte Flüssigkeit so lange mit Alkali, als ein Niederschlag entsteht, wäscht diesen mit kaltem Wasser aus, löst ihn in der geringsten Menge Weingeist, wobei unreines Cinchonin zurückbleibt, filtrirt, entfernt den Weingeist durch Destillation und verdampft die rückständige Flüssigkeit so weit im Wasserbad, daß sie alle Feuchtigkeit verliert und beim Erkalten leicht zerreiblich wird. — Das Chinoidin bildet eine braune harzglänzende, in dünnen Lamellen durchscheinende, colophonähnliche, trockene, spröde Masse, welche geruchlos ist, aber sehr bitter schmeckt und beim Zerreiben ein schmutzig gelbbraunes Pulver gibt; es löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht und schmilzt in heißem Wasser zu balsamartigen Tropfen, wobei sich etwas mehr löst; in Weingeist ist es leicht und in Aether schwierig und nur zum Theil löslich; die heiß bereitete wässerige Lösung schmeckt bitter, reagirt alkalisch und verhält sich gegen Reagentien wie die des Chinins; die weingeistige Lösung wird durch Aether weißlich getrübt und schlägt schwarzbraune Flocken nieder. Es ist in der Hitze leicht schmelzbar, wird aber nicht flüchtig, und verbrennt an der Luft erhitzt ohne Rückstand. — Seine Prüfung ist wegen seiner zusammengesetzten Natur schwierig und man hat darauf zu sehen, daß es ziemlich hellbraun glänzend, luftbeständig, stark und rein bitter-schmeckend, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und wässerigen Säuren und stark alkalisch ist, d. h. eine große Menge Schwefelsäure zur Sättigung bedarf (nach Koch ohngefähr 16%); schwarzbraunes, klebriges, theilweise in Wasser lösliches, beim Erhitzen einen terpentinartigen Geruch verbreitendes und beim Verbrennen Asche hinterlassendes Chinoidin ist zu verwenden. — Man wendet das Chinoidin, besonders seine Lösung in Alkohol als Chinoidintinctur, *Tinctura Chinoidinae*, bereitet durch Lösen von

1 Theil Chinoidin in 8 Theilen Alkohol, in denselben Fällen, wie die China und seine Alkaloide, an, und es soll nach Dreyer noch intensiver als diese wirken; es versagte seine Dienste selbst bei jahrelangen Rückfällen mit Leber- Milzaufstrebungen nicht, wo China und deren Alkaloide nicht mehr wirkten, und hob jedesmal das Fieber, besonders wenn es noch einige Zeit in kleinen und abgebrochenen Gaben fortgesetzt wurde. Es wirkt weniger tonisirend, als das Chinin, und kann deshalb bei geschwächtem Magen und Fortdauer gastrischer Zeichen, die durch Fieber unterhalten werden, eher gegeben werden, als das Chinin, und ganz vorzüglich eignet es sich für solche Fälle von Wechselfieber, wo die Patienten um den anderen Tag oder im Quarantantypus, zu bestimmten Tagen und Tageszeiten, jedoch auch mit unregelmäßiger Wiederkehr, große Mattigkeit, Traurigkeit des Gemüthes, Schneiden und Ziehen im Körper, Gähnen, Kopfweh und Lendenschmerz verspüren, worauf ein leichter, flebriger, säuerlicher, sehr ermattender Schweiß eintritt.

Aricinum.

Chemische Bezeichnung Ar. ⁺

Aricium, Cusco - Cinchonium; Aricin, Cusco - Cinchonin, Cuscochin. Pharm. univ.

Allgemeines. Pelletier und Corriol stellten dieses Alkaloid auf dieselbe Weise aus der Cusco-China dar, wie das Chinin oder Cinchonin aus der Chinarinde. Es ist dem Cinchonin sehr ähnlich und krystallisirt wie dieses in weißen, durchscheinenden, glänzenden Nadeln, ist luftbeständig, hat keinen Geruch und anfangs keinen Geschmack, schmeckt aber hinten nach bitter und zugleich erwärmend herb. Es löst sich nicht in Wasser, aber leichter als das Cinchonin in Weingeist, und auch in Aether und wird von concentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt, in sehr verdünnter Salpetersäure aber farblos gelöst; durch die grüne Färbung mit Salpetersäure, so wie auch dadurch, daß es nicht flüchtig ist, sondern in der Hitze zerstört wird, unterscheidet es sich vom Cinchonin hinreichend und das schwefelsaure Aricin, welches zur Verfälschung des schwefelsauren Chinins dienen könnte, wird ebenfalls durch die Reaction gegen Salpetersäure erkannt. Es ist, wie bereits oben erwähnt, nach der Formel $C_{20}H_{12}NO_3$ zusammengesetzt. Man schreibt dem Aricin tonische und fiebertreibende Kräfte zu, seine Wirkungen sind jedoch noch nicht erkannt worden.

3) In einzelnen Pflanzengattungen vorkommende Alkaloide.

Aconitium.

Chemische Bezeichnung Ac. ⁺

Aconitium, Aconitin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Aconitin findet sich im Aconitum Napellus und wohl auch in den übrigen scharfen Aconitum - Arten.

Bucholz, welcher *Aconitum medium* im Jahr 1812 analysirte, fand nur die gewöhnlichen Bestandtheile der Pflanzen, bemerkt jedoch in Rücksicht eines flüchtigen Principes, daß beim Zerquetschen des frischen Krautes die Ausdünstungen desselben heftiges Kopfweh, Schwindel, Zittern und Rückenschmerzen verursacht haben; deutlicher unterschieden Geiger und Hesse dieses scharfe, flüchtige, leicht zerstörbare Princip von einem nicht scharfen Bestandtheil, welcher selbst in der Pflanze noch in der höchsten Intensität vorhanden ist, wenn schon nach der Blüthezeit die Schärfe vollkommen verschwunden ist, der die narcotischen Wirkungen des Krautes bedingt und eine Pflanzenbase ist, welche von Hesse im Jahr 1833 rein dargestellt wurde. Das Aconitin ist noch nicht elementarisch untersucht worden.

Darstellung. Man gewinnt das Aconitin nach Hesse auf die Weise, daß man das getrocknete oder gepulverte Kraut von *Aconitum Napellus* in der Realschen Presse (oder besser in einem Verdrängungsapparat) mit Weingeist auszieht, die Tinktur mit Kalkhydrat zusammenreibt, dann die Flüssigkeit von dem Bodensatz abfiltrirt, den größten Theil des Alkohols abdestillirt, den Rückstand mit etwas Wasser vermischt, den letzten Antheil von Alkohol in der gelindesten Wärme verdunstet und die Flüssigkeit ruhig absetzen läßt; die klar abgessene Flüssigkeit wird nun durch kohlensaures Kali gefällt, der Niederschlag öfters zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier ausgepreßt, hierauf getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen; die geistige Lösung des Aconitins wird mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und mit etwas Wasser vermischt der Selbstverdunstung überlassen; ist das sich ausscheidende Aconitin noch nicht farblos, so löst man es wieder in verdünnter Schwefelsäure, zerlegt die schwefelsaure Lösung durch Kalkhydrat, zieht den ausgepreßten Niederschlag mit Aether aus, destillirt den Aether ab, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und läßt die Lösung mit etwas Wasser vermischt verdampfen. — Nach Turnbull wird 1 Theil frisch getrocknetes Kraut mit 2 Theilen Alkohol 7 Tage lang digerirt, die Tinktur noch heiß abfiltrirt und das Filtrat bei sehr gelinder Wärme zur Extractconsistenz verdunstet; das Extract wird mit Ammoniak im schwachen Ueberschuß versetzt und nun die Masse entweder mit kochendem Alkohol oder mit kaltem Wasser behandelt; im ersteren Fall wird das Aconitin gelöst, im letzteren Fall bleibt es ungelöst; es wird durch mehrmaliges Lösen in Alkohol gereinigt. Noch reiner erhält man aber das Aconitin, wenn man das Extract ohne Ammoniak mit Wasser auszieht, die Flüssigkeit abgießt, filtrirt und durch Ammoniak fällt, das niedergeschlagene Aconitin mit Wasser wäscht und durch wiederholtes Lösen in Alkohol reinigt. — Nach Berthelot wird das getrocknete Kraut in einem passenden Apparat mit Aether (später wendete er Alkohol an) ausgekocht, bis sich dieser nicht mehr färbt, dann der ätherische Auszug abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angerührt, die Flüssigkeit durch Filtriren vom Harz befreit, das etwas eingedampfte Filtrat mit überschüssiger Kalkmilch vermischt, der Niederschlag ausgepreßt und mit Alkohol extrahirt, die geistige Lösung eingedampft und das abgeschiedene Aconitin durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Behandeln mit thierischer Kohle, Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak und Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. — Nach Henry soll man das Kraut mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahiren, den Auszug mit Gerbstoff fällen, den Niederschlag auswaschen, noch feucht mit Kalkhydrat behandeln und dann mit Alkohol extrahiren.

Eigenschaften. Das Aconitin krystallisirt aus seinen geistig-wässrigen Lösungen mitunter in weißen Körnchen, bildet aber gewöhnlich eine amorphe, durchscheinende oder durchsichtige, glasglänzende, farblose Masse, welche im völlig trockenen Zustand brüchig ist. Es hat keinen Geruch, aber einen bitteren, dann anhaltend scharfen und kratzenden Geschmack, schmeckt jedoch so brennend und mehrere Stunden andauernd scharf, wie das Kraut. Es löst sich in 150 Theilen kaltem und in 50 Theilen heißem Wasser, sehr leicht in Weingeist und auch in Aether; die heiß bereitete wässrige Lösung trübt sich nicht beim Erkalten, reagirt, wie schon das feuchte Aconitin, alkalisch und wird im verdünnten Zustand durch Jodtinktur kermesfarben verdickt, von Goldchlorid unter Bildung kleiner, gelber, körniger Krystalle stark weißlich getrübt und von Gallustinktur stark in weißlichen Flocken gefällt, aber nicht durch Platinchlorid verändert. Das Aconitin wird von Salpetersäure und mit anfangs gelber, später amaranthrother Farbe von concentrirter Schwefelsäure gelöst und sättigt die verdünnten Säuren vollständig ohne Zersetzung. Es ist leicht schmelzbar, aber nicht flüchtig und wird daher in erhöhter Temperatur zersetzt.

Anwendung. Das Aconitin verdient in mancher Beziehung den bisherigen, oft sehr unsicheren Präparaten vor Aconitum Napellus vorgezogen zu werden, besonders wenn man die rein narkotische Wirkung der Pflanze haben will. Es wirkt höchst giftig und schon $\frac{1}{50}$ Gran wurde für hinreichend gefunden, einen Sperling in wenigen Minuten und durch $\frac{1}{10}$ Gran augenblicklich zu tödten; äußerlich aufs Auge gebracht, bewirkt es eine kurze Zeit dauernde Pupillenerweiterung.

Atropium.

Chemische Bezeichnung At.^+

Atropinum; Atropin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Atropin findet sich in allen Theilen des Tollkrautes (*Atropa Belladonna*) und wahrscheinlich in anderen Arten dieser Pflanzengattung. Die Geschichte desselben ist interessant, indem nämlich Brandes nach der Entdeckung des Coniins durch Seiger und Hesse auch aus dem Tollkraut auf gleiche Weise ein ebenfalls flüchtiges und öliges Alkaloid (auch ein anderes aus *Hyoscyamus niger* und Bley aus *Datura Stramonium*) dargestellt haben wollte. Mehrere Chemiker beschäftigten sich mit diesem Gegenstand, konnten aber nicht zu den von Brandes mitgetheilten Resultaten gelangen, bis endlich Seiger und Hesse nachwiesen, daß das Alkaloid des Tollkraut, wie auch das des Stechapfels und Bilsenkrautes mit ganz anderen Eigenschaften begabt seien, als Brandes von seinem angeblichen Atropin und Hyoscyamin mitgetheilt hatte, daß sie gar nicht in dem Grade flüchtig wären und bei der Berührung mit Alkalien, alkalischen Erden und Bleioryd in der Wärme zersetzt würden und demnach gar nicht auf die von Brandes und Bley angegebene Weise dargestellt werden könnten; Ersterer widerrief hierauf seine in Beziehung auf Atropin und Hyoscyamin bekannt gemachten Angaben, während Bley dieses nicht gerade zu that. Kurze Zeit vor Seiger und Hesse hatte auch Mein, unabhängig von Beiden, das Atropin entdeckt

und Erstere empfahlen später des Letzteren Verfahren zur Gewinnung des Atropins als das zweckmäßigere. Elementarisch wurde das Atropin von Liebig und später von Will und Barrentrapp untersucht.

Darstellung. Das Atropin wird nach der von Mein angegebenen und von Seiger und Hesse am zweckmäßigsten gefundenen Methode aus der Belladonnawurzel auf folgende Weise gewonnen. Die frisch getrocknete Wurzel wird gepulvert und durch Alkohol von 90 %, am besten in der Realschen Presse, erschöpft, der geistige Auszug mit $\frac{1}{24}$ der angewendeten Wurzeln oder etwas mehr Kalkhydrat vermischt, hiermit unter öfterem Umrühren 24 Stunden in Berührung gelassen, dann die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat mit so viel Schwefelsäure vermischt, daß diese etwas vorwaltend ist, aufs Neue filtrirt und nur etwas über die Hälfte des Weingeistes abdestillirt, der Rückstand mit $\frac{1}{3}$ der in Arbeit genommenen Wurzeln Wasser vermischt, hierauf durch Destillation noch mehr vom Weingeist befreit und endlich in einer weiten offenen Schale bei sehr gelinder Wärme, aber so schnell wie möglich, verdunstet, bis aller Weingeist verflüchtigt und nur noch $\frac{1}{12}$ der angewendeten Wurzeln an Flüssigkeit übrig ist. Zu der erkalteten Flüssigkeit wird unter beständigem Umrühren so lange tropfenweise eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali zugesetzt, bis eine schmutziggroße Trübung entsteht, aber noch keine alkalische Reaction eintritt, dann das Ganze nach einigen Stunden auf eine Filter gebracht und das Filtrat so lange mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali vermischt, als noch eine Trübung entsteht. Nach 12 bis 24 Stunden wird das herauskrystallisirende Atropin auf ein Filter gebracht, zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier ausgepreßt, getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben und mit so viel kaltem Wasser vermischt, daß ein Brei entsteht, welcher wieder zwischen Fließpapier ausgepreßt und getrocknet wird. Diesen gereinigten Niederschlag löst man nun in der fünffachen Gewichtsmenge starkem Alkohol und versetzt die filtrirte Lösung unter tüchtigem Schütteln in kleinen Mengen mit gereinigter Blutlaugenkohle, bis sie nach einigen Stunden nur noch wenig gefärbt erscheint, filtrirt dann die Flüssigkeit und verdampft sie anfangs in einer Retorte und später, wenn der größte Theil des Weingeistes übergegangen ist, in offenen Gefäßen bei gelinder Wärme, wo zuletzt das Atropin anschießt; oder man destillirt von der mit Kohle behandelten Lösung die Hälfte Weingeist ab und vermischt den Rückstand nach und nach mit so viel Wasser, daß eine stark milchige Flüssigkeit entsteht, welche bis zum Kochen erhitzt, wobei sich Alles lösen muß, und dann der langsamen Abkühlung überlassen wird; oder man gießt die mit Kohle behandelte geistige Lösung des Atropins in ihr sechsfaches Volumen kaltes Wasser, so daß eine stark milchige Flüssigkeit entsteht und läßt diese 12 bis 24 Stunden stehen, wo Atropin auskrystallisirt. Auf diese letztere Weise hat man jedoch Verlust an Atropin, und trübt sich die Flüssigkeit nicht durch das Vermischen mit Wasser, und scheidet sich nach einigen Stunden noch kein Atropin aus, so muß man sie wieder mit Schwefelsäure neutralisiren, eindampfen, durch kohlensaures Kali zerlegen u. s. w. Das sich ausscheidende Atropin wird durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt und durch wiederholtes Drücken zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier getrocknet, der in der alkalischen Lauge, in den Abwaschflüssigkeiten der Filter und von der Kohle angezogene Rest von Atropin aber durch wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen und durch Abdestilliren

des Aethers, Sättigen mit Schwefelsäure, Zerlegen mit kohlensaurem Kali u. s. f. gewonnen. — Auf gleiche Weise kann das Atropin aus dem Kraut von *Atropa Belladonna* dargestellt werden; die Ausbeute ist aber geringer als die der Wurzeln, welche auf 12 Unzen von der Behandlung mit thierischer Kohle gegen 20, nach der Behandlung mit dieser aber nur gegen 12 Gran Atropin liefern, indem die Kohle, besonders bei längerer Digestion, zerstörend darauf wirkt.

Zur Gewinnung des Atropins aus dem *Belladonna*ertract kann man nach Seiger und Hesse eine der folgenden Methoden anwenden. Man behandelt das Ertract mit Wasser, versetzt das Filtrat mit überschüssigem Nagnatron, schüttelt das Ganze sogleich mehrere Male mit Aether, nimmt den Aether ab und läßt ihn verdunsten, wobei Atropin anschießt, dessen letztere Theile aber noch sehr unrein sind; die mit Aether behandelte Flüssigkeit behandelt man nun mit Aetherweingeist, filtrirt, zieht den Aether ab, sättigt sie dann mit Schwefelsäure, destillirt nun den Weingeist ab und behandelt den Rückstand wieder mit Nagnatron und wiederholt mit Aether, und verdunstet die abgenommene ätherische Flüssigkeit, wobei eine zweite, aber nicht austrocknende Portion Atropin erhalten wird. Das durch beide Operationen erhaltene Atropin (auf 2 Pfund Ertract gegen 125 Gran) wird nun mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und, mit einem kleinen Säureüberschuß versehen, vorsichtig und kurze Zeit mit ein wenig thierischer Kohle behandelt, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat durch Nagnatron gefällt, der Niederschlag aber wiederholt mit wenig kaltem Wasser gewaschen, bis er hart und pulverig wird, dann mit dem, was sich aus der Mutterlauge und den Waschwässern abgesetzt hat, auf ein Filter gebracht, nochmals ausgewaschen, gelinde gepreßt und getrocknet, wo dann nur noch gegen 55 Gran Atropin übrig geblieben sind. — Oder man vermischt das *Belladonna*ertract mit kohlensaurem Natron im Ueberschuß, behandelt die Mischung wiederholt mit Aetherweingeist, versetzt die filtrirten Auszüge mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, filtrirt von dem abgeschiedenen Chlorophyll ab, sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, entfernt den schwefelsauren Baryt durch Filtriren, dampft das Filtrat ein, löst den Rückstand in wenig Wasser, schüttelt die Lösung mit wenig nasser gereinigter thierischer Kohle, fällt das Filtrat durch kohlensaures Kali, löst das gefällte Atropin in verdünnter Schwefelsäure, schüttelt die Lösung wieder mit nasser Kohle und fällt das Filtrat mit kohlensaurem Kali; die von dem Niederschlag abgeessene Flüssigkeit wird zur Abscheidung alles in ihr gelösten Atropins mit Kochsalz gesättigt und das sich nach oben abscheidende Atropin mit dem Niederschlag durch Auspressen und Waschen mit wenig kaltem Wasser gereinigt. — Oder man verdampft den wässerigen Auszug der *Belladonna*blätter in gelinder Wärme bis zur Extractdicke, löst dieses in Wasser und setzt von diesem so lange zu, als Trübung entsteht, verdampft das Filtrat zur dünnen Syrupconsistenz, versetzt es mit $\frac{1}{4}$ mit Wasser zu Milch abgeriebenen Kalkhydrat, läßt das Gemenge unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen, setzt dann das Doppelte des angewandten Extractes an Alkohol zu, schüttelt hiermit tüchtig, mischt dann die Hälfte des angewandten Weingeistes an Aether zu, gießt die ätherisch-weingeistige Flüssigkeit von dem entstandenen Coagulum ab, preßt dieses und wäscht es noch mit Aetherweingeist aus, versetzt den Auszug noch mit derselben Menge Aether, sondert die dunkelbraune wässerige Flüssigkeit ab, neutralisirt die

ätherisch-weingeistige Lösung mit Schwefelsäure, filtrirt die Flüssigkeit, zieht den größten Theil des Aetherweingeistes in gelinder Wärme ab, vermischt den Rückstand mit etwas Wasser, entfernt den Rest des Weingeistes durch Verdampfen in einem offenen, flachen Gefäße in der gelindesten Wärme, filtrirt den Rückstand, verdampft ihn noch weiter, neutralisirt die Flüssigkeit vorsichtig durch kohlensaures Kali, filtrirt wieder und fällt nun durch kohlensaures Kali im Ueberschuß das Atropin, welches, wie oben angegeben worden ist, weiter gereinigt wird.

Nach Richter soll man 8 Pfund grob gepulverte Belladonnawurzel mit Wasser erschöpfen, den Auszug durch Bierhefe und gelinde Erwärmung in Gährung versehen, nach 3 Tagen filtriren, bis zum Kochen erhitzen, wieder filtriren und bis zur Honigconsistenz verdunsten, das Evaporat aber mit einer Mischung aus 8 Unzen Ammoniakflüssigkeit und 4 Pfund Weingeist 1 Tag lang digeriren, die Flüssigkeit abfiltriren, den Weingeist durch Destillation entfernen, den wässerigen Rückstand bis zur Extractdicke verdunsten und wiederum mit 2 Unzen Ammoniak und 1 Pfund Weingeist schütteln, hierauf mit $\frac{1}{2}$ Pfund Aether vermischen und wieder schütteln, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abgießen, den Aether und Weingeist abdestilliren und aus dem Rückstand durch Ammoniak das Atropin ausfällen, welches nun unter wenig Wasser im Wasserbad geschmolzen und dadurch von Ammoniak befreit, hierauf mit viel Wasser erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit aber mit thierischer Kohle behandelt, bis zum Kochen erhitzt, heiß filtrirt, zur Syrupsdicke verdunstet, mit Ammoniak zerlegt und das abgeschiedene Atropin wiederum durch Schmelzen unter warmem Wasser von anhängendem Ammoniak befreit wird.

Bei der Darstellung des Atropin muß wegen der leichten Zersezbarkeit des Atropins darauf gesehen werden, daß man alle Arbeiten möglichst beschleunigt und allzugroße Wärme so viel wie möglich vermeidet, um nicht das Atropin theilweise oder gänzlich aus der Arbeit zu verlieren. — Der Samen der Belladonna eignet sich wahrscheinlich in Beziehung auf quantitative Ausbeute besser zur Darstellung des Atropins, als das Kraut oder die Wurzel.

Erklärung. Das Atropin findet sich in der Belladonna an Säuren gebunden und ist mit anderen Stoffen, am wenigsten jedoch mit diesen in der Wurzel vermischt. Alkohol nimmt das Atropinsalz sowohl aus den einzelnen Theilen der Pflanze, als auch aus dem wässerigen Extract in Verbindung mit extractiven Theilen (beim Kraut auch Chlorophyll und Fettsäuren) auf; durch das Vermischen mit Kalkhydrat wird aber nicht allein das Atropinsalz zerlegt, sondern auch der größte Theil der mit in Lösung befindlichen Substanzen als eine in Weingeist unlösliche Verbindung niedergeschlagen, deren Löslichkeit noch durch den Zusatz von Aether vermindert wird, während das Atropin in die Lösung übergeht und durch das Sättigen mit Schwefelsäure nicht allein noch mehr färbende Theile mit dem sich bildenden schwefelsauren Kalk niedergeschlagen werden, sondern auch das Atropin gegen die Einwirkung der Alkalien, die es in der Wärme zersetzen, gesichert wird; die gelindeste Wärme muß beim Abdampfen deßhalb angewendet werden, weil selbst die Lösungen der Atropinsalze, besonders wenn sie mit anderen Stoffen verunreinigt sind, in der Wärme eine Zersezung erleiden. Der Zusatz von kohlensaurem Kali dient zur Entfernung einer harzähnlichen Substanz, welche der geistigen Lösung die Eigenschaft ertheilt, blau zu schillern (wahrscheinlich

von zerseztem Atropin herrührend) und die Krystallisation verhindert; der nachherige große Ueberschuß von kohlensaurem Kali zu der concentrirten Lösung dient nicht allein zur Zersezung des Atropinsalzes, sondern auch dazu, das Atropin so schnell wie möglich fest abzuschneiden, in welcher Weise auch ein Zusatz von Glaubersalz oder Kochsalz wirkt, da bei längerer Berührung des Alkaloides mit wässriger Flüssigkeit dieses wieder verschwindet. Es ist deshalb unbedingt nothwendig, die Arbeit möglichst zu beschleunigen und daß die geistige Atropinlösung beim Vermischen mit der angemessenen Menge Wasser stark milchig werde, denn beim Klarbleiben dieser Mischung bilden sich später nur wenige oder gar keine Krystalle von Atropin und die entstandenen verschwinden wieder, indem dasselbe in einen veränderten, in Wasser löslichen Zustand übergeht, weshalb auch beim Verdampfen der Mutterlauge kein krystallisiertes Atropin erhalten werden kann und diese, wenn man das Atropin daraus gewinnen will, schnell mit Säuren gesättigt oder durch Aether ausgezogen werden muß. — Durch die Behandlung des wässrigen Auszugs der Belladonnawurzel mit Hefen in mäßig erhöhter Temperatur wird der vorhandene Zucker zerstört und in Kohlensäure und Alkohol verwandelt, durch das Erhitzen der gegohrnen und filtrirten Flüssigkeit aber die noch vorhandene Hefe und ein eiweißartiger Stoff zum Gerinnen gebracht; die übrige Erklärung stimmt mit der zuvor angegebenen überein.

Eigenschaften. Das reine Atropin krystallisirt aus der concentrirten heißen wässrigen oder geistigen Lösung in büschelförmig vereinigten, weißen, durchsichtigen, seidenglänzenden Prismen, aus der wässrig-geistigen Lösung aber zum Theil in sehr zarten, weißen, sehr locker zusammengehäufeten, dem schwefelsauren Chinin sehr ähnlichen Nadeln und bildet beim langsamen Verdunsten der geistigen Lösung öfters eine farblos = durchsichtige, glasähnliche Masse; im reinen Zustand ist es nicht krystallisirbar, gelblich oder bräunlich gefärbt und theils trocken und luftbeständig, theils nicht trocken hygroskopisch bleibend. Es ist schwerer als Wasser und hat im reinen Zustand keinen Geruch, riecht aber im unreinen Zustand höchst widerlich, wie unreines Hyoscyamin und Daturin; sein Geschmack ist äußerst widerlich bitter mit einem fragend-scharfen, gleichsam metallischen Nachgeschmack. Es löst sich in ohngefähr 200 Theilen kaltem und in 54 Theilen heißem Wasser, ohne daß etwas beim Erkalten herauskrystallisirt; beim längeren Kochen braucht es nur 30 Theile Wasser zur Lösung, welche beim Erkalten einen großen Theil des Atropins in schönen Krystallen fallen läßt; in Weingeist löst sich das Atropin sehr leicht, denn es bedarf in der gewöhnlichen Temperatur nur $1\frac{1}{2}$ Theil absoluten Alkohol zur Lösung und läßt sich beim Erhitzen in jedem Verhältniß mit Alkohol vermischen, von Aether bedarf es aber bei gewöhnlicher Temperatur 25 Theile und beim Sieden 6 Theile zur Lösung. Die wässrige Lösung des Atropins reagirt wie das feuchte Atropin stark und bleibend alkalisch und wird durch Jodtinktur kernesfarben gefärbt und verdunkelt, durch Gallustinktur fast gänzlich in ein festes weißliches Coagulum verwandelt und durch Goldchlorid stark weißlich gefällt, aber nicht durch Platinchlorid verändert; die geistige Lösung gibt beim Verdampfen oder Erkalten zum Theil krystallisiertes Atropin, zum Theil aber eine dickliche, gallertartige, wasserhell durchsichtige, krystallinische Verbindung von Atropin und Alkohol und die heiß bereitete ätherische Lösung erstarrt beim Erkalten in verschlossenen Gefäßen zu einer wasserhellen gelatinösen

Verbindung von Atropin und Aether, hinterläßt aber an der Luft verdampft das Atropin zum Theil krystallisirt. Das Atropin schmilzt ohngefähr beim Siedepunkt des Wassers und ist in höherer Temperatur etwas flüchtig, der größte Theil zerfällt sich aber unter Entwicklung ammoniakalischer, zum Theil noch narfotisch giftig wirkender Produkte und mit Hinterlassung vieler stickstoffhaltiger, schwer einzuäschender Kohle. Es ist überhaupt sehr leicht zersezbar; schon krystallisirtes Atropin verschwindet wieder, wenn es mit der wässerigen oder weingeistigen Flüssigkeit, aus welcher es krystallisirt ist, längere Zeit stehen bleibt und die Flüssigkeit färbt sich gelb und gibt beim Verdampfen, so wie auch beim Verdampfen der Mutterlauge, ein gelbliches, nicht krystallisirbares, widerlich riechendes, aber noch stark alkalisch reagirendes Atropin, welches sich in jedem Verhältniß in Wasser löst; auch die geistigen und ätherischen Lösungen entwickeln beim Verdampfen an der Luft, besonders gegen das Ende hin, den widerlichen Geruch des unreinen Atropins, was auf eine theilweise Zersezung hindeutet. Noch rascher zersezend wirken die feuerbeständigen Alkalien, denn schon die wässerigen Lösungen derselben bewirken in der Kälte eine Zersezung des Atropins, die in der Wärme noch weit rascher und unter Entwicklung von Ammoniak vorschreitet; Azammoniak und wässerige kohlensaure Alkalien scheinen jedoch nicht stärker darauf zu wirken, als reines Wasser. Die Säuren wirken entweder gar nicht oder nur wenig zersezend auf das Atropin; durch concentrirte Salpetersäure wird es mit bläugelber Farbe gelöst und die Lösung wird beim Erhitzen erst orange, entfärbt sich aber später mit schwacher Entwicklung von salpetriger Säure und die farblose Lösung wird durch Gallustinktur stark gefärbt, verursacht aber nur eine geringe Pupillenerweiterung beim Auftragen in ein Kagenauge; durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte ohne Färbung gelöst, beim Erhitzen färbt sich aber die Mischung erst roth und dann, unter Entwicklung schwefeliger Säure, schwarz; selbst Chlor wirkt nur wenig verändernd auf das Atropin, denn es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, die größtentheils aus salzsaurem Atropin besteht. Das Atropin soll nach der neueren Untersuchung Liebig's der Formel $C_{24}H_{23}NO_4$ entsprechend zusammengesetzt sein.

Anwendung. Das Atropin und dessen Salze haben bis jetzt noch keine medicinische Anwendung gefunden, obgleich sie es verdienen, mit Vorsicht angewendet zu werden. Es wirkt höchst giftig, ohne in der Regel Starrkrampf zu erregen; anfangs findet Zusammenziehung des Schlundes, Trockenheit im Munde, Schwindel, heftiges Kopfweh u. s. w. statt und dann tritt der Tod ein, aber langsamer wie beim Coniin; vorzüglich bewirkt es starke Erweiterung der Pupille und übertrifft hierin das Hyoscyamin und wohl auch das Daturin, da $\frac{1}{2000}$ Gran hinreichend ist und größere Menge eine 2 bis 10 Tage lang andauernde Erweiterung zu bewirken; bei Kagen tritt beim Auftragen in das Auge anfangs ein auf fallendes Kauen und Schaumbildung am Mund mit zuckenartigem Herumwerfen des Kopfes und dann erst die Pupillenerweiterung ein.

Brucium.

Chemische Bezeichnung Br.

Brucinum, Caniraminum; Brucin, Caniramin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Brucin findet sich mit Gallussäure oder Milchsäure verbunden in den verschiedenen Strychnosarten neben Strychnin und wurde von Pelletier und Caventou bei der Untersuchung der falschen Angusturarinde (von Strychnos nux vomica) zuerst entdeckt, dann auch in den anderen Strychnosarten aufgefunden und von Regnault und Liebig elementarisch untersucht.

Darstellung. Pelletier und Caventou stellten das Brucin aus der falschen Angusturarinde zuerst auf die Weise dar, daß sie das Pulver vorläufig mit Aether extrahirten und dann mit Alkohol erschöpften, die geistige Lösung bis zur Consistenz eines Extractes verdunsteten, dieses wieder in Wasser aufnahmen, die wässerige und filtrirte Lösung durch basisch essigsaures Bleioryd zersetzten, das Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas von dem vorhandenen Blei trennten und nach dem Filtriren mit Magnesia behandelten, die Flüssigkeit mit Dralsäure sättigten und zur Trockene verdunsteten, das trockene oralsaure Brucin aber mit bis zu 0° abgekühltem absolutem Alkohol (dem nach Magendie noch Aether zugesetzt wird), dann in Wasser lösten, die Lösung mit Kalk oder Magnesia behandelten, das Filtrat zur Trockene verdunsteten, den Rückstand in Alkohol auflösten und das Filtrat mit wenig Wasser vermischt, der freiwilligen Verdunstung überließen. — Thenard gab hierauf zur Gewinnung des Brucins eine einfachere Methode, welche darin besteht, daß man die falsche Angusturarinde mit Wasser erschöpft, den Auszug mit Dralsäure sättigt, die Flüssigkeit bis zur Consistenz eines Extractes verdunstet und dieses mit bis zu 0° abgekühltem absolutem Alkohol zu wiederholten Malen digerirt, das zurückbleibende oralsaure Brucin aber auf die von Pelletier und Caventou angegebene Weise weiter behandelt. — Bei der Bereitung des Strychnins (s. d. Art.) erhält man das Brucin als Nebenprodukt in den Mutterlaugen und Abwaschflüssigkeiten, aus welchen man es am besten auf diese Weise gewinnt und von Strychnin zu befreien sucht, daß man die sämtlichen Flüssigkeiten bis zur Syrupconsistenz verdunstet, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt, dann die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet, die Krystalle auspreßt, mit kaltem Wasser abwäscht, hierauf in kochendem Wasser löst, die Lösung mit gereinigter thierischer Kohle behandelt und das Filtrat durch Ammoniak zersetzt. — Nach Wittstock sättigt man die das Brucin enthaltenden Mutterlaugen des Strychnins mit Salzsäure oder Schwefelsäure, destillirt den Weingeist ab, zersetzt den wässerigen Rückstand durch Kalkmilch, zieht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit Alkohol aus, neutralisirt die Lösung wieder mit einer Säure, reinigt sie durch thierische Kohle, überläßt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, stört die regelmäßige Krystallisation durch Umrühren, preßt die Krystalle aus, reinigt sie durch weitere Krystallisation, zersetzt die wässerige Lösung durch Ammoniak und reinigt das ausgeschiedene Brucin durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Krystallisation. — Nach Duflos dampft man die mit Schwefelsäure gesättigten Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten so weit ein, daß sie ungefähr

1% Brucin enthalten, versetzt dann die Lösung mit doppelt kohlensaurem Kali bis zur schwachen alkalischen Reaction, filtrirt und schlägt durch überschüssiges Ammoniak das Brucin, welches sich nach weniger Zeit krystallisirt ausscheidet, nieder.

Erklärung. Bei Behandlung der falschen Augusturarinde mit Aether wird Fett ausgezogen, durch die mit Alkohol aber Brucinsalz mit Farbstoff; durch Vermischen des wässerigen Auszuges des geistigen Extractes mit Bleiessig wird der Farbstoff und die Gallussäure, durch die nachherige Digestion mit Magnesia aber das Strychnin niedergeschlagen, während Brucin gelöst bleibt und durch Binden an Drallsäure in ein im kalten Alkohol unlösliches Salz verwandelt wird und deshalb leicht gereinigt werden kann. Die Gewinnung des Brucins bei der Darstellung des Strychnin beruht auf der größeren Löslichkeit des ersteren in Wasser und starkem Weingeist.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässriggeistigen Lösung in weissen, durchsichtigen, geraden, rhombischen, zuweilen einige Linien dicken Säulen, häufig aber auch in sternförmig gruppirten Nadeln oder in unregelmässig zusammengehäuften, perlmutterglänzenden Blättern; beim Fällen seiner Lösungen in Säuren wird es als eine zähe Masse, zuweilen aber auch als flüssiges Del abgeschieden, geht aber nach einiger Zeit in Berührung mit Wasser unter Aufschwellung in den krystallinischen Zustand über; es enthält im krystallisirten Zustand nach Liebig 16,6, nach Regnault nur 15,55% Krystallwasser, ist luftbeständig, reagirt alkalisch, hat keinen Geruch und einen stark bitteren, zugleich scharfen Geschmack und löst sich in 850 Theilen kaltem und 500 Theilen kochendem Wasser, leicht in Alkohol von jeder Stärke und auch etwas in ätherischen Oelen, aber nicht in fetten Oelen und Aether. Die wässrige Lösung des Brucins wird durch fixe Alkalien gefällt, durch Gold- und Platinlösung gelb getrübt, von Sublimat- und Zinnlösung und noch reichlicher durch Gallustinktur gefällt, aber nicht durch Schwefelcyanalkium verändert. Das Brucin schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, entläßt dasselbe und erstarrt beim Erkalten zu einer wachsähnlichen Masse, welche gepulvert in Wasser geworfen in einigen Tagen wieder Krystallwasser aufnimmt; eine ähnliche Erscheinung zeigt die klebrige Masse, welche aus dem Krähenaugenertract durch Aetzkali ausgeschieden wird und aus unreinem, aber wasserfreiem Brucin besteht und in Wasser gebracht aufschwillt und zu Brucinhydrat zerfällt. In höherer Hitze wird das Brucin zerstört; rauchende Salpetersäure löst es unter starkem Aufbrausen mit amaranthrother Farbe auf; durch Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht wird es mit nach und nach zunehmender braunrother Farbe gelöst, die Flüssigkeit durch Zinnlösung erst violett gefärbt und dann eben so gefällt; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich erst mit rosenrother, dann rothbrauner, orangegelber und endlich mit olivengrüner Färbung. Von Chlor wird das in Wasser vertheilte Brucin erst in salzsaures Brucin verwandelt, bei längerer Einwirkung aber zerlegt und aus der Flüssigkeit durch Alkalien ein nicht giftiger Stoff niedergeschlagen. Gegen Jod verhält es sich wie das Strychnin. Das Brucin ist nach Liebig $C_{44}H_{25}N_2O_7$ entsprechend zusammengesetzt und soll im krystallisirten Zustand 10 Aequir. Krystallwasser enthalten.

Anwendung. Das Brucin wird wie das Strychnin angewendet und

besonders gegen Gliederlähmungen empfohlen, muß aber mit großer Vorsicht gegeben werden, da es, wenn auch weniger als das Strychnin, giftig wirkt und leicht Starrkrampf erzeugt.

Chelidonium und Chelerythrinum.

Chem. Bezeichn. Che.⁺ und Chly.⁺

Allgemeines. Bereits im Jahr 1825 machte Godesroy die Existenz eines in *Chelidonium majus* vorkommenden Alkaloïdes bekannt, dem aber die von L. Meyer im Jahr 1827 über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen widersprachen, bis in neuerer Zeit wieder Poler, so wie auch Probst nachwiesen, daß diese Pflanze wirklich ein Alkaloïd enthalte, welches auch von Will elementarisch untersucht worden ist. Zugleich mit diesem Alkaloïd entdeckten Probst und Poler ein zweites in dieser Pflanze vorkommendes, welches sie Chelerythrin oder Pyrrhorin nannten und auch in der Wurzel von *Glaucium luteum* fanden. — Um diese beiden Alkaloïde darzustellen, wird die frische oder getrocknete Wurzel von *Chelidonium majus* mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgefüßt, durch Pressen möglichst entwässert und noch feucht in schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst, die Lösung filtrirt, der Weingeist abdestillirt und der wässerige Rückstand wiederum mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, möglichst schnell bei gelinder Wärme getrocknet und zerrieben. Er enthält nun der Hauptsache nach Chelidonin und Chelerythrin; um diese beiden zu trennen, wird er zuerst mit Aether ausgezogen, wodurch letzteres gelöst wird, das Chelidonin aber ungelöst bleibt; der Rückstand wird nun in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure gemischt, wo sich nach einiger Zeit ein körnig krystallinischer Niederschlag bildet, welcher mit kaltem Wasser abgewaschen und durch Digestion mit Ammoniak entsäuert wiederum in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Salzsäure gefällt, nach dem Waschen mit Wasser und Entsäuern durch Ammoniak nochmals in Schwefelsäure gelöst und dann durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag aber durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunsten in den krystallinischen Zustand übergeführt wird. — Um aus der ätherischen Lösung des unreinen Chelerythrins dieses rein darzustellen, wird sie verdampft, wobei eine graue flebrige Masse zurückbleibt, die man in möglichst wenig wässriger Salzsäure auflöst, von der darin unlöslichen harzartigen Materie abfiltrirt und das tiefrothe Filtrat eindampft; der Rückstand wird mit Aether zu wiederholten Malen digerirt, das zurückbleibende salzsaure Chelerythrin in der möglichst wenigen Menge kaltem Wasser gelöst, wobei noch etwas salzsaures Chelidonin zurückbleibt, die Lösung zur Trocke verdunstet und so oft noch in Wasser gelöst und wieder eingedampft, als salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt. Zuletzt wird der Rückstand entweder in absolutem Alkohol gelöst und durch freiwilliges Verdunsten das salzsaure Chelerythrin in Krystallen dargestellt, oder er wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag in Aether gelöst, bei dessen Verdunsten das reine Chelerythrin

terpentinartig zurückbleibt und sich schwer zu einer zerreiblichen, glänzenden Masse eintrocknen läßt, während es aus seinen Lösungen in Säuren durch Alkalien als ein grauweißer, käsiger Niederschlag abgetrieben wird, der, bei gelinder Temperatur getrocknet, ein zerreibliches, heftig Niesen erregendes Pulver darstellt; aus der geistigen Lösung kann man es warzenförmig krystallförmig erhalten; es löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und reagirt zwar nicht alkalisch, wird aber beim Uebergießen mit Säuren prächtig oranienroth gefärbt und bildet damit meist in Wasser lösliche, schön gefärbte und schon in kleinen Gaben narkotisch giftig wirkende Salze; bei $+65^{\circ}$ erweicht es harzartig und wird in höherer Temperatur zerlegt. — Das Chelidonium krystallförmig aus seiner Lösung in Alkohol in farblosen Täfelchen, welche 4,8% Wasser enthalten, das sie bei $+100^{\circ}\text{C}$. vollständig verlieren, hat keinen Geruch und einen bitteren Geschmack, ist nach Reuling mit Wasser destillirbar und löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether und in verdünnten Säuren; die Lösungen in Säuren bleiben sauer, lassen, wenn diese von schwacher und flüchtiger Natur sind, das Chelidonium beim Verdunsten auskrystallisiren, geben dieses auch schon an thierische Kohle ab und werden durch Alkalien und Gallustinktur flockig, durch Jodtinktur kermesfarbig, durch chromsaures Kali gelb und von Storgold dunkelrothgelb niedergeschlagen; es schmilzt bei $+130^{\circ}\text{C}$. ohne Zersetzung zu einer öllartigen Flüssigkeit, welche in höherer Temperatur zerlegt wird. Das essigsaure Chelidonium soll nach Probst nicht giftig sein, die anderen? Das Chelidonium ist nach Will der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ entsprechend zusammengesetzt, das Chelerythrin aber noch nicht zerlegt worden.

Colchicum.

Chem. Bezeichn. Co.^+

Colchicium, Colchicin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Das Colchicin wurde zuerst von Pelletier und Caventou aus der Wurzel von *Colchicum autumnale* dargestellt, aber von diesen Chemikern mit Veratrin zusammengeworfen, bis in neuerer Zeit von Geiger und Hesse nachgewiesen wurde, daß es ein von diesem verschiedenes und eigenthümliches Alkaloid sei, welches sich in der größten Menge in den Samen der Zeitlose und wohl auch in den übrigen *Colchicum*-Arten findet.

Darstellung. Man erhält das Colchicin aus den Blüthen, der im Juli gegrabenen Wurzel, am besten aber aus den Samen auf die Weise, daß man die zerkleinerten Pflanzentheile mit durch Schwefelsäure angesäuerten Alkohol in der Wärme erschöpft, den Auszug mit Kalfbrei bis zur alkalischen Reaction vermischt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Schwefelsäure schwach übersättigt, aufs Neue filtrirt und das Filtrat in gelinder Wärme bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt, dann den Rückstand mit etwas Wasser vermischt und in der gelindesten Wärme allen Weingeist entfernt. Nach dem Abkühlen der wässrigen Flüssigkeit entfernt man das sich abgeschiedene fette Del (bei Verarbeitung von Sem. *Colchici*) mittels Filtriren durch ein genäßtes Filter, versetzt das concentrirte Filtrat mit überschüssigem

Kohlensauren Kali, preßt den Niederschlag zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier aus, trocknet und digerirt ihn mit absolutem Alkohol, behandelt die abfiltrirte Flüssigkeit mit thierischer Kohle, bis sie entfärbt ist, und verdampft das Filtrat in der gelindesten Wärme; ist das sich abscheidende Colchicin noch nicht rein genug, so muß es noch zu wiederholten Malen in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit thierischer Kohle behandelt werden oder es wird mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit mit überschüssigem Aeskalk behandelt, der Niederschlag ausgepreßt und getrocknet, mit Weingeist extrahirt, die Lösung nöthigen Falles nochmals mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat mit etwas Wasser vermischet eingedampft.

Erklärung. Das Colchicin ist in der Zeitlose an Gallussäure gebunden und wird durch den schwefelsäurehaltigen Weingeist gelöst und durch die Behandlung des Auszuges mit Kalk einige andere Stoffe, die jedoch mit dem Kalk schwer oder unlösliche Verbindungen eingehen, niedergeschlagen, das Colchicin bleibt aber gelöst und wird durch das Sättigen mit Schwefelsäure beständiger gemacht: Das vorhandene fette Del muß sich, wenn der Weingeist aldehyllirt ist, wegen Mangel eines Lösungsmittels abscheiden und das Colchicin wird wegen der größeren Verwandtschaft des Kalkes zur Säure abgeschieden und durch Behandlung der geistigen Lösung gereinigt; der Weingeist ist deshalb als Lösungsmittel nothwendig, weil das Colchicin in seiner wässerigen Lösung durch die Einwirkung der thierischen Kohle zerstört wird. Da das Colchicin in Wasser ziemlich löslich ist, so läßt es sich nicht ohne bedeutenden Verlust durch Fällen seiner Lösungen in Säuren mittels Alkalien abscheiden.

Eigenschaften. Das Colchicin krystallisirt aus seiner geistig-wässerigen Lösung in farblosen Prismen und Nadeln und bleibt beim Verdampfen seiner geistigen oder ätherischen Lösung zum Theil als eine durchsichtige, firnisartige Masse zurück; es reagirt nur schwach alkalisch, ist luftbeständig, hat keinen Geruch, verursacht aber in Staubform Niesen, jedoch schwächer als das Veratrin, hat einen sehr bitteren, hintennach anhaltend krazenden scharfen, jedoch nicht brennenden Geschmack und löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch und wird durch Jodtinktur schnell schon kermesfarben verdickt, durch Galläpfeltinktur stark in weißen Flecken und durch Platinchlorid gelb gefällt; nur die concentrirten Lösungen in Säuren werden durch die Alkalien gefällt. Das Colchicin schmilzt in gelinder Hitze, läßt sich aber nicht verflüchtigen und brennt an der Luft erhitzt mit heller Flamme und mit Hinterlassung einer schwierig zu verbrennenden Kohle; von concentrirter Salpetersäure wird es dunkel violett oder blau, später grün und zuletzt gelb und von concentrirter Schwefelsäure gelbbraun gefärbt.

Anwendung. Das Colchicin wird jetzt noch nicht medicinisch angewendet, verdient aber dieses in hohem Grade, da es eine weit sicherere Gabenbestimmung gewährt, als alle Präparate von *Colchicum autumnale*; es wirkt purgirend, brechenenerregend und wirkt giftig, aber nicht so energisch wie das Veratrin; $\frac{1}{10}$ Gran ist jedoch hinreichend gewesen, eine junge Katze unter kolikartigen Krümmungen, Erbrechen und Purgiren binnen 12 Stunden zu tödten.

Conium.

Chem. Bezeichn. Cn.^+

Cicutinum; Coniin. Sicutin. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Bereits Bertrand, so wie auch Brandes und Peshier wollten in dem Schierling eine basische organische Substanz gefunden haben, doch gelang es weder Trommsdorff noch Pfaff, dieselbe darzustellen; im Jahr 1826 aber machte Giesecke, welcher ebenfalls auf die von Bertrand und Brandes angegebene Weise keine alkalische Substanz auffinden konnte und nach ihm Brandes die Entdeckung, daß frischer Schierlingsfaß mit Aegfalk vermengt, der Destillation unterworfen, ein Destillat gäbe, dessen alkalische Reaction nicht durch Ammoniak bedingt sei, und diesen Weg verfolgend, stellte Geiger im Jahr 1831 das Coniin rein dar, welches in dem Kraute und den Samen des Schierlings an eine Säure gebunden ist; die elementare Zusammensetzung dieses interessanten Körpers wurde von Liebig und später von Ortiogosa ermittelt.

Darstellung. Man erhält das Coniin nach Geiger am besten aus den reifen und unreifen Samen und den Blüthenheilen, so wie aus dem frischen, schon in Stengel geschossenen Kraut von *Conium maculatum* auf folgende Weise. Man übergießt die zerquetschten Pflanzentheile in einer Destillirblase mit der 4 bis 6fachen Gewichtsmenge Wasser und setzt $\frac{1}{4}$ der in Arbeit genommenen Substanz Aegkalilauge oder ein Gemenge von $\frac{1}{6}$ Pottasche und $\frac{1}{8}$ Kalkhydrat zu und destillirt nach gehörigem Umrühren so lange ab, als noch ein stark riechendes alkalisches Destillat erhalten wird; dieses wird mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, das sich dabei abscheidende ätherische Schierlingsöl entfernt und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz eingedampft; der Rückstand, bestehend aus schwefelsaurem Coniin und Ammoniak und der durch den Einfluß der Luft auf das Coniin entstandenen Produkte, wird wiederholt mit einer Mischung aus 1 Theil Aether und 2 Theilen Alkohol von 90% behandelt, so lange diese noch etwas auflöst, dann die helle Flüssigkeit durch Destillation zum größten Theil von dem flüchtigen Bestandtheile getrennt und zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser der letzte Weingeist durch Verdampfen in einer offenen Schale im Wasserbad entfernt, worauf man den syrupdicken, wässerigen, coniinartig riechenden Rückstand in eine Retorte bringt, mit der Hälfte concentrirter Kalilauge vermischt und nun rasch im Chlorcalciumbad in eine durch Eis abgekühlte Vorlage bis zur Trockene abdestillirt; das in zwei Schichten sich trennende Destillat wird geschieden, die obere enthält das Coniin und wird zur weiteren Reinigung nochmals mit einem neuen Zusatz von Aegkali rectificirt, und so ein für medicinische Zwecke hinreichend reines Coniin dargestellt; die Rückstände in den Retorten enthalten immer noch etwas Coniin, welches auf die Weise gewonnen werden kann, daß man etwas Kalk und Wasser zusetzt und wiederum destillirt, was so oft wiederholt wird, als ein coniinartig riechendes Destillat auftritt, welches wie die vom Coniin abgeschiedene wässerige Schicht mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt, eingedampft und wie angegeben behandelt wird. — Um das Coniin vollkommen zu reinigen, muß es mit

zerkleinertem, frischgeschmolzenem, salzsaurem Kalk so lange in Berührung gesetzt werden, als dieser noch Wasser anzieht, worauf man es in einen trockenen Destillirapparat abgießt und bei abgeschlossener Luft unter etwas starkem Feuer in eine trockene, kühl gehaltene Vorlage abdestillirt; das Destillat wird dann in einer offenen Schale unter der Glocke einer Luftpumpe neben Bitriolöl gestellt und wallt beim Auspumpen durch das entweichende Ammoniak auf; es wird dann in hermetisch verschlossenen Gefäßen, am besten in zugeschmolzenen Glasröhren, aufbewahrt.

Erklärung. Das Coniin ist in den genannten Pflanzentheilen an eine Säure gebunden, aber doch nicht so sehr fixirt, daß es nicht schon beim Trocknen des Krautes durch den Einfluß der Luft und der Wärme zum größten Theil zerlegt werden sollte, weshalb dieses sowohl, wie der in einer hohen Temperatur eingedampfte Saft gar kein Coniin enthält, während selbst längere Zeit aufbewahrter Samen an Alkohol reichliche Mengen von Coniin abgibt. Das Coniinsalz wird bei der Destillation durch die Einwirkung des Aëkalis zerlegt und das Coniin als ein flüchtiger Körper in das Destillat übergeführt, hier durch Binden an Säuren gegen den Einfluß der Luft geschützt und von dem zugleich vorhandenen schwefelsauren Ammoniak durch die Behandlung mit Aetherweingeist, in welchem dieses unlöslich ist, getrennt, die eingedampfte Lösung des schwefelsauren Coniins aber wiederum durch Einwirkung von Aëkali und Destillation getrennt; der salzsaure Kalk zieht das Wasser und die Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe das Ammoniak an.

Eigenschaften. Das Coniin stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine tropfbare, farblos durchsichtige, gewöhnlich örtartige Flüssigkeit von 0,89 spec. Gewicht dar, ist aber noch nicht fest dargestellt worden; es ist flüchtig und bewirkt auf Papier gebracht einen Delfleck, der bei sehr gelindem Erwärmen verdunstet, bei langsamem Verdunsten aber braun wird, reagirt nur im wasserhaltigen Zustand alkalisch und hat einen durchdringend widerlich stechenden, zum Theil dem Schierling ähnlichen, doch auch abweichenden, in der Nähe den Kopf sehr einnehmenden und zu Thränen reizenden, in der Ferne und in geringer Menge mehr mäuseähnlichen Geruch und einen höchst scharf widerlichen, tabacksähnlichen Geschmack. Es löst sich in kaltem Wasser mehr als in heißem, denn 100 Theile Wasser nehmen 1 Theil Coniin zu einer Flüssigkeit auf, die sich beim Erwärmen trübt, und umgekehrt nimmt Coniin bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{4}$ Wasser auf, welche Mischung sich aber schon beim Erwärmen durch die Hand trübt; beim Erkalten bis -6° nimmt es mehr als sein gleiches Gewicht Wasser auf und die völlig helle Lösung entläßt beim Erwärmen den größten Theil ihres Wassers; in Weingeist löst es sich in jedem Verhältniß und die Mischung ist weit löslicher in Wasser, als das reine Coniin und ein Gemische von 1 Theil Coniin und 4 Theilen Weingeist wird durch Wasser gar nicht getrübt; das Coniin löst sich auch in 6 Theilen kaltem Aether und leicht in ätherischen und fetten Oelen; in wässerigen Alkalien ist es aber weniger löslich als in reinem Wasser. Die wässerige Lösung des Coniins reagirt stark alkalisch und wird durch Gallustinctur in starken, käsigen, in Alkohol löslichen Flocken und die weingeistige Lösung durch Jodsäure weiß gefällt. Das Coniin destillirt in verschlossenen Gefäßen und bei Abschluß der Luft bei $+170^{\circ}\text{C}$., in Verbindung mit Wasser aber bei einer weit niederen Temperatur unverändert über; an der Luft erhitzt, entzündet es sich,

verbrennt mit rußender Flamme und seine Dämpfe geben mit Salzsäuredämpfen weiße Nebel. Das Coniin ist sehr leicht zersezbar; schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft schnell braun und verwandelt sich nach und nach, unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak, in eine dunkelbraune harzähnliche Masse, welche sich auch in den wässerigen, wasserig-alkalischen, weingeistigen und sauren Lösungen, besonders beim Erwärmen der letzteren an der Luft, bildet und gar keine giftigen Eigenschaften hat; auch bei der Destillation für sich oder mit Wasser in luftgefüllten Räumen wird es gebräunt und zum Theil zerlegt, jedoch um so weniger, je reiner es ist und je rascher und gleichförmiger die Destillation betrieben wird, wobei sich aber immer Ammoniak entwickelt, welches sich in dem unveränderten Coniin löst; durch concentrirte Salpetersäure wird das Coniin schön blutroth gefärbt, durch größere Menge kommt die Mischung zum Kochen und es entwickelt sich unter oranger Färbung der Flüssigkeit salpetrige Säure; durch concentrirte Schwefelsäure wird es erst purpurroth und dann olivengrün gefärbt. Bei Berührung mit Chlorgas bildet das Coniin erst weiße Nebel und dann unter Erhitzung eine dickliche, erst grüne, später braune Masse, welche zugleich nach Coniin und Chlor schmeckt, aber nur nach letzterem riecht, mit Natrium einen unreinen Chlorgeruch entwickelt und sich in Wasser mit Zurücklassung harzähnlicher, in Weingeist und verdünnter Schwefelsäure löslicher Flocken löst; wird die wässerige Coniinlösung mit Chlorgas behandelt, so entsteht Trübung und Abscheidung von Flocken unter Entwicklung des Geruches von Chlorstickstoff (ob auch bei ammoniakfreiem?) und beim Uebergießen mit Alkalien tritt der stärkste Coniingeruch hervor. Trockenes Salzsäuregas wird von Coniin unter Bildung einer erst purpurrothen, später indigblauen Masse absorbiert. Jod bildet, wie das Chlor, mit dem Coniin, sogleich dicke weiße Nebel unter Erwärmung und blutrother, bei mehr Jod dunkelolivengrüner Färbung und schimmernden Metallglanz der Mischung, welche dick und extraktartig und bei durchfallendem Licht schwarzroth ist, einen widerlichen Geruch nach Jod und Coniin hat und sich im Wasser nur zum Theil farblos löst. In verdünnten Säuren löst sich das Coniin und sättigt dieselben vollständig; die Lösungen sind aber nur unter der Luftpumpe ohne Zersezung zu verdampfen. — Nach Ortiga sa kocht das wasserfreie Coniin bei $+212^{\circ}\text{C}$. und läßt sich ohne Rückstand destilliren, während nur das wasserhaltige einen harzartigen Rückstand giebt; es reducirt die Silbersalze, fällt Zinnorydul-, Quecksilberorydul- und Eisenorydulsalze wie Ammoniak und giebt mit schwefelsaurem Kupferoryd einen wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslichen, mit Quecksilberchlorid einen weißen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen und mit Platinchlorid einen in Alkohol und Aether unlöslichen, aber in Wasser löslichen, orangegelben Niederschlag. Liebig fand das Coniin der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}$, Ortiga sa aber sauerstofffrei und der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}$ entsprechend zusammengesetzt.

Anwendung. Das Coniin ist zwar bis jetzt noch nicht officinell, doch verdient es gewiß mit großem Nutzen in den Arzneischatz eingeführt zu werden, da es bestimmt den wirksamen Bestandtheil des Schierlings ausmacht, welcher in den aus diesem bereiteten Heilmitteln durch die Art ihrer Bereitung zum großen Theil schon zersez ist und sie nur unsichere Mittel sein können. Es wirkt höchst energisch giftig, schon in Gaben von $\frac{1}{8}$ — 1 Gran Starrkrampf erregend und leicht schnell tödtend; seine

Wirkungen sind jedoch bald vorübergehend und wo nicht der Tod erfolgt, erholen sich die damit vergifteten Thiere schnell wieder vollständig; auch wirkt es, auf das Auge gebracht, nicht pupillenerweiternd, weshalb auch Dull bemerkt, daß es nicht als der die Wirkungen des Schierlings bedingende Stoff angesehen werden könne, wogegen aber die von Christisen angestellten Versuche sprechen und es wirklich das wirksame Princip des Schierlings sei.

Corydalinum.

Corydalinum

Chem. Bezeichn. Cr.

Corydalin.

Allgemeines. Das Corydalin wurde von Wackenroder in den Wurzeln von *Corydalis bulbosa* und *tuberosa* (*Radix Aristolochiae cavae* und *sabaceae*) aufgefunden, von ihm als ein in seinen Wirkungen dem Chinin sich anreihender Stoff aufgestellt und von Fr. Döbereiner einmal elementarisch untersucht. Man erhält es nach Wackenroder auf die Weise, daß man das Pulver der Wurzeln erst mit reinem und dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, wo sich dann in beiden Auszügen Corydalin findet; der wässerige, sauer reagirende, wie der schwefelsäurehaltige, wird mit Kalilauge in schwachem Ueberschuß vermischt, wobei sich aus beiden Flüssigkeiten Niederschläge von unreinem Corydalin abscheiden, wovon der aus dem rein wässerigen Auszug am leichtesten zu reinigen ist, und daher für sich gereinigt wird; man behandelt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag zu wiederholten Malen mit Alkohol, destillirt aus der geistigen Flüssigkeit den Alkohol ab, dampft den wässerigen Rückstand ein, sättigt ihn mit verdünnter Schwefelsäure und zerlegt das Filtrat mit Kalilauge, wobei anfangs noch eine gefärbte Materie, die man durch Filtriren entfernt, später aber das Corydalin niedergeschlagen wird; es ist hierbei ein zu großer Ueberschuß an Alkali zu vermeiden, weil dadurch ein Verlust an Corydalin entsteht. — Eine hiervon abweichende Vorschrift zur Darstellung giebt Winkler, nach welchem der ausgepreßte und durch Erhitzen gellarte Saft der frischen und zerquetschten Wurzeln durch Bleizucker gefällt, das Filtrat durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas von überschüssigem Blei befreit und vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit durch Ammoniak zerlegt, der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag aber mit Alkohol ausgezogen, die geistige Lösung mit gereinigter thierischer Kohle behandelt und das Corydalin durch Abkühlen des Filtrates oder Verdampfen und Vermischen mit Wasser abgeschieden werden soll. Es bildet nach dem Trocknen graulichweiße, abfärbende, nicht zusammenhängende, leichte Massen, welche sich mit grünlichgelber Farbe in Alkohol lösen, krystallisirt aus der heiß bereiteten alkoholischen Lösung in farblosen, prismatischen Kryställchen, beim Verdunsten in Schuppen, hat weder Geruch noch Geschmack, wird an der Luft ziemlich gelb, reagirt deutlich alkalisch und löst sich nur wenig in Wasser, schmilzt beim Kochen mit Wasser zu in die Höhe steigenden öligen Tropfen, und löst sich auch in Aether und wässerigen Alkalien. Die wässerige Lösung wird durch Gallustinctur vollständig gefällt und durch Salpetersäure roth gefärbt. Es schmilzt schon unter dem Siedepunkt des Wassers, färbt sich dabei grünlich gelb, und wird in höherer

Temperatur zerfällt. — Das Corydalin ist nach einer einzigen Untersuchung von Fr. Döbereiner der Formel $C_{34}H_{22}NO_{10.5}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden worden.

Daturium.

Chem. Bezeichn. Da.

Daturinum; Daturin. Pharm. univ.

Geschichte. Bley wollte zuerst auf eine der Gewinnung des Coniins analoge Weise in den Samen von Datura Stramonium ein flüchtiges Alkaloid dargestellt haben, wogegen sich aber dieselben Zweifel erhoben, wie über das von Brandes dargestellte Atropin, welcher ebenfalls bei einer Untersuchung der Blätter von genannter Pflanze eine eigene Pflanzenbase auffand, die aber erst später von Geiger und Hesse wirklich dargestellt worden ist; das von Kunze aufgefundenene Daturin und der von Lindbergson in Datura Tatula aufgefundenene Stoff ist entweder gar kein Daturin oder nur ein Gemenge gewesen.

Darstellung. Man gewinnt das Daturin nach Geiger und Hesse auf folgende Weise: der zerquetschte Stechapfelsamen wird mit Weingeist, dem ohngefähr $\frac{1}{50}$ Schwefelsäure zugemischt worden ist, heiß extrahirt und nach dem Abgießen der Tinctur gepreßt, der gesammte Auszug filtrirt, mit gepulvertem Aegkalk bis zur bleibenden alkalischen Reaction vermischt, der Niederschlag durch Filtriren und Auswaschen mit Weingeist entfernt, das Filtrat und die Waschlöslichkeit mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuß versetzt, das Ganze filtrirt, bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt und der Rückstand mit etwas Wasser vermischt bis zur Entfernung des Weingeistes verdampft; aus der abgekühlten wässerigen Flüssigkeit wird das abgeschiedene fette Del durch Filtriren entfernt und das Filtrat mit überschüssigem kohlensaurem Kali vermischt, wobei sich das Daturin in Flocken abscheidet; der Niederschlag wird zwischen vielfach zusammengelegtem, öfters zu erneuerndem Fliesspapier ausgepreßt, in absolutem Alkohol oder Aetherweingeist gelöst, die filtrirte Lösung durch Destillation vom Alkohol oder Aether befreit, der Rückstand in verdünnter wässriger Schwefelsäure aufgenommen und das Filtrat mit seinem gleichen Gewicht Alkohol vermischt so lange mit thierischer Kohle behandelt, bis es vollkommen entfärbt ist, worauf die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdunsten vom Alkohol befreit, der wässrige flüssige Rückstand mit überschüssiger concentrirter Kalilauge vermischt, das abgeschiedene Daturin zwischen vielfach zusammengelegtem und oft erneuertem Fliesspapier ausgepreßt, in der 4- bis 5fachen Gewichtsmenge absolutem Alkohol gelöst und das Filtrat nach und nach mit so viel Wasser vermischt wird, bis es ein milchiges Ansehen erhält; beim langsamen Verdampfen dieser Mischung schießt das reine Daturin in Krystallen an.

Erklärung. Das Daturin ist in den Stechapfelsamen an eine Säure gebunden und im reinen Zustand flüchtiger Natur; da es aber mit den Dämpfen des kochenden Wassers gar nicht oder nur wenig flüchtig und zugleich durch Einwirkung von Alkalien zerstört wird, so läßt es sich nicht auf die beim Coniin angegebene Weise abscheiden, sondern es muß seine natürliche salzige Verbindung durch die Behandlung mit einer mäch-

tigeren Säure, wie die Schwefelsäure ist, zerlegt und das Daturin selbst in ein in Alkohol lösliches Salz verwandelt werden, aus dessen geistiger Lösung erst durch Kalk die fremden Beimengungen und dann nach dem Verjagen des Alkohols und Entfernen des dadurch unlöslich gewordenen fetten Deles durch überschüssiges kohlen-saures Kali das Daturin, welches ziemlich unlöslich ist, niedergeschlagen und dieses dann durch die angegebenen Operationen vollkommen gereinigt wird, wobei der Zusatz von Weingeist oder Aetherweingeist bei der mit Kohle zu behandelnden Lösung die Ausscheidung des Daturins an diese verhindert.

Eigenschaften. Das reine Daturin krystallisirt aus seiner wässrig-geistigen Lösung in ausgezeichneten, farblosen, stark glänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen und stellt beim Fällen seiner sauren wässrigen Lösung weiße, zu zähen, wachsartigen Klümpchen zusammenballende Flocken dar; es ist geruchlos, besitzt aber im unreinen Zustand einen höchst widerlichen narkotischen Geruch, und hat anfangs einen bitterlichen, später aber sehr scharfen, taback-sähnlichen Geschmack; es ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, reagirt im wasserhaltenden Zustand stark alkalisch und löst sich in 280 Theilen kaltem und 72 Theilen kochendem Wasser, in 3 Theilen Weingeist und 21 Theilen Aether bei gewöhnlicher Temperatur. Die kochend bereitete wässrige Lösung trübt sich zwar nach dem Erkalten, scheidet aber kein Daturin ab, hellt sich fogar nach einiger Zeit wieder auf und gibt beim Verdampfen eine farblose, firnis-artige Masse und erst später bilden sich an der Luft Krystalle; die kalt bereitete wässrige Lösung wird durch Jodtinktur kermesfarben verdickt und durch Gallustinktur flockig weiß und durch Goldchlorid stark weißlich gefällt, aber nicht durch Platinchlorid verändert; die weingeistige und die ätherische Lösung hinterlassen beim Verdunsten glasartige durchsichtige Verbindungen (?) von Daturin mit Alkohol oder Aether. Das Daturin schmilzt schon bei $+100^{\circ}$ zu einem farblosen Del, welches zum Theil auf dem Wasser schwimmt, verflüchtigt sich in stärkerer Hitze fast vollständig in weißen, fast geruchlosen Nebeln unzerlegt und brennt, an der Luft erhitzt, mit sehr heller ruhender Flamme; durch wässrige fixe Alkalien wird es in der Wärme zerlegt, indem sich unter Braunwerden und Entwicklung von Ammoniak eine dunkle harzartige, nicht giftig wirkende Substanz bildet. In verdünnten Säuren löst sich das Daturin leicht und sättigt dieselben vollständig.

Anwendung. In Beziehung auf diese ist von dem Daturin dasselbe zu bemerken, was für die narkotischen Alkaloide im Allgemeinen gilt und es verdient vor den übrigen aus den Stechapfel bereiteten Heilmitteln den Vorzug; bloß die Tinctura Seminis Stramonii möchte das empfehlenswertheste Heilmittel sein, da es eine ziemliche Menge Daturin enthält und Rigbini wendet dieselbe auch zur Darstellung des Daturins an; dieses wirkt sehr giftig und $\frac{1}{8}$ Gran ist schon hinreichend, einen Sperling binnen 3 Stunden zu tödten; auch in der geringsten Menge in's Auge gebracht, verursacht es eine sehr anhaltende Erweiterung der Pupille.

Neben dem Daturin fand H. Trommsdorff in den Stechapfelsamen einen anderen Stoff, welchen er Stramonin nennt und auf die Weise einmal darstellte, daß er das bei der Bereitung des Daturins sich abscheidende fette Del stehen ließ, wobei sich spießige Krystalle abschieden, die nach dem Waschen mit kaltem Aether durch Auflösen in heißem Aether und Krystallisiren gereinigt wurden. Diese Substanz ist farb-, geruch-

geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leichter in Aether, in ätherischem und fettem Del und Kreosot (die Lösungen sind jedoch nicht alkalisch), schmilzt bei $+150^{\circ}$, und ist in etwas höherer Temperatur fast vollständig flüchtig, verbrennt an der Luft erhibt, mit stark rußender Flamme und wird von concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst und durch mäßig concentrirte Salpetersäure selbst in der Kochhitze nicht, wohl aber durch kochende Salzsäure zerlegt.

Delphinium.

Chem. Bezeichn. De^+

Delphininum; Delphinin. Pharm. univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Delphinin wurde fast gleichzeitig von Lassaigue und Feneulle und Brandes in den Körnern von Delphinium Staphisagria entdeckt und Henry, so wie Berzelius gaben Vorschriften zu seiner Ausziehung, doch erst Couerbe, welcher es auch elementarisch untersuchte, lehrte es von einem anderen mit ihm vorkommenden Stoffe trennen und rein darstellen.

Darstellung. Man erhält das Delphinin nach Couerbe, wenn man die grauen bräunlichen Stephanskörner (nicht die schwärzlichen, welche fast gar kein Delphinin enthalten) im zerstoßenen Zustand mit Alkohol erschöpft, den geistigen hellen Auszug abfiltrirt, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die filtrirte saure Flüssigkeit durch ein Alkali fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet, in Alkohol löst, mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat verdunstet, wo auf ein Pfund Stephanskörner ohngefähr 55 bis 60 Gran unreines Delphinin hinterbleiben; dieses wird nun in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung tropfenweise mit Salpetersäure vermischt, wodurch eine dunkelbraune Substanz gefällt und die Flüssigkeit entfärbt wird; nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit geklärt und wird nach dem Abgießen durch verdünnte Kalilösung gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung wieder zur Trockne verdampft, wobei ein harzähnlicher, schwarzgelblicher und stark alkalisch reagirender Rückstand bleibt, der aus Delphinin und dem von Couerbe entdeckten Staphisain besteht und, nachdem er durch Spülen mit Wasser von anhängendem Salpeter befreit worden ist, mit Aether digerirt wird, wobei sich das Delphinin löst und das Staphisain zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Delphinin ist nicht krystallisirbar (?), sondern stellt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung eine schwachgelbliche, harzähnliche Masse dar, welche zerrieben ein fast weißes Pulver gibt; es hat einen brennenden, sehr anhaltenden Geschmack und löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, auch in verdünnten Säuren, welche davon gesättigt werden; es schmilzt bei $+120^{\circ}\text{C.}$ und wird in höherer Temperatur zerlegt; in gewöhnlicher Temperatur wird es nicht von Chlor verändert, bei $+150^{\circ}\text{C.}$ aber färbt es sich damit, unter Entwicklung von Salzsäure, erst grün und dann dunkelbraun. — Das Staphisain ist ebenfalls nicht krystallisirbar, schwach gelblich, schmilzt bei $+200^{\circ}$ und ist fast unlöslich in Wasser, theilt

demselben aber einen scharfen Geschmack mit; es wird durch Chlor bei $+150^{\circ}$ zerseht und sein scharfer Geschmack zerstört, durch Salpetersäure in der Wärme verharzt und löst sich in verdünnten Säuren, ohne dieselben zu neutralisiren. — Nach Couerbe ist das Delphinin nach der Formel $C_{27}H_{19}NO_2$, das Staphisain aber nach der Formel $C_{32}H_{23}NO_2$ zusammengesetzt.

Emetium.

Emetinum; Emetin, Brechstoff. Pharm. univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Emetin wurde fast gleichzeitig, im Jahr 1817, von Bucholz und Pelletier in den unter dem Namen Ipecacuanha bekannten Wurzeln von Cephaëlis Ipecacuanha, Psychotria emetica, Richardsonia Scabra und Solea Ipecacuanha entdeckt und als der brechenregende Stoff derselben erkannt; erst 1820 lehrten es Pelletier und Dumas rein darstellen, erkannten seine alkalische Natur und ermittelten seine elementare Zusammensetzung.

Darstellung. Behufs dieser sind von verschiedenen Chemikern Vorschläge gemacht worden; nach Bucholz soll das geistige Extrakt der Ipecacuanha mit Aether erschöpft und der Rückstand nach dem Lösen in Wasser und Filtriren zur Trockne verdunstet werden, wonach aber ein sehr unreines Präparat erhalten wird; nach Pelletier's erster Vorschrift soll die Brechwurzel erst mit Aether erschöpft und dann mit Alkohol extrahirt, der geistige Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung vom abgeschiedenen Wachs abfiltrirt, das Filtrat etwas verdunstet, die freie Säure mit getrockneter Magnesia gesättigt und das Filtrat zur Trockne verdunstet werden; Pelletier und Dumas änderten später dieses Verfahren dahin ab, daß der wässrige Auszug des geistigen Extraktes in der Siedhize mit überschüssiger gebrannter Magnesia behandelt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit Alkohol ausgezogen, die filtrirte geistige Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünnter Säure aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle behandelt, aus dem Filtrat das Emetin durch Kochen mit überschüssiger Magnesia ausgeschieden, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit heißem Alkohol ausgezogen wird, bei dessen Verdunsten das Emetin erhalten wird. Nach Solmet wird die Ipecacuanha mit kochendem Wasser erschöpft, der eingedampfte Auszug mit kohlensaurer Magnesia gesättigt, dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand pulverisirt, zu wiederholten Malen mit Aether digerirt und dann das Emetin aus dem Rückstand durch Alkohol ausgezogen. — Nach allen diesen Vorschriften, so wie nach den, von Flashof und Büchner angegebenen, dem Solmet'schen ähnlichen Verfahren wird jedoch kein reines Emetin erhalten, welches man am besten nach der von Merck angegebenen Methode darstellt. Die zerstosene Wurzel wird mit kochendem Wasser extrahirt, der helle Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol zu wiederholten Malen digerirt, die filtrirte geistige Lösung durch Destillation von dem größten Antheil Alkohol befreit und hierauf in einem offenen Gefäß zur Trockne verdunstet, wo man unreines Emetin in Form einer festen, durchscheinenden, muschlich-brüchigen, sehr hygroscopischen, geruchlosen, sehr scharf bitter und ekelregend schmeckenden, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslichen Masse erhält, die mit Säure

und Farbstoff verbunden ist; um dieses Emetin vollkommen zu reinigen, wird es in der vierfachen Menge Salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung so lange mit Quecksilberchloridlösung vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher sehr voluminös ist und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in Alkohol gelöst, die Lösung zur Entfernung des Quecksilbers (und des Farbstoffes größtentheils) mit Schwefelbarium gefällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelsäure von dem überschüssigen Baryt getrennt, das Filtrat mit noch mehr Wasser verdünnt und bis zur Entfernung des Weingeistes erhitzt wird; durch Vermischen des wässerigen Rückstandes mit Ammoniak wird das Emetin rein niedergeschlagen und nach dem Waschen mit kaltem Wasser in gelinder Wärme getrocknet. Schwieriger gelingt die Reinigung des unreinen Emetins nach der Methode, wo man die Lösung desselben in Wasser zur Entfernung der färbenden Theile mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas von überschüssigem Blei befreit, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit mit überschüssiger Magnesia digerirt, den mit kaltem Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Weingeist extrahirt, den geistigen Auszug verdampft, den Rückstand in verdünnter Salzsäure aufnimmt, die Lösung mit gereinigter thierischer Kohle behandelt, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und durch ein Alkali (oder Magnesia) fällt, das niedergeschlagene Emetin aber durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Verdampfen, Lösen in saurehaltigem Wasser, Digeriren mit thierischer Kohle und Fällen mit Alkali reinigt.

Erklärung. Das Emetin ist in der Ipecacuanha an eine Säure (von der man annimmt, daß sie Gallussäure sei) zu einem in Wasser löslichen Salz gebunden und kann daher schon durch kochendes Wasser extrahirt werden, wobei sich aber auch verändertes Stärkmehl, Gummi und Farbstoff lösen; durch die Behandlung des eingedampften Auszuges mit Alkohol bleibt das veränderte Stärkmehl und Gummi ungelöst, und nur der Farbstoff geht mit dem Emetin in die Lösung über, welcher aber durch die einfache Behandlung mit Magnesia nicht unlöslich gemacht werden kann; wird aber die unreine Lösung in Wasser durch Quecksilberchlorid gefällt, so bildet sich eine in Wasser unlösliche Verbindung von diesem mit Emetin, welche nur wenig Farbstoff mit niederreißt und bei ihrer Zersetzung durch Schwefelbarium durch das entstehende Schwefelquecksilber vollständig entfärbt wird. — Wegen der Löslichkeit des Emetins in Wasser muß man die Waschlösungen sammeln, um nach dem Verdampfen durch geeignete Behandlung noch eine Portion Emetin zu erhalten.

Eigenschaften. Das reine Emetin stellt ein weißes, luftbeständiges, geruch- und geschmackloses, deutlich alkalisch reagirendes Pulver dar; es löst sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, aber fast gar nicht in Aether, Oelen und ägenden alkalischen Laugen; die wässrige, so wie die Lösung in Säuren wird durch Alkalien (erstere nur im concentrirten Zustand) weiß, durch Jodkalium, Gold- und Platinchlorid braun, durch Quecksilberchlorid in weißen Flocken und durch Gallustinctur grauweiß niedergeschlagen. Das Emetin löst sich in verdünnten Säuren und sättigt dieselben vollständig, aber nur die sauren Salze sind krystallisirbar; es schmilzt bei $+50^{\circ}$ und ist nicht flüchtig; durch concentrirte Salpetersäure wird es erst in einen braunen, harzartigen, bitteren Stoff und dann in Dralsäure verwandelt. — Das zum medicinischen

Gebrauch bestimmte Emetin ist selten rein und hat die oben angegebene Beschaffenheit. — Das Emetin ist nach Pelletier der Formel $C_{27}H_{27}NO_{10}$ entsprechend zusammengesetzt; die Analyse muß aber wiederholt werden, da jene mit einem unreinen Präparat angestellt war.

Anwendung. Das Emetin wird hin und wieder als brechenerregendes Mittel angewendet, wobei man jedoch mit großer Vorsicht verfahren muß, da schon $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Gran diese Wirkung äußert und Gaben von 2—4 Gran giftig wirken; als Gegenmittel dient der Gallusanstieg. Das leicht zerfließliche, unreine Emetin, nach Pelletier's erster Vorschrift erhalten, ist in Frankreich unter dem Namen *Emetine colorée officinale*.

In *Viola odorata* fand Boullay eine eigenthümliche Pflanzenbasis, die er *Violin* nannte; dieses wirkt ebenfalls brechenerregend und unterscheidet sich von dem Emetin dadurch, daß es geröthetes Lakmuspapier grün färbt und leichter in Wasser, aber schwieriger in Weingeist löslich ist, als dieses. Man stellt es, aber noch unrein, auf die Weise dar, daß man das geistige Extrakt der ganzen Pflanze mit Aether extrahirt, den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure auskocht, die Lösung durch Bleioryd fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und das Violin durch Alkohol auszieht, bei dessen Verdunsten es als ein blaßgelbes, in Aether und ätherischen Oelen unlösliches, leicht schmelzbares, nicht flüchtiges Pulver hinterbleibt, dessen Lösung in Schwefelsäure durch Gallustinktur gefällt wird.

Hyoscyaminum.

Chem. Bezeichn. Hy.⁺

Hyoscyamin. Pharm. univ.

Geschichte und Vorkommen. Bereits Brandes, später Bescher und Kunge wollten in dem Bilsenkraut einen alkalischen Stoff aufgefunden haben, auf welches sich aber dasselbe bezieht, was über das Atropin gesagt worden ist; erst Geiger und Hesse lehrten die Darstellung des Hyoscyamins, welches sich außer in *Hyoscyamus niger* wohl auch in *Hyoscyamus alba* und anderen Arten dieser Pflanzengattung vorfindet.

Darstellung. Man erhält das Hyoscyamin nach Geiger und Hesse auf die beim Daturin angegebene Weise am besten aus dem Bilsensamen; dieser wird zerquetscht und mit Weingeist, der mit $\frac{1}{50}$ Schwefelsäure vermischt ist, heiß extrahirt und ausgepreßt; der filtrirte Auszug unter fleißigem Anrühren mit gepulvertem Aetzkalk im Ueberschuß vermischt, so daß die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, dann diese nach dem Filtriren mit etwas überschüssiger Schwefelsäure gesättigt, auf's Neue filtrirt und erst in gelinder Wärme $\frac{3}{4}$ des Weingeistes durch Destillation und der Rest desselben nach dem Vermischen mit Wasser in offenen Gefäßen und in der gelindesten Wärme verdunstet, hierauf der wässerige Rückstand genau mit kohlensaurem Kali gesättigt und der Niederschlag, wenn einer dabei entsteht, und das abgeschiedene Del mittelst Filtriren durch ein mit Wasser genäßtes Filter geschieden; das Filtrat wird nun mit überschüssigem kohlensaurem Kali vermischt, und, abweichend von der beim Daturin gegebenen Vorschrift, so lange und wiederholt mit Aether geschüttelt, als dieser etwas auflöst, von dem klaren Auszug der Aether durch Destillation getrennt, der Rück-

stand in Wasser aufgenommen und die Lösung so lange mit Wasser vermischt, als eine Trübung entsteht, die Flüssigkeit filtrirt, mit der doppelten Menge Aetherweingeist gemischt und so lange mit Blutlaugenkohle geschüttelt, bis eine Probe ganz farblos erscheint; das Filtrat wird dann in der gelindesten Wärme der Destillation unterworfen und der Rückstand zuletzt unter der Glocke der Luftpumpe so lange verdunstet, bis er nichts mehr am Gewicht verliert, wo das Hyoscyamin zurückbleibt, welches, wenn es noch gefärbt erscheint, entweder nochmals auf die angegebene Weise behandelt oder in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die nöthigen Falles filtrirte und mit ihrem gleichen Gewicht Alkohol vermischte Lösung mit Blutlaugenkohle bis zur vollkommenen Entfärbung geschüttelt, das Filtrat durch überschüssiges kohlensaures Kali zerlegt und die Mischung mit Aether zu wiederholten Malen geschüttelt wird, wo dann beim Verdunsten des Aethers das Hyoscyamin zurückbleibt. Das Hyoscyamin kann auch aus den concentrirten Lösungen durch Präcipitation oder, wie das Coniin, durch Destillation mit einer feuerbeständigen Basis abgetrennt werden, in letzterem Falle muß man aber die Operation sogleich unterbrechen, so wie brennliche Dämpfe auftreten und diese Methode ist überhaupt mit bedeutendem Verlust verbunden. — Aus dem Bilsenkraut erhält man das Hyoscyamin in größter Menge noch in der Blüthezeit desselben, indem man den frisch- ausgepressten, aufgekochten und filtrirten Saft mit Kalk versetzt, das Filtrat mit vielem überschüssigem kohlensaurem Kali vermischt und das Gemische wie zuvor mit Aether schüttelt und so weiter verfährt; unbedeutender noch ist die Ausbeute an Hyoscyamin beim Lösen des Bilsenkrautertractes in Wasser, Filtriren, Vermischen mit Kalk und kohlensaurem Kali, Schütteln mit Aether u. s. w. oder beim Behandeln des trockenen Krautes mit angesäuertem Wasser oder Weingeist, Behandeln des Auszuges mit Kalk, kohlensaurem Kali, Aether u. s. w. auf die oben angegebene Weise.

Erklärung. In dieser Beziehung gilt das beim Daturin angegebene; da sich aber das Hyoscyamin leichter in Wasser löst, so ist es zur Vorbeugung eines Verlustes zweckmäßiger, dasselbe nach dem Fällen durch Alkalien aus dem Gemische durch Aether zu extrahiren. Da die thierische Kohle auf die wässerige Lösung zerlegend wirkt, so muß man bei der Entfärbung Alkohol oder Aetherweingeist zusetzen und auch dann nur die Kohle kalt wirken lassen.

Eigenschaften. Das Hyoscyamin kann in sternförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln krystallisiren, stellt sich aber häufiger als eine farblos durchsichtige, zähe, klebende Masse dar; im trocknen Zustand ist es geruchlos, im feuchten, noch mehr aber im unreinen Zustand hat es einen höchst widerlich betäubenden, tabackähnlichen Geruch, und hat, selbst im reinen Zustand, einen höchst widerlich beißend scharfen, tabackähnlichen Geschmack; es reagirt im wasserfreien Zustand nicht alkalisch, aber im wasserhaltenden und löst sich ziemlich leicht in Wasser (das etwas unreine in jedem Verhältniß) und noch leichter in Weingeist und Aether; die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und wird im ziemlich verdünnten Zustande durch Jodtinktur fernesfarben verdicke und durch Gallustinktur stark weißlich gefällt, aber nicht durch Platinchlorid verändert. In gewöhnlicher Temperatur ist das Hyoscyamin nicht flüchtig und wird auch nicht durch den Einfluß der Luft verändert; in gelinder Wärme schmilzt es leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit und läßt sich bei stärkerer vorsichtiger Erhitzung zum

großen Theil unverändert als farbloser Dampf verflüchtigen, wird aber dabei leicht zerstört, braun und zuletzt schwarz und unter Entwicklung von widerlich riechenden, empyreumatischen, ammoniakalischen Dämpfen verkohlt; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit heller ruhender Flamme; mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig, weshalb das Destillat schwach alkalisch reagirt und narkotisch-giftige Eigenschaften besitzt, der größte Theil bleibt aber zurück. Durch Erhitzen mit wässerigen Alkalien wird es unter Entwicklung von Ammoniak braun und der Rückstand, welcher bei anhaltender Einwirkung der wässerigen Alkalien alle giftigen Eigenschaften verliert, nimmt eine dunkle harzartige Beschaffenheit an; auch die concentrirten Lösungen des Hyoscyamins in Wasser, Weingeist oder Aether werden nach und nach an der Luft, besonders in der Wärme, zersetzt. In concentrirter Salpetersäure löst sich das Hyoscyamin ohne Färbung und von concentrirter Schwefelsäure wird es bräunlich gefärbt. In verdünnten Säuren ist es löslich und sättigt dieselben vollständig.

Anwendung. Auch hier gilt das, was schon früher bei den narkotischen Alkaloiden gesagt worden ist, daß nämlich das reine Hyoscyamin oder seine Salze wegen ihrer gleichförmigen Zusammensetzung den Vorzug vor den noch gebrauchten Bilsenkrautpräparaten verdienen; es wirkt schon in geringen Dosen narkotisch-giftig und leicht giftig, dem Nicotin ähnlich; doch tödtet es langsamer als das Coniin und erregt auch nicht so heftigen Starrkrampf, indem die damit vergifteten Thiere matt werden, taumeln, Zuckungen bekommen und nach einigen Minuten oder Stunden sterben; eine äußerst geringe Menge, auf das Auge gebracht, bewirkt eine starke und anhaltende Pupillenerweiterung, wo sich bei Katzen, wenn die Quantität des auf das Auge gebrachten Hyoscyamins nicht zu gering ist, das Raufen, die Schaumbildung um den Mund und das Herumwerfen des Kopfes wie bei der Applikation des Atropins einstellt.

Menispermium.

Chem. Bezeichn. Me.

Menispermium.

Geschichte und Vorkommen. Im Jahr 1812 entdeckte Boullay in den Samen von Menispermum Cocculus (in den sog. Koffelskörnern) eine Substanz, die er Menispermium, Pikrotoxin oder Koffulin nannte und später glaubte er an derselben alkalische Eigenschaften entdeckt zu haben, was aber von Casaseca widerlegt und dargethan wurde, daß sie vielmehr saurer Natur sei, weshalb sie den Namen Menispermisäure erhielt; sie macht einen wirksamen Bestandtheil der Koffelskörner aus, indem sie innerlich genommen Rausch, Schwindel, Convulsionen und selbst den Tod veranlassen kann; sie wurde später von Pelletier und Courbe elementarisch zerlegt und stickstofffrei gefunden. Diese beiden letzteren Chemiker entdeckten endlich bei der weiteren Untersuchung neben einem anderen Stoff ein wirkliches Alkaloid in den Koffelskörnern, für welches der alte Name Menispermium beibehalten wurde und untersuchten dasselbe so wie den anderen Stoff, welchen sie wegen seiner gleichen Zusammensetzung Paramenispermium nannten, auch elementarisch.

Darstellung. Man erhält das Menisperm in nach Pelletier und Souerbe, indem man das geistige Extrakt der Schalen der Koffelskörner erst mit kaltem Wasser auszieht, dann mit säurehaltigem Wasser behandelt, so lange dieses etwas löst, die braune Lösung mit einem Alkali fällt und den Niederschlag nach dem Waschen mit sehr verdünnter Essigsäure auszieht, wobei eine schwarzbraune Masse zurückbleibt; die essigsaure Lösung wird wieder mit einem Alkali gefällt und der flockige, körnig werdende, gewaschene Niederschlag erst mit Alkohol digerirt, welcher eine gelbe basische Substanz auszieht, die Weinlig für unreines Menisperm in hält, und dann mit Aether behandelt, wodurch sich auch Menisperm in löst und das Paramenisperm in schleimiger Form zurückbleibt. Man kann auch die ganzen Koffelskörner im zerstoßenen Zustande mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht auskochen, den geistigen Auszug der Destillation unterwerfen, den wässerigen Rückstand bis zur Dicke eines Extractes verdampfen und dieses mit kochendem Wasser zu wiederholten Malen behandeln, wo beim Erkalten des Filtrates das Pikrotoxin herauskrystallisirt; der in heißem Wasser unlösliche Theil des Extractes wird dann, wie zuvor, mit angeäuertem Wasser u. s. f. behandelt.

Eigenschaften. Das Menisperm in krystallisirt aus der ätherischen Lösung in weißen, undurchsichtigen, vierseitigen Prismen, ist geschmacklos, soll auch nicht giftig sein und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether und in verdünnten Säuren, welche davon vollkommen gesättigt werden. Es schmilzt bei $+120^{\circ}\text{C}$. und wird in höherer Temperatur mit Zurücklassung von etwas Kohle zersezt und von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich angegriffen, in erhöhter Temperatur aber ohne erwähnenswerthe Erscheinungen zersezt. — Das Paramenisperm in krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in rhombischen, vierseitigen Prismen, ist nicht in Wasser, nur wenig in Aether, leichter in heißem Alkohol löslich, löst sich in verdünnten Säuren, ohne dieselben zu sättigen, schmilzt bei $+250^{\circ}$ und ist als ein weißer Rauch, der sich bald in Form von Schnee anlegt, flüchtig. — Das Menisperm in und Paramenisperm in sind ganz gleich, nämlich nach der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO}_2$ zusammengesetzt, die rationelle Formel des ersteren ist aber wahrscheinlich $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_6$, wie sich aus der Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes ergibt.

Nicotinum.

+
Chem. Bezeichn. Ni.

Nicotium; univ., Pharm. Nicotin.

Geschichte und Vorkommen. Schon Bauquelin stellte bei Destillation des frisch ausgepreßten Saftes von Nicotiana Tabacum mit Alkali ein sehr durchdringend riechendes, Augen und Nase reizendes, scharf nach Taback schmeckendes Destillat dar, dessen alkalische Reaction er aber allein der Gegenwart von Ammoniak zuschrieb; im Jahr 1821 fand Hermstädt, daß ein sehr concentrirtes trübes Destillat von 6 Pfund getrockneten Tabackblättern sich nach 5 Tagen geklärt hatte und eine weiße, krystallinische blätterige Substanz abgeschieden wurde, die den eigenen Reiz

des Tabacks für Nase und Schlund hatte und Nicotianin genannt wurde, aber gar keine alkalische Substanz ist und vielmehr den Campherarten beizurechnen ist. Unverdorben fand später unter den Produkten der trockenen Destillation des Tabacks eine flüchtige Basis, welche jedenfalls das im Jahr 1828 von Posselt und Reimann in dem Taback selbst aufgefundenene Alkaloid im unreinen Zustand war. Gleichzeitig mit den beiden Letzteren wurde das wirkliche Alkaloid des Tabacks, das Nicotin, von Buchner in den Tabacksamen aufgefunden. Trotz den genauen Untersuchungen von Posselt und Reimann war man doch mehrere Jahre der Meinung, daß das Nicotin seine alkalische Eigenschaften einem Rückhalt von Ammoniak verdanke oder daß es ein Produkt der Einwirkung der feuerbeständigen Alkalien auf Taback sei, bis Henry und Boutron-Charlard darthaten, daß es nicht allein im Taback präexistire, sondern auch an und für sich alkalisch sei. Für sich ist das Nicotin noch nicht elementarisch zerlegt worden, da es sehr schwierig ist, dasselbe wasserfrei darzustellen; die Verbindung des salzsauren Nicotins mit Platinchlorid ist jedoch von Ortigaosa in dieser Beziehung untersucht und hierbei zuerst das merkwürdige Resultat gefunden worden, daß das Nicotin ein sauerstoffreicher Körper — wenigstens in der angegebenen Doppelverbindung — ist. — Das Nicotin ist in dem Taback wahrscheinlich oder wenigstens zum Theil an eine flüchtige Säure zu einem sauren Salze verbunden.

Darstellung. Man kann das Nicotin aus dem Taback auf doppelte Weise scheiden, nämlich entweder durch Destillation mit einem Alkali oder durch Behandlung desselben mit verdünnter Säure. Posselt und Reimann destillirten den trocknen Taback mit verdünnter Kalklauge und den Rückstand noch zweimal mit Wasser, sättigten das ganze Destillat mit Schwefelsäure, dampften die Flüssigkeit ein, zogen durch absoluten Alkohol das schwefelsaure Nicotin aus (schwefelsaures Ammoniak ist in Alkohol unlöslich), setzten zu der geistigen Lösung Wasser, destillirten den Weingeist aus einer Retorte ab, dampften den wässerigen Rückstand weiter ein und unterwarfen ihn, mit Kalklauge vermischt, einer neuen Destillation, wo das Nicotin mit Wasser übergeht; ersteres wurde mit Aether aus dem Destillat gezogen und die reine ätherische Lösung erst mit Chlorcalcium geschüttelt, bis dieses nicht mehr feucht wird, dann in gelinder Wärme eingedampft und das zurückbleibende Nicotin im Chlorcalciumbad rectificirt. Edm. Davy destillirte die Tabacksblätter ebenfalls mit einer alkalischen Lauge oder in Wasser vertheilter alkalischer Erde, nachdem die Mischung zuvor einige Tage macerirt worden war, und rectificirte das Destillat einige Male. Nach Boutron-Charlard und Henry soll man 500 Gramme Rauchtaback mit 6 Litres Wasser und 200 Grammen Natrium destilliren und in die Vorlage zuvor 30 bis 40 Grammen concentrirte Schwefelsäure, welche zuvor mit der dreifachen Menge Wasser vermischt worden ist, geben, nach dem Destilliren von ohngefähr 3 Litres Flüssigkeit das Destillat, welches nöthigen Falles noch mit der nöthigen Menge Schwefelsäure schwach übersättigt wird, bis auf 100 Grammen eindampfen, nach dem Erkalten der concentrirten Lösung filtriren und das Filtrat mit überschüssigem Natrium vermischt der Destillation unterwerfen, das übergegangene wasser- und ammoniakhaltige Destillat im Vacuo der Luftpumpe verdampfen, wo neben Wasser auch das Ammoniak verdunstet. — Die Ausziehung des Nicotins

aus dem Taback wandten Posselt und Reimann ebenfalls zuerst an, indem sie den Taback mit schwefelsäurehaltigem Wasser auskochten, den Auszug verdampften, den Rückstand mit Alkohol von 90 % auszogen, die mit Wasser verdünnte Lösung abdestillirten, den wässerigen Rückstand unter Zusatz von Magnesia oder Kalkhydrat der Destillation unterwarfen, das Destillat mit Aether und die ätherische Lösung mit salzsaurem Kalk behandelten und nach der Verdunstung des Aether das Nicotin rectificirten. Zweckmäßiger ist es aber, den bis zur schwachen Syrupconsistenz verdampften, schwefelsäurehaltigen Auszug des Tabacks mit einer starken Kalilauge vermischt der Destillation zu unterwerfen, das Destillat mit verdünnter Drallsäure oder Schwefelsäure zu sättigen, zur Trodne zu verdunsten, den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol zu digeriren, wobei das Ammoniaksalz ungelöst bleibt, das Nicotinsalz aber in Lösung übergeht, den Weingeist aus der mit etwas Wasser vermischten Lösung durch Destillation zu entfernen, den wässerigen Rückstand in einem verschließbaren Glase mit seinem halben Volumen starker Aethylalauge zu vermischen und sodann sogleich sein gleiches Volumen Aether zuzusetzen und das Ganze durch anhaltendes Schütteln aufs innigste zu mengen, wobei das Nicotin aus seiner Verbindung mit Säure abgeschieden und von dem vorhandenen Aether gelöst wird; nach einiger Ruhe entstehen zwei Schichten, von denen die obere eine etwas ammoniakhaltige Lösung des Nicotins in Aether ist; sie wird abgenommen und in einer Retorte durch Destillation vom Aether befreit, dann der Rückstand in eine kleinere Retorte gebracht und im Wasserbad abdestillirt; anfangs geht ein etwas wasser- und ätherhaltiges Nicotin (welches für sich gesammelt und weiter gereinigt wird), in der Mitte vollkommen farbloses, zuletzt etwas gelblich gefärbtes Nicotin über; theils zur Beschleunigung der Destillation, theils aber auch dem Einfluß der atmosphärischen Luft vorzubeugen, ist es zweckmäßig, während der Destillation durch die Tubulatur der Retorte einen Strom von über Chlorcalcium angetrochnetem Kohlenäuregas einzuleiten. — Buchner stellte das Nicotin aus dem Samen des Tabacks auf die Weise dar, daß er dieselben mit Wasser zu einer Emulsion anstieß, diese zum Sieden erhitzte und mit einigen Tropfen Schwefelsäure vermischte, die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz verdunstete, den Rückstand mit Kalkhydrat der Destillation unterwarf, das Destillat mit Schwefelsäure genau sättigte, eindampfte, das Nicotinsalz durch Alkohol auszog, und die geistige Lösung durch Baryterde zersetzte, wo dann nach dem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit das Nicotin zurückbleibt. — Auch aus dem frisch ausgepressten Saft des Tabacks kann man es durch Erhitzen desselben, Verdunsten nach dem Filtriren und Destilliren mit Alkali abscheiden und weiter reinigen. — Gail entfernt das Ammoniak aus dem Nicotin in seinem concentrirten wasserhaltigen Destillat durch Sättigen mit geschmolzenem Kali, wo das Ammoniak brausend entweicht; durch Lösen des oben auf schwimmenden Nicotins in Aether u. s. w. wird es isolirt.

Eigenschaften. Das Nicotin stellt im reinen Zustand eine farblose, klare, ölarartige Flüssigkeit dar, welche jedoch meist etwas gelblich gefärbt ist; es erstarrt noch nicht bei -6°C ., läßt sich aber nach Boutron Charlard und Henry in kleinen Mengen im Vacuo der Luftpumpe in kleine Krystallblättchen verwandeln, welche jedoch äußerst zerfließlich sind. Es hat ein spec. Gewicht von 1,048, stellt die gerötheten Pflanzenfarben wieder her und färbt das Curcumapapier vorübergehend braun, hat einen

schwachen, bei Ammoniakgehalt sehr starken Geruch nach Taback und einen scharfen und brennenden Geschmack und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen; die wässrige Lösung entläßt das Nicotin ärtig beim Sättigen mit Kalihydrat und an Aether, wenn sie damit geschüttelt wird, und wird durch schwefelsaures Eisenorydul grünlich-gelbroth, durch schwefelsaures Kupferorydul grünlich-weiß und im Ueberschuß des Nicotins ohne blaue Färbung löslich, durch Eisenchlorid ziegelroth, durch schwefelsaures Zinkorydul, essigsaures Blei, schwefelsaures Manganoxydul und Quecksilberchlorid weiß, durch Chlorgoldnatrium hell orange, durch Platinchlorid gelb und körnig und durch Gallusauszug vollständig weiß gefällt, aber nicht durch salpetersaures Silberorydul verändert. Das Nicotin gibt schon bei $+100^{\circ}$ einen weißen Rauch aus und kocht bei $+146^{\circ}$, destillirt aber schon in niedrigerer Temperatur langsam und ohne Rückstand über, beim Siedpunkt aber unter gleichzeitiger Bildung einer braunen, harzigen, nicht bitter schmeckenden Masse; auch bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft nach und nach braun und dicklich und selbst in verschlossenen Gefäßen am Licht gelblich; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit ruhender Flamme. Durch Chlor wird das Nicotin in der Kälte nicht verändert, in der Wärme aber gelb gefärbt; durch concentrirte Salpetersäure wird es in der Hitze unter Bildung einer gelben, bitteren Masse, aber keiner Drallsäure, zersezt; mit concentrirter Schwefelsäure wird es braunroth gefärbt, aber durch Nagnatron unverändert wieder abgetrennt. Bei der Digestion mit Kalihydrat bilden sich zwei Schichten, wovon die obere eine reichliche Menge Kali enthält und bei der Destillation einen ärtigen, angenehm riechenden Körper giebt, der mit Salzsäure und Platinchlorid vermischt, nicht wie das reine Nicotin eine von selbst krystallinisch ausscheidende Doppelverbindung von salzsaurem Nicotin und Platinchlorid, sondern erst beim Verdampfen der Mischung eine reichliche Krystallisation von gelblichen, durchsichtigen Blättern giebt, die abweichend von dem salzsauren Nicotin-Platinchlorid in Wasser löslich sind. Das Nicotin löst sich in verdünnten Säuren und sättigt dieselben vollständig. Das Nicotin ist nach Ortigosa in der Platinverbindung der Formel $C_{10}H_8N$ entsprechend zusammengesetzt.

Anwendung. Das Nicotin ist bis jetzt noch nicht medicinisch angewendet worden; es wirkt sehr giftig, denn $\frac{1}{4}$ Gran tödtet ein Kaninchen und ein Tropfen einen Hund; $\frac{1}{10}$ Gran auf das Auge einer Katze gestrichen, bewirkt zwar keine Pupillenerweiterung (soll nach einigen Angaben sogar pupillenverengernd wirken), aber heftige Convulsionen mit Schäumung vor dem Munde, beschleunigtes röchelndes Athmen, raschen Herzschlag und Lähmung der hintern Extremitäten, welche Zufälle nach einer Stunde wieder verschwinden.

Solanium.

Chemische Bezeichnung So.^{\dagger}

Solaninum; Solanin. Pharm. univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Solanin wurde im Jahr 1821 von Desfosses in den Beeren des Nachtschattens (*Solanum nigrum*) aufgefunden, aber es wurden über seine Existenz besonders von Bilz Zweifel erhoben, da das von Spazier beschriebene Kartoffelsolanin als ein Salz-

gemenge erkannt wurde. In neuerer Zeit wurde aber seine Existenz von Henry, der es jedoch nicht rein dargestellt hatte, und besonders durch Otto dargeithan und das Alkaloid von Blanchet elementarisch untersucht; es findet sich außer in *Solanum nigrum* auch in *Solanum tuberosum* (nach Otto besonders in den Keimen von alten, in Kellern u. s. w. aufbewahrten Kartoffeln), *Solanum Dulcamara* (?), *Solanum verbascifolium* und wohl auch in anderen *Solanum*-Arten.

Darstellung. Die ursprüngliche Bereitungsart des Solanins besteht darin, daß man den Saft der schwarzen Nachtschattenbeeren mit Ammoniak fällt, den Niederschlag mit Wasser auswäscht und das Solanin aus demselben durch Weingeist auszieht, wo es beim Verdunsten als ein weißes Pulver zurückbleibt. Es ist jedoch noch nicht ganz rein und bei Bearbeitung des Saftes der unreifen Beeren fällt zugleich ein grüner Farbstoff mit nieder, der sich wieder mit in Alkohol löst und schwierig von dem Solanin zu trennen ist. — Nach Henry erschöpft man die gepulverten Bittersüßkengel mit Alkohol von 0,865 spec. Gewicht, dem $\frac{1}{34}$ concentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden ist, versetzt den Auszug mit überschüssigem Kalhydrat, schüttelt das Ganze einige Zeit um, filtrirt, destillirt den Weingeist von dem Filtrat ab, wäscht den trockenen Rückstand mit Wasser, nimmt ihn dann in sehr verdünnter Salzsäure auf, vermischt das Filtrat mit Aetzammoniak, wodurch das Solanin als ein gallertartiger Niederschlag ausgeschieden wird, mischt diesen mit kaltem Wasser, löst ihn hierauf in Alkohol und verdampft das Filtrat; ist das auf diese Weise erhaltene Solanin noch nicht rein, so wird es wiederholt in Alkohol gelöst, dieser abdestillirt, der Rückstand in Schwefelsäure aufgenommen und die schwefelsaure Lösung durch Ammoniak gefällt, besser möchte es aber sein, die geistige Lösung mit thierischer Kohle zu behandeln. — Nach Otto werden die Kartoffelkeime in einem steinernen Mörser zu Brei zerstampft, dieser mit schwefelsäurehaltigem Wasser in einem kupfernen Kessel mehrere Stunden lang beinahe bis zum Sieden erhitzt, die fast erkaltete Masse ausgepreßt, die Flüssigkeit 12 Stunden lang der Ruhe überlassen, das Helle abgegossen und das Trübe durchgeseiht, die ganze Flüssigkeit so lange mit essigsaurem Bleioryd vermischt, als ein Niederschlag entsteht, dieser ausgewaschen, das Filtrat und Waschwasser durch etwas Schwefelsäure von dem überschüssigen Blei getrennt und die Flüssigkeit mit überschüssiger Kalkmilch erhitzt; nach 12 Stunden Ruhe wird der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, mit der 10fachen Gewichtsmenge Alkohol von 80% gekocht und die geistige Lösung kochend heiß abfiltrirt; nach dem Erkalten geseiht das Filtrat zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei, weshalb schon beim Filtriren der kochenden Lösung diese durch den Trichter umgebendes heißes Wasser, also am besten im Dodeldoctrichter heiß erhalten werden muß, wenn nicht die Auscheidung der feinen, das Solanin darstellenden Nadeln schon auf dem Filter geschehen soll. Der Brei wird ausgepreßt und der Rückstand durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Erkalten gereinigt. Durch die ersten Auskochungen des unreinen Solaninniederschlags erhält man unreines, nicht krystallisirbares Solanin und nur die letzteren liefern es in Krystalle und Otto hat sogar einige Male die Beobachtung gemacht, daß er auf diese Weise aus dem Kartoffelkeimen nur unreines, nicht krystallisirbares, beim Trocknen horn-

artig werdendes Solanin erhielt, welches sich auch nicht durch Lösen in schwefelsäurehaltigem Alkohol, Fällung mit essigsaurem Blei, u. s. w. in krystallisirbares Solanin verwandeln ließ, sonst aber alle Eigenschaften des reinen Solanins hatte; durch Behandlung mit Alkalien kann der diese Amorphität bedingende Körper entfernt werden. Nach Neuling soll man die nicht über 4 Zoll langen Kartoffelkeime mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausziehen, die saure Flüssigkeit in der Siedhitze mit Ammoniak fällen, den Niederschlag mit Ammoniak auswaschen, bis dieses farblos abläuft, und dann mit siedendem Alkohol behandeln, wo das Solanin beim Erkalten der Lösung herauskrystallisirt und nöthigen Falles weiter gereinigt wird. — Aus den Beeren von Solanum verbascifolium stellten Payen und Chevallier das Solanin auf die Weise dar, daß sie dieselben mit Weingeist erschöpften, den Auszug eindampften, das Extrakt in Wasser aufnahmen, die filtrirte wässerige Flüssigkeit mit Magnesia behandelten, den Niederschlag mit kaltem Wasser auswuschen, das Solanin aus demselben durch Alkohol auszogen, die Lösung mit thierischer Kohle behandelten und das Filtrat zur Ausscheidung des Solanins eindampften.

Erklärung. Das Solanin ist in den angegebenen Pflanzen an eine Säure gebunden (die nach Besnier in den Nachschattenbeeren eine eigenthümliche ist) und in diesem Zustand in Weingeist löslich oder das natürliche Salz wird durch die Einwirkung des schwefelsäurehaltigen Wassers in schwefelsaures Solanin verwandelt; durch die Behandlung des schwefelsauren Auszuges mit essigsaurem Blei (nach Otto) werden der Extraktivstoff, die Phosphorsäure und die in Arbeit genommene Schwefelsäure abgeschieden und essigsaures Solanin bleibt gelöst, welches durch die Einwirkung des Kalk zerlegt wird. Nach Neuling wird durch das Ammoniak die Phosphorsäure, welche an Kalk gebunden ist, zwar mit niedergeschlagen, der phosphorsaure Kalk bleibt aber bei der Behandlung des Niederschlages mit Alkohol ungelöst.

Eigenschaften. Das nach der Neuling'schen Methode dargestellte Solanin stellt beim Erkalten der heißen geistigen Lösung eine aus blendend weißen, perlmutterglänzenden, durchsichtigen, platten, vierseitigen Prismen bestehende Masse, das nach Otto's Methode dargestellte aber ein weißes perlmutterglänzendes Pulver, das nach Payen und Chevallier erhaltene kleine rechteckige Säulen (?) und das nach Henry erhaltene eine grünliche oder bräunliche, leicht zerreibliche und ein schmutzig gelblich weißes Pulver gebende Masse dar; es ist luftbeständig, reagirt schwach alkalisch, ist geruchlos, schmeckt eckelhaft bitterlich und anhaltend kratzend scharf und löst sich in 5000 bis 8000 Theilen kochendem Wasser, das aus Kartoffelkeimen bereitete in 500 Theilen kaltem und 125 Theilen heißem Alkohol, etwas leichter das nach Henry bereitete Solanin, und in 4000 Theilen Aether; nur die weingeistige Lösung reagirt etwas alkalisch, die wässerige schäumt beim Schütteln und wird nicht durch Gallusinktur gefällt, aber durch Jodtinktur braun gefärbt. Das Solanin schmilzt bei $+110^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich in wenig höherer Temperatur zerlegt und in verschlossenen Gefäßen erhitzt sauer reagirende und wenig nach thierischen Theilen riechende Dämpfe ausgibt; an der Luft erhitzt verbrennt es unter

Aufblähen mit heller Flamme; das nach Henry dargestellte Solanin schmilzt in gelinder Wärme zu einer harzähnlichen Masse, welche mit Alkohol befeuchtet zu einem weißen Pulver zerfällt, aber auch nicht flüchtig ist. Das aus Kartoffeln bereitete Solanin löst sich in concentrirter Salpetersäure ohne Färbung, das aus Bittersüß dargestellte aber mit grünlicher, gelber und zuletzt blaß rosenrother Farbe, durch Schwefelsäure werden aber beide Arten erst braun und dann violettroth gefärbt. In verdünnten Säuren löst sich das reine Solanin vollständig und sättigt dieselben; die Lösungen werden durch Gallustinktur flockig, durch Platinchlorid gelb, durch salpetersaures Kupferoxydammoniak bläulich grün, durch ägende und kohlen saure Alkalien weiß und krystallinisch, durch oralsaures Kali und phosphorsaures Natron weiß niedergeschlagen, durch Jodtinktur gebräunt und reduciren die Silber- und Goldlösungen. Das Solanin ist nach Blanchet der Formel $C_{34}H_{68}NO_{28}$ entsprechend zusammengesetzt.

Anwendung. Das Solanin ist noch nicht in den Arzneischatz aufgenommen worden, macht aber den wirkenden Bestandtheil der giftigen Solanum-Arten aus, denn es wirkt brechenenerregend und narkotisch giftig und besonders lähmend auf die hinteren Extremitäten, bewirkt jedoch keine Pupillenerweiterung.

Strychnium.

+
Chemische Bezeichnung St.

Strychninum; Strychnin. Pharm. boruss., hannov., saxon., badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Strychnin wurde im Jahr 1818 von Pelletier und Caventou in den Ignatiushohnen (von Strychnos Ignatia oder Ignatia amara) entdeckt und nachher auch in einzelnen Pflanzentheilen anderer Strychnos-Arten, wie in den sog. Krähenaugen oder den Früchten von Strychnos nux vomica, im Schlangenhölz (von Strychnos colubrina), dem Upasgift (von Strychnos tieuté) und in der falschen Augusturarinde (ebensfalls von einer Strychnos-Art abstammend, die nach einigen Pharmacologen die Mutterpflanze der Krähenaugen sein soll) aufgefunden. Sie findet sich in diesen Pflanzentheilen gewöhnlich neben dem oben beschriebenen Brucin und immer an eine eigenthümliche Säure gebunden, die von Pelletier und Caventou Strychnosäure oder Igasursäure benannt worden, nach Berzelius aber nur unreine Milchsäure oder, von Winkler, unreine Gallussäure ist. Elementarisch ist das Strychnin zuerst nach Pelletier und Dumas, dann von Regnault und hierauf von Liebig und Gerhardt untersucht worden und mit der Ermittlung der zweckmäßigsten Methode seiner Gewinnung haben sich verschiedene Chemiker und Pharmaceuten beschäftigt.

Darstellung. Die von den oben angegebenen Pharmacopöen aufgenommenen Vorschriften zur Darstellung des Strychnins sind folgende.

Pharm. boruss., hannov. et saxon. (Nach Wittstock) 8 Pfund Krähenaugen werden in einer Destillirblase mit 16 Pfund Kornbranntwein übergossen und nach Aufsetzung des Helms so lange hiermit gekocht, bis die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist; dann bringt man den übrigen Inhalt der Blase auf ein Colirtuch, trocknet die Krähenaugen scharf und verwandelt sie in ein gröbliches Pulver, welches 2 bis 3mal mit der hinreichenden Menge Kornbranntwein digerirt und nach jedesmaliger Digestion stark ausgepresst wird; der geistige Auszug wird der Destillation unterworfen und der nach Entfernung des Weingeistes bleibende wässrige Theil des Auszugs mit dem zuerst durch Destillation der ganzen Krähenaugen mit Kornbranntwein erhaltenen wässrigen Auszug vermischt bis auf 12 Pfund eingedampft und das abgefühlte Exaporat so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioryd vermischt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Das Ganze wird auf ein genähtes Filter gebracht, der zurückbleibende Niederschlag gehörig ausgewaschen und das Filtrat und Waschwasser bei gelindem Feuer bis auf 6 Pfund eingedampft, nach dem Erkalten mit 2 Unzen gebrannter Magnesia vermischt und hiermit drei Tage unter öfterem Umrühren in sehr gelinder Wärme digerirt, dann aber der Bodensatz auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; er wird dann gepulvert und 2 oder 3mal mit der sechsfachen Gewichtsmenge Alkohol digerirt und die ganze geistige, filtrirte Lösung in einer Retorte bis auf einige Unzen abdestillirt. Das nach dem Erkalten als ein weißes Pulver sich abscheidende Strychnin wird von der Mutterlauge getrennt und 2 oder 3mal mit kaltem schwachem Weingeist, den man durch Vermischen von gleichen Theilen höchst rectificirtem Weingeist und Wasser darstellt, gewaschen, hierauf in der hinreichenden Menge etwas verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Lösung filtrirt und bei der gelindesten Wärme zur Krystallisation verdunstet. In dieser Verbindung mit Salpetersäure ist das Strychnin nur nach der preussischen Pharmacopöe officinell, während die hannöversche und sächsische Pharmacopöe außer diesem Salz, auch das reine Strychnin aufgenommen und ganz nach obiger Vorschrift, mit Hinweglassung des Lösens in Salpetersäure, dargestellt haben wollen.

Pharm. badens. (nach Henry's Vorschrift modificirt) 8 Pfund Krähenaugen werden in einem kupfernen Kessel mit etwas Wasser angerührt und das Ganze so weit erwärmt, daß sich das Wasser zwar in Dampf verwandelt, aber die Krähenaugen nicht anbrennen oder verkohlen können; wenn sie, bei fortwährendem Ersatz des Wassers, von den Dämpfen erweicht worden sind, werden sie getrocknet und gepulvert zu wiederholten Malen mit Wasser gekocht und jedesmal ausgepresst, bis das Pulver vollkommen erschöpft ist; der ganze Auszug wird nun bis zur Syrupconsistenz verdunstet und der Rückstand mit 1 Pfund gelöschtem und zerfallenem Kalk unter Umrühren in der gelindesten Wärme digerirt, dann das Ganze mit Wasser verdünnt, der Bodensatz auf ein Colirtuch

gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gepulvert, das Pulver mit der hinreichenden Menge Alkohol ausgekocht und die filtrirte geistige Lösung durch Destillation vom Weingeist getrennt; das während der Destillation und beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit sich abscheidende Strychnin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Abdestilliren der Lösung gereinigt, dann in der hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, die salpetersaure Lösung nöthigen Falles mit gereinigter thierischer Kohle digerirt, das Filtrat in der gelindesten Wärme zur Krystallisation verdunstet, die entstandene Krystallmasse mit kaltem Alkohol abgewaschen, dann in der hinreichenden Menge Wasser gelöst und durch Ammoniak das reine Strychnin abgeschieden, welches mit Wasser gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet und vorsichtig aufbewahrt wird.

Pharm. univ. Krähenaugenpulver (erhalten auf die von der Pharm. badens. angegebene Weise mit dem Unterschied, daß die lezten Antheile von Feuchtigkeit durch gelindes Rösten in einem gußeisernen Kessel entfernt werden, bis sich die Samen leicht pulvern lassen) wird in einer Destillirblase mit einem hinreichenden Gemische aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol übergossen und, nach Aufsetzung des Helms, das Ganze eine Stunde lang gekocht, der überdestillirte Weingeist wieder zurückgegossen, nach dem Abkühlen abgegossen und ausgepreßt und der Rückstand noch zweimal auf dieselbe Weise mit Weingeist behandelt. Nachdem sich sämtliche Flüssigkeiten geklärt haben, werden sie hell in die gereinigte Blase gegossen und der Weingeist abdestillirt, die rückständige wässerige Flüssigkeit aber nach dem Abkühlen, Klären und Abgießen so lange mit Kalilauge vermischt, als ein Niederschlag entsteht, der nach 24stündigem Stehen und öfterem Umrühren auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und gepulvert in einer reinen Blase mit der hinreichenden Menge Alkohol ausgekocht wird; die Lösung wird filtrirt, in die gereinigte Blase (bei kleineren Quantitäten nur in eine Retorte) gegeben, abdestillirt und das bei Entfernung des Weingeistes sich abscheidende Strychnin mit kaltem Weingeist abgewaschen, in starkem kochendem Alkohol gelöst und die Lösung langsam zur Krystallisation verdampft.

Die ursprüngliche Methode Pelletier's und Caventou's zur Gewinnung des Strychnins besteht darin, daß man die zerkleinerten Ignatiusbohnen erst mit Aether behandelt, um das Fett zu lösen, und dann vollkommen mit Weingeist erschöpft, den geistigen Auszug durch Destilliren und offenes Verdunsten concentrirt und mit Kalilauge vermischt, so lange ein Niederschlag entsteht, diesen mit Wasser wäscht, dann mit Alkohol kocht und das mit etwas Wasser vermischte Filtrat der geistigen Lösung der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei das Strychnin auskrystallirt. Auf ähnliche Weise stellten diese Chemiker auch das Strychnin aus den Krähenaugen dar, nur daß sie den vom Weingeist durch Destillation befreiten Auszug zur Entfernung der färbenden Theile mit Bleizucker fällten, aus dem von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas entfernten und dann das Strychnin durch Kali oder Magnesia abschieden und weiter isolirten; da aber durch das Bleisalz zugleich etwas Strychnin niedergeschlagen wird, so unterließen sie später die Fällung mit diesem und behandelten den wässerigen Theil des

Extrakt es sogleich mit Magnesia, wuschen den Niederschlag mit kaltem Wasser aus und kochten ihn dann mit Alkohol u. s. w.

Bei der Bearbeitung der Krähenaugen wird zwar weniger Strychnin erhalten, als bei der der Ignatiusbohnen, aber der Preis der letzteren steht in keinem Verhältniß zur Ausbeute, weshalb man jetzt auch durchgehend nur die Krähenaugen zur Darstellung des Strychnins benützt und diese gewöhnlich mit schwefelsäurehaltigem Wasser oder Weingeist auszieht. — Nach Duflos zieht man das Krähenaugenpulver wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser kochend aus, verdampft den Auszug bis zur Syrupconsistenz, nimmt den Rückstand in Alkohol auf, entfernt aus der filtrirten Auflösung den Weingeist durch Destillation, fällt den wässerigen Rückstand mit Aeskali, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, trocknet und entzieht ihm durch Alkohol das Strychnin. Ferrari vermischt den salzsäure- oder schwefelsäurehaltigen Auszug der Krähenaugen sogleich mit überschüssigem Kalk, versetzt die Mutterlauge und Waschwasser wieder mit etwas Säure und verdampft sie bis auf wenig Rückstand, der wiederum mit Kalk zerfest wird; beide gewaschenen Niederschläge werden mit Alkohol extrahirt, der Alkohol von der Lösung abdestillirt, das ausgeschiedene Strychnin in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit thierischer Kohle digerirt u. s. w. — Die beste Methode zur Gewinnung des Strychnins ist die von Merck angegebene: man übergießt die ganzen Krähenaugen mit so viel Wasser, dem $\frac{1}{4}$ der in Arbeit genommenen Krähenaugen concentrirte Schwefelsäure zugemischt ist, daß sie davon vollkommen bedeckt werden und bleiben, und kocht sie hiermit in einem bedeckten Kessel 24 bis 36 Stunden, wodurch sie so erweicht werden, daß sie sich sehr leicht und schnell zwischen steinernen Walzen zu einem Brei zerreiben lassen, welcher scharf ausgepreßt und nachher nochmals mit Wasser ausgekocht und gepreßt wird; die beiden Auszüge werden vermischt und der Abklärung überlassen, die helle Flüssigkeit abgegossen und mit überschüssigem Aeskali vermischt, die von dem Niederschlag abgeforderte Flüssigkeit weggegossen, jener auf ein Colirtuch gebracht und nach dem starken Auspressen zweimal mit einer hinreichenden Menge Alkohol von 0,85 spec. Gewicht erhitzt, die klare geistige Lösung durch Destillation vom Weingeist befreit und der wässerige Rückstand der Abkühlung überlassen; das hierbei sich abscheidende unreine Strychnin wird mit kaltem Weingeist abgewaschen, so lange sich dieser noch stark färbt, dann in einer hinreichenden Menge Alkohol gelöst, mit thierischer Kohle gekocht und kochend heiß filtrirt; beim Erkalten scheidet sich reines Strychnin in Krystallen ab. Um das in der Mutterlauge und in den Waschlösungen enthaltene Strychnin zu isoliren, wird Alles verdampft, der Rückstand in Essigsäure gelöst, die Lösung mit thierischer Kohle gekocht und das erkaltete Filtrat durch Aegammoniak zerfest, das Ganze einige Tage der Ruhe überlassen, dann abfiltrirt, ausgewaschen und so oft mit Wasser gekocht, als sich nach dem Erkalten noch Brucin (s. oben) in Krystallen abscheidet, worauf man das Ungelöste, welches aus Strychnin besteht, durch Lösen in heißem Weingeist, Erkalten und weiteres Verdampfen in Krystallen erhalten kann.

Duflos bediente sich später des schwefelsäurehaltigen Weingeistes zur Ausziehung der Krähenaugen; die Methode besteht in Folgendem: die geraspelten Krähenaugen werden mit Weingeist von 1,88 spec. Gewicht,

dem $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure von 1,63 spec. Gewicht zugesetzt wird, zu wiederholten Malen ausgezogen; der vermischte Auszug wird mit Knochenkohle digerirt und das Filtrat so weit abdestillirt, daß es die Hälfte des Gewichtes der in Arbeit genommenen Krähenaugen beträgt oder, wenn mehr abdestillirt worden ist, so viel Wasser zugesetzt, daß das verlangte Gewicht herauskommt. Nach dem Erkalten setzt man zu der Flüssigkeit so viel doppelt kohlensaures Kali, bis dieselbe alkalisch reagirt, filtrirt nach einiger Zeit und fällt das Filtrat durch Aetzkali; nach 24stündigem Stehen sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser aus, trocknet, zerreibt und übergießt ihn mit der 4fachen Gewichtsmenge wasserfreiem Alkohol, schüttelt hiermit öfters, filtrirt nach einigen Stunden, wiederholt die Operation, kocht den unlöslichen Rückstand mit Wasser, bis das erkaltete Filtrat nicht mehr durch concentrirte Salpetersäure geröthet wird, und löst endlich das ungelöst gebliebene Strychnin in kochendem Alkohol und läßt krystallisiren. In seiner Theorie und Praxis der pharmaceutischen Experimentalchemie, Breslau 1841, giebt Duflos eine hiervon etwas abweichende Methode, die sich auch gut zur quantitativen Bestimmung des in den Krähenaugen enthaltenen Strychnins und Brucins eignet: eine bestimmte beliebige Menge Krähenaugen werden geraspelt und durch wiederholtes Behandeln mit der 4 bis 5fachen Gewichtsmenge rectificirtem Weingeist erschöpft, die Auszüge mit etwas Salzsäure angesäuert und zur Entfernung des Weingeistes der Destillation unterworfen; den wässerigen Rückstand gießt man von den abgesetzten harzigen Theilen ab, vermischt ihn mit einer concentrirten Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, filtrirt und setzt zu dem Filtrat eben so viel Aetzammoniak hinzu, als man von der Lösung des Bicarbonates zugesetzt hatte; man läßt das Ganze 48 Stunden stehen, sammelt dann den Niederschlag auf einem Filter, wäscht, trocknet und übergießt ihn in einem verschließbaren Gefäße mit der vierfachen Gewichtsmenge absolutem Alkohol, womit man ihn unter öfterem Umschütteln einige Stunden in gewöhnlicher Temperatur stehen läßt und nach dem Abgießen nochmals so behandelt, worauf man den ungelösten Rückstand auf ein Filter bringt und getrocknet und zerrieben so lange mit Wasser auskocht, als dieses nach dem Erkalten noch Brucin abscheidet; das ungelöst gebliebene Strychnin wird nun gesammelt, getrocknet und, wenn es nicht vollkommen farblos ist, in wässrigem Weingeist gelöst und durch freiwilliges Verdampfen zur Krystallisation gebracht. Um nun das Brucin abzuscheiden und zu bestimmen, werden sämmtliche geistige und wässrige Auszüge, Mutterlaugen und Waschlösungen, die man von der Fällung des entfärbten Krähenauszuges mit Aetzammoniak erhalten hat, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und so weit verdünnet, bis das Ganze das Hundertsache von dem aufgelösten Brucin beträgt; diese concentrirte Lösung wird mit einer gesättigten Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali bis zur gelinden alkalischen Reaction vermischt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und mit Aetzammoniak im Ueberschuß versetzt, wo das Brucin nach einiger Zeit in glänzend weißen, zarten Nadeln auskrystallisirt, die auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet werden. Die Krähenaugen geben, in dieser Weise behandelt, auf 1 Pfd. derselben 35 bis 40 Gran Strychnin

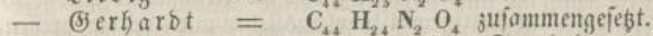
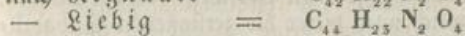
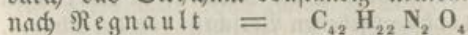
und 15 bis 22 Gran Brucin, also nahe $\frac{1}{2}$ % des ersteren und $\frac{1}{4}$ % des letzteren.

Geiseler stellt das Strychnin aus den Ignatiusbohnen auf die Weise dar, daß er sie durch mehrtägige Digestion mit Weingeist aufschwellen läßt, dann den Weingeist abgießt, die Bohnen zerquetscht und nun mit schwefelsäurehaltigem Weingeist erschöpft; der rein weingeistige Auszug wird mit den sauren Auszügen vermischt, das Ganze filtrirt, das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag durch Filtriren getrennt, das ganze Filtrat durch Schwefelsäure (besser durch Schwefelwasserstoff) vom überschüssigen Blei befreit, filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgenommen, die filtrirte Lösung mit Wasser vermischt, der Weingeist abdestillirt, der wässrige Rückstand durch Ammoniak zersetzt, der ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Ammoniak zersetzt und dieses dreimal wiederholt, worauf das Strychnin in Alkohol gelöst und zur Krystallisation befördert wird, auf welche Weise er $1\frac{1}{2}$ % Strychnin, aber kein Brucin erhielt.

Erklärung. Diese ist der bei dem Morphinum angegebene ähnlich und die Trennung des Brucins gründet sich auf dessen größere Löslichkeit in Wasser und wässrigem Weingeist und der leichteren Löslichkeit des salpetersauren Brucins.

Eigenschaften. Das reine Strychnin krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässrig-geistigen Lösung in blendend weißen, glänzenden, regelmäßigen Oktaëdern oder in kleinen vierseitigen Prismen mit eingedrückten vierseitigen Pyramiden zugespitzt, beim schnellen Verdampfen als körniges Pulver und wird aus seinen Lösungen in Alkalien in rein weißen Flocken gefällt; es verändert sich nicht an der Luft, verliert in gelinder Wärme kein Wasser, ist geruchlos, schmeckt unerträglich bitter mit einem unangenehmen, gleichsam metallischen Nachgeschmack, reagirt alkalisch und löst sich in 7000 Theilen kaltem und 2500 Theilen kochendem Wasser, kaum in absolutem Alkohol, mehr in wässrigem Weingeist (denn es ist nach Merck in 240 Theilen Branntwein von 0,93 spec. Gewicht und nach Duflos in 20 Theilen Weingeist von 0,87 spec. Gewicht löslich), gar nicht in Aether und ägenden Alkalien, aber leicht in verdünnten Säuren; die wässrige Lösung schmeckt selbst bei 100facher Verdünnung noch merklich bitter und wird unter dem Einfluß des Lichtes von Silberauflösung bräunlich roth und von Goldauflösung bläulich gefärbt, färbt die violette Lösung des mineralischen Chamäleons grün und wird durch Gallustinktur weiß getrübt und von Platinchlorid nach einiger Zeit gelb krystallinisch gefällt; die saure Lösung wird durch Alkalien weiß gefällt, durch Jodtinktur bräunlich und durch wässriges Chlor stark getrübt, durch Brom gelblich weiß, durch Jodkalium (aber nicht durch Bromkalium) allmählig glänzend krystallinisch, durch Chlorsäure und Jodsäure weiß, durch Quecksilberchlorid (in der salzsauren Lösung) in zarten, blendend weißen, sternförmigen Krystallgruppen, durch Platin- und Goldlösung gelb und durch Schwefelcyankalium weiß krystallinisch, aber nicht (in der Kälte) durch doppelt-kohlensaures Kali, Zinnchlorür und Eisenorydsalze gefällt, durch Gallustinktur stark weiß niedergeschlagen und durch concentrirte Salpetersäure nur gelb oder grünlich gelb, bei Gegenwart von Brucin aber erst amaranthroth und dann gelb gefärbt. Das Strychnin ist nicht schmelzbar und nicht flüchtig und wird in der Hitze leicht zerstört, beim Zu-

sammenschmelzen mit Schwefel unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung zerlegt und in Wasser vertheilt, durch Chlorgas in eine weiße Substanz und salzsaures Strychnin verwandelt, welches sich auch weiterhin zerlegt (bei Gegenwart von Brucin tritt rothe Färbung ein), verbindet sich schon beim Reiben mit Jod, wird durch Chlorsäure sogleich gelbroth gefärbt, löst sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber oder grünlich gelber Farbe (bei Gegenwart von Brucin erst mit amaranthrother und dann mit gelber Farbe) und wird von concentrirter Schwefelsäure erst braunroth und später violett gefärbt. Die verdünnten Säuren werden durch das Strychnin vollständig neutralisirt. — Das Strychnin ist



Prüfung und Anwendung des Strychnins, welches eines der stärksten Pflanzengifte ist, suche man beim salpetersauren Strychnin.

Veratrium.

+

Chemische Bezeichnung Ve.

Veratrinum, Sabadillium, Sabadillinum; Veratrin, Sabadillin. Pharm. badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Veratrin wurde im J. 1819 von Meißner und bald darauf von Pelletier und Caventou in den Sabadillfamen (von Veratrum officinale Schlecht.) und in der weißen Nieswurzel (von Veratrum album Linn.) aufgefunden und beschrieben und zuerst von Pelletier und Dumas im unreinen Zustand, von Couerbe im reineren Zustand elementarisch untersucht; letzterer fand in den Sabadillfamen ein zweites Alkaloid, welches er Sabadillin nannte und elementarisch untersuchte, Simon aber in der weißen Nieswurzel eine ebenfalls alkalische Substanz, die er Jervin nannte. Das Veratrin ist in den genannten Pflanzen an eine eigenthümliche Säure, die Sabadillsäure, die erst durch die Untersuchungen von Merck genauer bekannt und von diesen Veratrumssäure benannt worden ist, gebunden und findet sich wahrscheinlich in allen Veratrumarten. Daß das in Colchicum autumnale von Pelletier und Caventou aufgefundene Alkaloid kein Veratrin, wie diese Chemiker glaubten, sondern von Geiger und Hesse als ein eigenthümliches erkannt worden ist, haben wir bereits beim Artikel Colchicin erwähnt.

Darstellung. Das Veratrin wird nach Pelletier und Caventou auf die Weise dargestellt, daß man den Sabadillfamen erst durch Behandlung mit Aether vom Fett befreit und hierauf mit kochendem Alkohol erschöpft, die geistige Tinktur abdestillirt, das Extract in Wasser aufnimmt, die wässerige Lösung durch essigsaures Blei fällt, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit von Blei befreit und das Filtrat mit Magnesia kocht, den getrockneten Niederschlag mit Alkohol kocht und das Veratrin aus dieser geistigen Lösung durch Wasser niederschlägt, wobei es aber sehr unrein erhalten wird. Ein reineres Präparat wird nach Henry erhalten, wenn man die Sabadillfamen einige Male in gelinder

Wärme mit schwefelsäurehaltigem Alkohol behandelt, den ganzen Auszug mit überschüssigem Kalkpulver vermischt, den grünlichgelben Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat den Alkohol durch Destillation entfernt, den wässerigen Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufnimmt, die Lösung mit thierischer Kohle entfärbt und aus dem Filtrat das Veratrin durch Ammoniak fällt; durch Lösen des Niederschlages in Alkohol und Verdampfen und durch Lösen des abgeschiedenen Veratrins in Aether, wobei gewöhnlich eine dunkelbraune, extraktartige Masse hinterbleibt, wird es gereinigt und aus der ätherischen Lösung entweder durch Destillation oder durch Gießen auf Wasser und freiwilliges Verdunsten isolirt dargestellt. Diese Methode ist mit einigen Abänderungen nach der von Couerbe gegebenen Vorschrift von der Pharm. univ. aufgenommen: man soll nämlich nach dieser die zerstoßenen Sabadillfamen dreimal mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausziehen und jedesmal pressen, den klaren Auszug mit gelöschtem Kalk im Ueberschuß versetzen, das Filtrat vom Weingeist befreien, den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufnehmen, die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit mit thierischer Kohle behandeln, das Filtrat durch Ammoniak zerlegen, den gewaschenen, aus phosphorsaurem Kalk und Veratrin bestehenden Niederschlag mit Alkohol auskochen, die geistige Lösung durch Destillation vom Alkohol befreien, das in Form eines gelben Harzes sich abscheidende Veratrin in verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme lösen und die schwefelsäure Lösung durch Ammoniak zerlegen. — Nach Vasmer werden 10 Pfund Sabadillfamen erst mit der hinreichenden Menge Wasser und 10 Unzen concentrirter Schwefelsäure, dann nochmals mit Wasser und 5 Unzen Schwefelsäure und zuletzt mit reinem Wasser ausgekocht und die Auszüge filtrirt; die ganze Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Kali oder Natron gesättigt, zur Extractdicke verdunstet, das noch warme Extract in Alkohol aufgenommen und der Weingeist aus der filtrirten Auflösung abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die filtrirte Lösung so lange mit kohlensaurem Alkali vermischt, als ein Niederschlag entsteht, welcher nach dem Auswaschen durch wiederholtes Lösen in verdünnter Säure und Fällen durch kohlensaures Alkali gereinigt wird. — Nach Couerbe wird der Sabadillfamen zu einem Teig zerstoßen, dieser mit kochendem Alkohol erschöpft, der helle geistige Auszug abdestillirt, das Extract in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Flüssigkeit mit thierischer Kohle entfärbt und das Filtrat durch ein Alkali zerlegt, der ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung so lange mit Salpetersäure vermischt, als sich eine dunkle Masse abscheidet, diese durch Filtriren entfernt und das Filtrat durch Alkali gefällt; der nun reinere Niederschlag von Veratrin wird nach dem Auswaschen und Trocknen in absolutem Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, wodurch wirkliches Sabadillin und eine unbekannte basische Substanz gelöst werden und Veratrin zurückbleibt, welches nun zur Entfernung des unlöslichen Veratrinharzes in Aether aufgelöst und die ätherische Lösung verdunstet wird. Simon, welcher diese Methode sehr zweckmäßig fand, hält es für nothwendig, daß der Sabadillfamen erst von den Hüllen befreit werden müsse, durch deren Extraktion die Reinigung des Veratrins sehr erschwert wird; man soll sie durch ein geeignetes Sieb fallen lassen, die in den Hüllen zurückbleibenden Samenkerne durch Stoßen in einem eisernen Mörser mit einer hölzernen Pistille löstrennen

und durch Schwanken an der Luft alle Hüllentheile entfernen. Auch fand er es gut, die Fällung des Veratrin in einem zinnernen Kessel vorzunehmen und die stark alkalische Flüssigkeit bis zum Kochen zu erhitzen, wobei das Veratrin zusammenfließt und nach dem Erkalten eine harte harzartige Masse darstellt, welche nachher durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure u. s. w. gereinigt wird. — Nach Merck wird der Sabadillfamen wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug bis zur Syrupsdicke verdampft und so lange mit Salzsäure vermischt, als ein Niederschlag entsteht, das Filtrat mit überschüssigem Aetzalkali gefällt, der gewaschene Niederschlag zu wiederholtem Malen mit Alkohol digerirt, die Lösung verdampft, der Rückstand in verdünnter Essigsäure aufgelöst und aus der Lösung durch Ammoniak das Veratrin abgetrieben, welches durch Aether weiter gereinigt wird. — Nach der Pharm. badens. wird der gestoßene Sabadillfamen in gelinder Wärme mit der hinreichenden Menge Alkohol extrahirt, der geistige Auszug durch Destillation im Wasserbad von der größten Menge Weingeist befreit und der noch flüssige Rückstand mit ausgekochten und getrockneten Sägespänen vermischt, so daß eine beinahe trockene Masse entsteht, welche in gelinder Wärme in der Trockenkammer vollkommen ausgetrocknet wird; sie wird zerrieben und zu wiederholten Malen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und ausgepreßt, die saure Lösung mit thierischer Kohle digerirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron gesättigt, dann gehörig eingedampft und mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Natron zersezt, so daß die Flüssigkeit ganz damit gesättigt ist, dann das Ganze erhitzt, damit das ausgeschiedene Veratrin zusammenbackt, die harzartige Masse in Alkohol gelöst, die Lösung wieder mit thierischer Kohle digerirt, der Weingeist abdestillirt und die noch heiße Lösung nöthigen Falles zur Entfernung von Säure mit einigen Tropfen Kalilauge vermischt; das beim Erkalten sich abscheidende Veratrin wird so lange mit kochendem Wasser behandelt, als sich Sabadillin löst, der Rückstand in reiner verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung nöthigen Falles noch mit thierischer Kohle digerirt und das Filtrat durch kohlensaures Natron zersezt, das abgeschiedene Veratrin aber ausgewaschen und an der Luft getrocknet. — Simon stellt aus der weißen Nieswurzel das Veratrin auf die Weise dar, daß das geistige Extrakt derselben mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die filtrirte Lösung durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag mit thierischer Kohle digerirt und das Filtrat abgedampft, die sich bildende krystallinische Masse aber mehrere Male mit Weingeist angefeuchtet und ausgepreßt wird, wobei das Veratrin in Lösung übergeht, das Jervin (s. unten) zurückbleibt; die Lösung des Veratrin wird eingedampft und der trockene Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, wobei der letzte Antheil von Jervin als unlösliches Salz zurückbleibt, und die schwefelsaure Veratrinlösung durch Vermischen mit einem Alkali zersezt.

Eigenschaften. Das nach den älteren Methoden dargestellte Veratrin stellt ein weißes oder grünlich weißes seidenglänzendes, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver dar, welches aus seiner Lösung in Aether beim Verdunsten auf Wasser in glänzenden, durchsichtigen oder durchscheinenden Krystallen zurückbleibt; es ist zwar geruchlos, verursacht aber in der geringsten Menge in die Nase gebracht das heftigste und anhaltendste, mit Kopfweh und Uebelkeit begleitete Niesen, schmeckt brennend scharf, löst

sich nicht in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten, leicht in Alkohol und schwieriger in Aether; die Lösungen färben rothes Lackmuspapier blau und rothes Dahlienpapier grün. Das Veratrin schmilzt leicht in gelinder Wärme und wird in höherer Temperatur zersezt; von concentrirter Salpetersäure wird es hochroth und später gelb und von concentrirter Schwefelsäure erst gelb, dann blutroth und später violett gefärbt. — Liebig beschreibt in seiner Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie ein Veratrin, welches von Merck durch Verdunsten der geistigen Lösung in einem bedeckten Glase erhalten worden war, und wahrscheinlich als ganz reines Veratrin zu betrachten ist, folgender Maßen; vollkommen farblose, glasglänzende, beim Erwärmen undurchsichtig werdende, mehrere Linien lange, rhombische Säulen, welche sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit und in warmer verdünnter Essigsäure lösen, mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Lösung geben, und in der Wärme zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzen, aber bei höherer Erhizung ohne Zeichen der Sublimation zersezt werden; die concentrirte salzsaure Auflösung giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Anwendung. Das Veratrin wirkt sehr giftig und erregt schon in kleinen Gaben Erbrechen und Purgieren, in größeren Gaben als Gift tödtend ($\frac{1}{10}$ Gran wurde hinreichend gefunden, eine junge Kaze innerhalb 10 Minuten zu tödten): es wirkt in den kleinsten Gaben umstimmend und alterirend auf das Rückenmarksystem, das verlängerte Mark hinzugerechnet, und die daraus entspringenden Nerven, auf das die organischen Prozesse leitende Nervensystem und reizend auf die mit den sensitiven Nerven in Berührung kommenden Flächen des Nahrungskanals. Es wird innerlich, aber vorsichtig und nicht gern, zu $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ Gran in Pulvern, Pillen und Auflösungen, zweckmäßiger äußerlich in Salbenform (5 bis 20 Gran auf $\frac{1}{2}$ bis 1 Unze Fett) und endermatisch (von $\frac{1}{2}$ bis 2 Gran auf die durch das Vesikator wund gemachte Haut applicirt) gegen Nervenschmerzen, wenn die ursächlichen Momente des heftigen Schmerzes in rein functionellen Störungen zu suchen sind, gegen Lähmungen mit vorherrschendem Leiden des Empfindungsvermögens, gegen Rheumatismen und Gicht, vorzüglich wenn das Nervensystem oder einzelne Nervenzweige dabei vorzugsweise theilhaftig sind und durch heftige Schmerzen in den afficirten Theilen ihr Leiden kund geben, gegen Nervenkrankheiten des organischen Nervensystems, gegen Wassersuchten und Herzkrankheiten angewendet. — In Frankreich ist unter dem Namen medicinisches Veratrin ein von Nighini eingeführtes Präparat als unreines Veratrin im Gebrauch und wird auf folgende Weise dargestellt: 4 Pfund Sabadillensamen werden mit 20 Pfund Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit abgeseigt, der Rückstand aber zerstoßen, so daß die eigentlichen, hirsegroßen Samenkörner zerquetscht werden, worauf man die teigige Masse mit 20 Pfund Wasser, dem $\frac{1}{2}$ Unze Weinsteinensäure zugesetzt ist, bis auf die Hälfte einkocht, die Flüssigkeit abgießt, den Rückstand auspreßt und diesen nochmals mit 20 Pfund Wasser, dem nur 2 Drachmen Weinsteinensäure zugesetzt sind, bis auf 6 Pfund einkocht und auspreßt; den gesammten sauren Auszug verdampft man nach dem Klären bis zur Syrupconsistenz, mischt dann den zuerst erhaltenen rein wässerigen Auszug hinzu, verdampft etwas und sezt unter fortwährendem Umrühren 1 Pfund concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzu, sammelt den nach Verlauf von 3 Tagen abgeseigten Niederschlag auf einem Filter, läßt ihn

laufen, verdampft die davon abgelaufene Flüssigkeit bis zur Syrupscoristenz, vermischt den Rückstand mit $\frac{1}{2}$ Pfund Ammoniak in kleinen Portionen und sammelt den schon nach 2 Tagen abgesetzten Niederschlag auf demselben Filter, wo sich der erste Niederschlag befindet, trocknet das Ganze in gelinder Wärme, vermischt es mit $\frac{1}{2}$ Unze gereinigter Thierkohle und digerirt es 3 Stunden lang mit Alkohol von 40°, worauf die halb erkaltete geistige Lösung in ein verschlossenes Glas filtrirt und der Rückstand nochmals mit 1 Pfund Alkohol digerirt und filtrirt wird; nach dem Erkalten des braunen Filtrats scheidet sich eine weiße pulverige Substanz ab; die überstehende Flüssigkeit wird klar in eine Retorte abgegossen und im Wasserbad ungefähr 30 Unzen Alkohol abdestillirt und der wässerige Rückstand zur Consistenz eines dicken Extractes abgedampft, welches nach dem Festwerden und Zerreiben ein bräunliches Pulver giebt und das fragliche Präparat darstellt. — Das Veratrin ist nach Couerbe der Formel $C_{34}H_{22}NO_6$ entsprechend zusammengesetzt.

Jervinum; Jervin, Barytin, von Simon neben dem Veratrin in der weißen Meßwurzel aufgefunden und durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Natron darzustellen, ist von Will elementarisch untersucht worden und stellt nach diesem eine weiße, krystallinische Substanz dar, welche sich fast gar nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, beim Erhitzen zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt, bei $+130^{\circ} 6,88\%$ Wasser verliert, sich bei höherer Temperatur entzündet und mit ruhender Flamme verbrennt und sich besonders dadurch auszeichnet, mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure in Wasser und Säuren schwer lösliche Salze zu bilden, während das essigsaure Salz leicht löslich ist und die Lösung desselben sowohl durch die drei genannten Säuren als auch durch eine salzsaure Auflösung von Platinchlorid gefällt wird. — Das Jervin ist nach Will der Formel $C_{60}H_{15}N_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Sabadillum, Sabadillinum, Sabadillin, von Couerbe in den Sabadillsamen neben Veratrin aufgefunden und darzustellen durch Kochen des durch Alkali gefällten unreinen Veratrins mit Wasser, wo es beim Erkalten in schwarz röthlich gefärbten, sternförmig gruppirten, sechsseitigen Prismen auskrystallisirt und im gereinigten Zustand farblos ist; es löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol, aus welchem es aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und ist in Aether unlöslich; die wässerige Lösung reagirt alkalisch und hat einen höchst scharfen Geschmack. Es schmilzt bei $+200^{\circ}$ zu einer harzähnlichen Masse und verliert dabei 9,5% an Wasser, wird in größere Hitze zerlegt, von concentrirter Schwefelsäure verkohlt, von Salpetersäure unter Bildung von Dralsäure zerlegt und durch Einwirkung von Chlor unter Salzsäurebildung in einen weißen zerreiblichen Körper verwandelt; es bildet mit verdünnten Säuren krystallisirbare Salze. Nach Simon ist aber dieses angeblich eigenthümliche Alkaloid nichts anders als eine Doppelverbindung von Harz und Natron mit Harz-Veratrin und aus seiner schwefelsauren Lösung könne man durch Ammoniak reines Veratrin scheiden. — Nach Couerbe soll das Sabadillin nach der Formel $C_{20}H_{12}NO_5$ zusammengesetzt sein.

4) Den Alkaloiden sich anreihende Stoffe.

Caffeum.

Coffeum, Caffeinum, Coffeinum; Caffein, Cossain, (Caffe-
base!). Pharm univ.

Geschichte und Vorkommen. In den Caffeebohnen wurde bereits im Anfang unseres Jahrhunderts von Cheuevir ein eigenthümlicher Stoff nachgewiesen, der aber erst im Jahr 1820 von Runge und fast gleichzeitig von Pelletier und Caventou rein dargestellt wurde; genannte Chemiker hielten diesen Stoff, welcher Caffein u. s. w. benannt wurde, für eine vegetabilische Salzbase, wogegen aber später Pelletier selbst und Robiquet darzuthun suchten, daß er ein indifferentes Pflanzenstoff sei; mit der Untersuchung seiner Eigenschaften und der Ermittlung seiner Bestandtheile beschäftigten sich Pfaff, Wöhler und Liebig, Robiquet, Mulder und Herzog, aus deren Untersuchungen zum Theil hervorging, daß das Caffein zwar nicht im strengen Sinn ein Alkaloid sei, aber doch zu den basischen Pflanzenkörpern gerechnet werden müsse. In neuester Zeit wies Mulder, veranlaßt durch eine Bemerkung Berzelius über die Aehnlichkeit beider Stoffe, nach, daß das Caffein mit dem im Jahr 1826 von Dudry in den Theeblättern aufgefundenen und 1837 von Günther näher beschriebenen Thein identisch sei und fast gleichzeitig zeigte auch Berthelot und Deschastelos, daß das von Martius in der Guarana (s. Bd. 1. S. 692 und 693) aufgefundenene und von Trommsdorff dem Caryophyllin angereicherte Guarain in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit dem Caffein übereinstimme und merkwürdig ist es, daß ein und derselbe Stoff in drei verschiedenen Pflanzenkörpern vorkommt, die zur Darstellung diätetischer Getränke benutzt werden.

Darstellung. 1) Aus den Caffeebohnen. — Nach Pelletier und Caventou werden die nicht gerösteten, aber zerstampften Caffeebohnen mit Alkohol erschöpft und die geistigen Auszüge der Destillation unterworfen; den wässerigen Rückstand nimmt man in mehr Wasser auf, filtrirt und erhitzt den Auszug mit gebrannter Magnesia, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird; dann filtrirt man die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab, wäscht diesen vollkommen mit Wasser aus, dampft das ganze Filtrat in gelinder Wärme zur Extractdicke ab, zieht das Extract mit der hinreichenden Menge Alkohol aus, filtrirt die geistige Lösung durch gereinigte thierische Kohle und dampft zur Krystallisation ein. — Nach Robiquet macerirt man nur die gestoßenen ungerösteten Caffeebohnen 48 Stunden lang mit Wasser, filtrirt den gelblich braunen Auszug durch Leinwand, vermischt dann das Filtrat mit gebrannter Magnesia, wodurch die Flüssigkeit dunkelgrün wird, filtrirt wieder, dampft ein, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, destillirt die schwach grünliche Lösung ab und reinigt das abgeschiedene Caffein durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Weingeist und Behandeln der Lösung mit thierischer Kohle. — Nach Runge

und Garot übergießt man die ungerösteten, aber zerstoßenen Caffeebohnen zweimal mit kochendem Wasser, versetzt die hellen Auszüge so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioryd, bis kein Niederschlag mehr entsteht, sondert hierauf die Flüssigkeit von dem pistaziengrünen Niederschlag ab, befreit dieselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vom überschüssig zugesetzten Blei, filtrirt und verdampft in einer Porcellanschale so weit, bis eine Probe auf einen kalten Körper gebracht, Krystalle absetzt, worauf man das Ganze erkalten läßt, das ziemlich farblose Caffein von der Mutterlauge trennt, diese zur weiteren Ausscheidung noch mehr verdampft, sämtliche Krystalle in kochendem Wasser löst und die Lösung durch Behandlung mit thierischer Kohle und nachheriges Verdampfen zur Krystallisation von Farbstoff und abhängender Essigsäure befreit. J. W. Döbereiner machte bei Befolgung dieser Methode die Beobachtung, daß das Caffein nur dann leicht krystallisire, wenn das syrupsdick wässerige Evaporat durch Auflösen in Alkohol von einem Theil Schleim, welcher die Krystallisation verhindert, befreit und die filtrirte geistige Lösung zur Krystallisation befördert wird. — Nach Liebig und Wöhler kocht man die Caffeebohnen wiederholt mit Wasser aus, fällt die Lösung mit essigsaurem Bleioryd und kocht die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit so lange mit Bleiorydhydrat, bis eine neue hinzugesetzte Portion desselben nicht mehr gelbbraun wird, worauf man filtrirt und erkalten läßt, die von den Krystallen abgegoßene Mutterlauge zur Abscheidung des weiteren Rückhaltes an Caffein concentrirt und abkühlen läßt, sämtliche Krystalle in kochendem Wasser löst, nochmals mit einer frischen Portion Bleiorydhydrat und mit gereinigter thierischer Kohle kocht und das Filtrat der Abkühlung überläßt; das hierbei und beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge erhaltene Caffein wird durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser und jedesmaliges starkes Auspressen zwischen Fließpapier endlich in blendend weißen Krystallen erhalten. In seiner Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie hat Liebig dieses Verfahren dahin abgeändert, daß der Auszug der Caffeebohnen nur erst mit etwas Bleizuckerlösung gefällt und dann so lange unter öfters erneuertem Zusatz von fein zertheilter Bleiglätte gekocht wird, als in einer filtrirten Probe durch Bleießig ein gelber Niederschlag entsteht; alsdann wird die von dem Unlöslichen kochend heiß abfiltrirte Flüssigkeit genau durch Schwefelsäure, die aber auch nicht im Ueberschuß hinzukommen darf, vom Blei getrennt und nach Entfernung des schwefelsauren Bleiorydes zur Krystallisation verdunstet, die erhaltenen Krystalle aber durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser gereinigt. Eine der Liebig-Wöhler'schen ähnliche Methode zur Darstellung des Caffeins ist von der Pharm. univ. aufgenommen worden; man soll nämlich die zerstoßenen Caffeebohnen mit der sechsfachen Gewichtsmenge Wasser eine Stunde lang kochen, den colirten Auszug mit Bleiorydhydrat kochen, bis er beinahe entfärbt ist, aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoffgas entfernen und das vom Schwefelblei getrennte Filtrat zur Krystallisation eindampfen, die beim Abkühlen abgesetzten Krystalle zwischen vielfach zusammengelegtem Fließpapier stark auspressen, in kochendem Wasser lösen und unter Zusatz von etwas Bleiorydhydrat und gereinigter thierischer Kohle kochen, das Filtrat verdampfen und der Krystallisation überlassen, die erhaltenen Krystalle aber nöthigen Falles durch wiederholtes Lösen in kochendem Wasser und Krystallisiren reinigen. —

Robiquet und Boutron-Charlard empfehlen neuerdings, die Caffeebohnen vor der weiteren Bearbeitung leicht zu rösten, um die Hornsubstanz derselben unlöslich zu machen und sie leichter pulverisiren zu können, worauf man sie zweimal 20 Minuten lang mit dem vierfachen Gewicht kochendem Wasser behandelt, die freie Säure der Colatur durch etwas Nagnatron sättigt und die Flüssigkeit dann durch Gallustinktur fällt, den käsigen und sich nur bei vollkommener Neutralisation gut absetzenden Niederschlag abtröpfeln läßt, ihn mit Aetzkalk zusammen reibt und einige Male mit Weingeist auskocht, die geistigen Lösungen abdestillirt und die beim Erkalten sich auscheidenden grünlichen Krystalle durch Umkrystallisiren reinigt. — Nach Zenneck erhält man das Caffein am einfachsten, wenn man die gepulverten Caffeebohnen oder das eingetrocknete wässerige, geistige oder essigsaure Extrakt mit Glaspulver vermengt zwischen zwei Uhrgläsern im Sandbad erhitzt, wo es sich an dem oberen Glas als krystallinisches, zum Theil mit Zersetzungprodukten verunreinigtes Sublimat ersezt. Obgleich diese Methode nicht praktisch ist, so kann sie doch zur annähernden Bestimmung des Gehalts an Caffein benutzt werden.

2) Aus den Theeblättern. Die ursprüngliche Methode Dubry's zur Darstellung des Theins besteht darin, daß man die Theeblätter mit einer Kochsalzlösung auszieht, die Lösung in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol auszieht, die geistige Lösung abdestillirt, den Rückstand mit Wasser und Magnesia kochend behandelt und das Filtrat zur Krystallisation befördert. Günther zieht das wässerige Extrakt der Theeblätter mit Alkohol aus, behandelt den vom Weingeist durch Destillation geschiedenen Auszug mit Wasser und Magnesia, verdampft das Ganze, zieht mit Alkohol aus, befördert zur Krystallisation, löst die Krystalle in Wasser, fällt die Lösung durch Bleizucker, entfernt aus der Flüssigkeit das Blei, verdampft das Filtrat und reinigt das Thein durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist. — Nach Herzog soll man den gepulverten Thee bei 78—85° mit der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol digeriren, auspressen und noch dreimal auf gleiche Weise behandeln, die geistigen Auszüge mit Bleiessig fällen, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelsäure oder besser durch Schwefelwasserstoff entfernen, dann bis auf $\frac{1}{4}$ abdestilliren, den sauren Rückstand mit Aetzkali neutralisiren, dann weiter verdampfen und die Flüssigkeit der Krystallisation überlassen, das abgeschiedene Thein aber durch Lösen in Weingeist, Waschen mit Weingeist und Pressen zwischen Fließpapier reinigen. — Jobst kocht die Theeblätter mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiessig, entfernt das überschüssige Blei durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff, verdampft und reinigt das abgeschiedene Thein durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, Alkohol oder Aether. — Mulder behandelt den Thee oder, noch billiger, den Theestaub mit Wasser unter Zusatz von gebrannter Magnesia (Kalk oder Bleioryd) in der Siedhize, verdampft den filtrirten Auszug zur Trockne und zieht aus dem Rückstand durch warmen Aether das Thein, welches beim Verdunsten des Aethers rein zurückbleibt.

3) Aus Guarana. Aus diesem Stoff wird das Guarain nach Mulder ganz auf dieselbe Weise wie das Thein erhalten; Martius vermengte das Guarana mit $\frac{1}{2}$ Kalkhydrat, zog das Gemenge mit Alkohol aus, destillirte die Lösung ab, entfernte das abgeschiedene fette Del, ver-

dunstete den wässerigen Rückstand zur Trockene und unterwarf die trockene Masse der Sublimation in gelinder Wärme.

Eigenschaften. Diese drei Substanzen haben, wie schon erwähnt, gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften. Sie krystallisiren in sehr feinen Nadeln, die sich von einer glänzend weißen Seide kaum unterscheiden lassen und 8% Krystallwasser enthalten, welches sie bei $+100^{\circ}$ verlieren und dabei matt, glanzlos und leicht zerreiblich werden; sie sind luftbeständig, geruchlos, haben einen schwach bitteren Geschmack und lösen sich sehr leicht in heißem Wasser, in 93 Theilen Wasser von 15° , in 158 Theilen Alkohol und 298 Theilen Aether, die bei $+120^{\circ}$ getrockneten Krystalle aber in 98 Thl. kaltem Wasser, 98 Thl. Alkohol und 194 Theilen Aether; die heiß bereitete wässerige Lösung, sowohl der getrockneten, als nicht getrockneten Krystalle erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei von feinen Nadeln; die Lösung in Wasser wird nur durch Galläpfelaufguss, sonst aber durch kein Reagens gefällt; die ätherische Lösung giebt beim Verdunsten wasserfreie Krystalle. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei $177,8^{\circ}$ und verflüchtigen sich bei $+384,7^{\circ}$ ohne Veränderung, lassen sich mit gewöhnlicher Salpetersäure ohne Veränderung kochen und eindampfen, werden durch erwärmte concentrirte Schwefelsäure zerstört und zersetzen sich beim anhaltenden Kochen mit Barytwasser unter Bildung von Ammoniak und cyansaurem und ameisensaurem Baryt. Beim Lösen bis zur Sättigung in concentrirter Salzsäure oder mäßig verdünnter Schwefelsäure bilden sich wasserfreie salzsaure oder schwefelsaure Salze in regelmäßigen großen Krystallen und es ist daher diese Substanz zu den basischen Körpern zu rechnen, obgleich sie selbst nicht alkalisch reagirt. — Das Caffein, Thein und Guarantin sind nach der Formel $C_8H_8N_2O_2$ zusammengesetzt.

Anwendung. Das Caffein, wie die beiden übrigen Stoffe sind zwar noch nicht im reinen Zustand als Heilmittel eingeführt, sondern immer nur im Aufguss angewendet worden, verdienen aber die Aufmerksamkeit der Aerzte im hohen Grade, besonders das Caffein, dem man reizende, fieberwidrige und stärkende Eigenschaften zuschreibt und von J. W. Döbereiner als das wirksamste Mittel gegen die Zuckerharnruhr erkannt wurde.

Theobrominum, Theobromin, von Woskresensky in den Cacaobohnen (von Theobroma Cacao) entdeckt, wird erhalten, wenn man die gepulverten Bohnen mit heißem Wasser extrahirt, den klaren Auszug mit essigsaurem Blei fällt, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit verdampft, den Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt und das beim Erkalten und Verdunsten sich ausscheidende Theobromin durch wiederholtes Lösen in kochendem Alkohol u. s. w. reinigt. Es stellt ein weißes, krystallinisches Pulver dar, hat einen schwach bitteren Geschmack, löst sich wenig in kochendem Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether, geht mit Gerbstoff eine lösliche Verbindung ein, wird in der wässerigen Lösung durch Quecksilberchlorid weiß gefällt, verliert bei 100° nur 0,8%, zerfällt erst über 250° , wo sich ein krystallinisches Sublimat bildet, und wird durch Säuren und Alkalien nicht zerlegt. Dieser Körper, der im Ganzen viel ähnliches mit dem Caffein u. s. w. zeigt, zeichnet sich noch dadurch aus, daß er nach des Entdeckers Analyse bis jetzt als die stick-

stoffreichste vegetabilische Verbindung betrachtet werden muß, denn es ist nach dem Entdecker der Formel C, H, N, O_2 zusammengesetzt.

Piperium.

Piperinum; Piperin. Pharm. badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Das Piperin wurde im Jahr 1820 von Derstedt in den schwarzen und weißen Pfefferkörnern und in dem langen Pfeffer aufgefunden und von diesem als ein wirkliches Alkaloid betrachtet. Lucä konnte im Jahr 1822 weder ein Alkaloid noch überhaupt eine krystallinische Substanz aus den weißen Pfefferkörnern erhalten, doch bestätigte bald darauf Pelletier die Angabe Derstedt's, konnte aber keine alkalischen Eigenschaften des Piperins auffinden. Es wurde von Henry und Plisson, Liebig und später von Regnault elementarisch untersucht und von Will und Barrentrapp nachgewiesen, daß es eine schwache organische Basis sei, indem es zwar nicht alkalisch reagire, aber doch mit Salzsäure eine salzartige Verbindung bilde.

Darstellung. Derstedt erhielt das Piperin aus den schwarzen Pfefferkörnern auf die Weise, daß er dieselben mit heißem Alkohol erschöpfte, den geistigen Auszug mit Wasser und Salzsäure vermischte, den Weingeist abdestillirte und den Rückstand durch ein Alkali fällte. Pelletier, welcher auf diese Weise kein Piperin erhalten konnte, zog die schwarzen oder weißen Pfefferkörner mit Alkohol aus, verdampfte den Weingeist, kochte das Extrakt mit Wasser aus, behandelte den unlöslichen Theil mit Alkohol und ließ (nach Henkenius nach vorheriger Behandlung mit thierischer Kohle) krystallisiren, wobei jedoch so wie auch nach dem von Pfeil gegebenen, dem Derstedt'schen analogen Verfahren kein reines Piperin erhalten wird. — Das beste Verfahren zur Darstellung des reinen Piperins ist von Poutei angegeben; man soll nämlich die weißen Pfefferkörner mit Alkohol ausziehen, den Weingeist abdestilliren, das zurückbleibende Extrakt zur Lösung des Harzes mit verdünnter Kalilauge ausziehen, das zurückbleibende unreine Piperin mit Wasser auswachen, den Rückstand in Alkohol von derselben Stärke lösen, die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen und das sich ausscheidende Piperin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Die Pharm. badens. und univ. haben diese Methode aufgenommen, nach ersterer soll aber der geistige Auszug des mit Kalilauge und Wasser behandelten geistigen Extractes noch mit thierischer Kohle gekocht werden. Clemson, welcher annimmt, daß das Piperin durch die Behandlung mit Kalilauge zersetzt werde, behandelt das geistige Extrakt der Pfefferkörner mit kaltem Alkohol, versetzt die Lösung mit etwas Kalk, verdampft das Filtrat zur Krystallisation und reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle. Nach Vogel kann man das unreine Piperin auch durch Behandlung mit Aether reinigen.

Eigenschaften. Das reine Piperin bildet beim langsamen Verdunsten seiner geistigen Lösung weiße, durchsichtige, schief abgestumpfte vierseitige Prismen, beim raschen Verdampfen zarte, lockere, zusam-

menhängende Nadeln, welche weder sauer noch alkalisch reagiren, luftbeständig sind und weder Geruch noch Geschmack haben. Nach den älteren Methoden dargestellt, ist es gewöhnlich gelblich und hat einen pfefferartigen Geruch und schwach pfefferartigen Geschmack. Es löst sich gar nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol, besonders in kochendem, und in 100 Theilen Aether, etwas in fetten und flüchtigen Oelen; die Auflösungen schmecken sehr scharf, pfefferartig und die geistige Lösung wird durch Wasser gefällt. Es schmilzt bei $+ 100^{\circ}$, ist nicht flüchtig und giebt bei der trockenen Destillation ammoniakalische Produkte, wird von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblutrother Farbe gelöst, durch Wasser aber wieder niedergeschlagen, von Salpetersäure rothgelb gefärbt und beim Erhitzen in Oxalsäure und Kohlenstoffsäure verwandelt und löst sich in concentrirter warmer Salzsäure und in Essigsäure, beim Verdampfen entweicht jedoch die Säure vollständig; in alkalischen Flüssigkeiten ist es unlöslich. In trockenem salzsaurem Gase nimmt das Piperin an Gewicht zu und wird gelb; die Verbindung ist schmelzbar, krystallinisch, und in Alkohol löslich und giebt mit Platinchlorid vermischt, beim Verdampfen eine orangegelbe, in kleinen Warzen krystallinische Doppelverbindung; das salzsaure Piperin zerfällt beim Lösen in Wasser.

— Das Piperin ist nach der Untersuchung von

Henry und Plisson = $C_{40} H_{24} NO_8$,

Liebig " " = $C_{30} H_{20} NO_8$ und

Regnault " " = $C_{34} H_{19} NO_7$ zusammengesetzt.

Anwendung. Das Piperin wirkt reizend und überwidrig und wird innerlich granweise bei schwer zu bekämpfenden Wechselfiebern während der Fieberlosigkeit gegeben.

Ureum.

+

Chemische Bezeichnung Ur.

Urea, Nephrium; Harnstoff. Pharm. univ.

Geschichte, Vorkommen und Bildung. Der Harnstoff wurde aus dem Harn zuerst von Rouelle im Jahr 1775 im unreinen Zustand dargestellt und Extractum saponaceum Urinae genannt; die wirklichen Entdecker sind aber Fourcroy und Vanquelin, doch sind in neuerer Zeit Zweifel erhoben worden, ob derselbe wirklich präexistire, indem Morin annimmt, daß sein Radikal, das Urit, im Harn mit Chlor oder Salzsäure verbunden sei und erst durch die Einwirkung der Salpetersäure in Harnstoff verwandelt werde, während Gay und Henry annehmen, daß der fertig gebildete Harnstoff im Harn mit Milchsäure verbunden sei; elementarisch wurde er von Prout untersucht. Schon im Jahr 1819 sprach J. W. Döbereiner die Vermuthung aus, daß sich der Harnstoff wohl künstlich erzeugen lassen könnte und Wöhler wies dieses im Jahr 1828 wirklich nach, indem er darthat, daß sich bei der Einwirkung von cyansaurem Silberoxyd auf Salmiak oder von cyansaurem Bleioxyd auf Ammoniak nicht cyansaures Ammoniumoxyd, sondern Harnstoff bilde; später wies man nach, daß sich der Harnstoff auch bei der Selbstentmischung des in Wasser gelösten Cyangases, beim Verdampfen

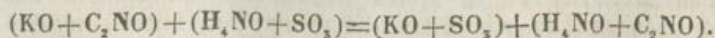
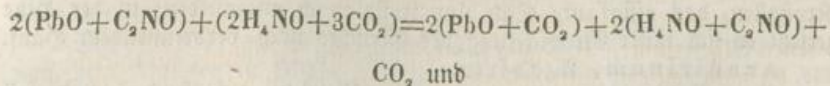
des cyansauren Ammoniumoxydlösung, bei der trockenen Destillation der Harnsäure und bei Einwirkung von Salpetersäure auf diese Säure bilde. Ueber seine chemische Constitution s. m. Bd. 2.

Darstellung. Man erhält den Harnstoff nach Wöhler aus dem Harn auf die Weise, daß man ihn im frisch gelassenen Zustand in gelinder, nie bis zum Sieden gesteigerter Temperatur verdampft, kleine Proben der concentrirten und völlig kalt gewordenen Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit concentrirter Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht vermischt und, wenn sie damit zu einem dicken krystallinischen Brei gerinnt, das Verdampfen des Harns unterbricht, die rückständige Flüssigkeit erkalten läßt und nun mit Vermeidung aller Erwärmung (indem in der Wärme aus den in dem Harn enthaltenen Chloriden durch die Salpetersäure Chlor entwickelt und salpetrige Säure gebildet wird, welche beide Stoffe schnell zerstörend auf den Harnstoff wirken) den Rückstand mit seinem gleichen Volumen Salpetersäure vermischt, wobei sich unreiner salpetersaurer Harnstoff bildet und abscheidet, welcher mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, so stark wie möglich ausgepreßt und am besten auf einem Ziegelstein ausgebreitet und getrocknet, dann in Wasser aufgelöst, die Lösung durch frisch ausgeglühte Holzkohle entfärbt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet wird; die farblosen Krystalle des salpetersauren Harnstoffes löst man in Wasser, versetzt die Auflösung so lange mit kohlensaurem Baryt, bis sie vollkommen neutral geworden ist und dampft das Filtrat ab, wobei zuerst salpetersaurer Baryt und später hiermit verunreinigten Harnstoff auskrystallisirt; dieser letzterer wird in kaltem Alkohol aufgelöst, wobei der salpetersaure Baryt zurückbleibt und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet, wobei der Harnstoff auskrystallisirt. — Um der zerstörenden Wirkung der Salpetersäure vorzubeugen, vermischt Berzelius den concentrirten Harn mit einer kochend gesättigten Auflösung von Dralsäure in Wasser, wäscht den schwer löslichen oralsäuren Harnstoff mit kaltem Wasser, löst ihn dann in kochendem Wasser, entfärbt die Lösung durch Kohle und digerirt das Filtrat mit kohlensaurem Kalk, wobei sich oralsaurer Kalk abscheidet und der reine Harnstoff in Auflösung bleibt; die filtrirte Auflösung wird dann zur Krystallisation befördert. Das von Fourcroy und Vauquelin angewandte Verfahren zur Darstellung des Harnstoffes besteht darin, den frisch gelassenen menschlichen Harn bis zur Syrupconsistenz zu verdampfen, den Rückstand nach dem Erkalten mit einem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,22 bis 1,33 spec. Gewicht zu vermischen, die Mischung mit Eis zu umgeben, die entstandenen Krystalle mit eiskaltem Wasser abzuwaschen, dann zwischen Fließpapier auszupressen, dann in Wasser zu lösen, die freie Salpetersäure durch etwas kohlensaures Kali zu sättigen, die Lösung in gelinder Wärme zur Trockene zu verdunsten, den Rückstand in Alkohol von 40° B. zu lösen, die vom Salpeter abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation zu verdunsten, den krystallinisch ausgeschiedenen salpetersauren Harnstoff in Wasser zu lösen, die Lösung mit thierischer Kohle, die nicht von den Kalksalzen befreit worden ist, zu behandeln, das Filtrat mit kohlensaurem Kali zu sättigen, die Flüssigkeit zur Krystallisation zu verdunsten und die Krystalle durch Auflösen in absolutem Alkohol und Umkrystallisiren zu reinigen. Man kann auch den zur Syrupsdicke verdampften Harn mit basisch essigsaurem Blei vermischen, wodurch die in dem Harn enthaltenen Säuren und der größte Theil der färbenden Ma-

terie niedergeschlagen wird, das überschüssig zugefetzte Blei durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, wodurch das sich ausscheidende Blei die letzten Antheile der färbenden Materie mit niedergerissen werden, das Filtrat zur Syrupsdicke verdampfen, den Rückstand kalt mit Salpetersäure vermischen, wodurch der essigsaure Harnstoff in salpetersauren Harnstoff verwandelt wird, und diesen auf eine der oben angegebenen Weisen reinigen.

Künstlich stellt man den Harnstoff nach J. W. Döbereiner auf die Weise dar, daß man 292 Theile trocknes cyansaures Bleioryd (erhalten durch Fällung eines neutralen löslichen Bleisalzes mit cyansaurem Kali, dessen Bereitung in der von der Pharm. univ. angegebenen, unten angeführten Methode zur Darstellung des Harnstoffes gelehrt wird) mit einer Auflösung von 118 Thl. gewöhnlichem kohlensaurem Ammoniak 24 Stunden lang digerirt, dann die Flüssigkeit abfiltrirt, sie nöthigen Falles durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas vom vorhandenen Blei befreit und dann zur Krystallisation verdampft, wo der gebildete Harnstoff sich rein ausscheidet. — Nach der Pharm. univ. soll man sich das cyansaure Kali zur Darstellung des Harnstoffes auf die Weise bereiten, daß man 28 Theile zuvor durch Erwärmen in einem eisernen Kessel vollkommen entwässertes Blutlaugensalz mit 14 Theilen feingepulvertem Braunstein vermengt und das Gemenge in einer flachen eisernen Schale oder einem Stück Blech unter beständigem Umrühren bei der Rothglüh Hitze röstet, nach dem Erkalten pulvert und das Pulver mit kaltem Wasser auswäscht; es stellt die Auflösung des gebildeten cyansauren Kali dar (besser ist es, die geröstete Masse feingepulvert mit Alkohol von 80% kochend auszuziehen und aus der Mutterlauge den Rest des beim Erkalten sich ausscheidenden cyansauren Kalis durch Verdunstung zu gewinnen). Den ersten wässerigen concentrirten Auszug des cyansauren Kali setzt man bei Seite und löst in dem Waschwasser bei gewöhnlicher Temperatur 2½ Theil krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak, setzt dann die ersten concentrirten Auflösungen des cyansauren Kali zu, erhitzt hierauf das Gemische in gelinder Wärme bis zum Aufkochen und dampft so weit ein, daß sich das gebildete schwefelsaure Kali zum größten Theil krystallinisch ausscheidet und sich durch Abgießen von der Flüssigkeit entfernen läßt; diese wird dann im Wasserbad fast bis zur Trockene verdunstet und der Rückstand solange mit Alkohol kochend behandelt, als dieser etwas löst; beim Verdampfen oder Abdestilliren krystallisirt reiner Harnstoff heraus.

Erklärung. Die Gewinnung des Harnstoffes aus dem Harn erklärt sich aus der Darstellungsweise. Die Bildung des Harnstoffes beruht darauf, daß sich in den angegebenen Processen cyansaures Ammoniak bildet, wie nachstehende Formeln versinnlichen:



Der Harnstoff ist aber so zusammengesetzt, daß er der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ entspricht, die sich wieder in $\text{H}_4\text{NO} + \text{C}_2\text{NO}$ zergliedern läßt oder cyansaures Ammoniak darstellt; dieses geht aber im Moment seiner Entstehung in Harnstoff über, ohne dabei etwas aufzunehmen oder zu verlieren.

Eigenschaften. Der reine Harnstoff krystallisirt in farblos durchsichtigen, vierseitigen, plattgedrückten Säulen, ist luftbeständig, zerfließt an feuchter Luft, ist von 1,35 spec. Gewicht, reagirt weder sauer noch basisch, ist geruchlos, hat einen kühlenden, salpeterähnlichen, reizend bitterlichen Geschmack und löst sich in seinem gleichen Gewicht kaltem und in jedem Verhältniß in kochendem Wasser, und in 4 bis 5 Theilen kaltem und 2 Theilen heißem Weingeist; seine concentrirte wässrige Lösung ist syrupartig, läßt sich ohne Zersetzung kochen und längere Zeit unzersezt aufbewahren, verändert sich aber im verdünnten Zustande unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak rasch und noch rascher, wenn sie mit thierischen Stoffen vermengt ist, weshalb auch der Harn so schnell in Fäulniß übergeht. Der Harnstoff schmilzt bei $+ 120^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit und verwandelt sich in höherer Temperatur in Ammoniak, cyansaures Ammoniak und trockene, feste Cyansäure; Alkalien entwickeln aus ihm bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak (Unterschied von Ammoniaksalzen), verwandeln ihn aber beim Schmelzen unter Aufnahme von Wasser in kohlensaures Ammoniak, was auch concentrirte Schwefelsäure in der Wärme bedingt. Er verbindet sich mit vielen Säuren ohne Zersetzung zu krystallinischen salzartigen Verbindungen; in seiner Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd abgedampft, bildet sich cyansaures Silberoxyd und salpetersaures Ammoniak und bei der Digestion mit essigsaurem Bleioxyd kohlensaures Bleioxyd und essigsaures Ammoniak. Durch salpetrige Säure wird er augenblicklich in Stickgas und Kohlenensäuregas und durch Chlor in Stickgas, Salzsäure und Kohlenensäure zerlegt.

Anwendung. Man hat den Harnstoff gegen Harnkrankheiten und Wassersuchten vorgeschlagen; es scheint jedoch, daß er hierbei nicht die Wirkungen geäußert hat, die man sich von ihm versprach.

5) Minder wichtige oder zweifelhafte Alkaloide.

Apyrinum, Apyrin.

Von Bizio in den Kernen von *Cocos lapidea* aufgefunden; es wird erhalten, wenn man die Kerne mit salzsäurehaltigem Wasser auskocht, die filtrirte Lösung mit Ammoniak fällt und den Niederschlag auswäscht und trocknet. Es ist ein weißes, stärkeartiges Pulver, welches geruchlos ist, anfangs gar nicht, hintennach etwas stechend schmeckt, schwerer als Wasser ist, sich in 600 Theilen kaltem Wasser zu einer alkalisch reagirenden, beim Erhitzen sich trübenden Flüssigkeit und in verdünnten Säuren löst, welche Lösungen im concentrirten Zustand ebenfalls beim Erhitzen sich trüben und das weinsteinsaure Salz in kleinen tetraëdrischen Krystallen, das essigsaure Salz nur krystallinisch ausscheiden; in der Hitze zersezt es sich unter Entwicklung des Geruches nach verbrennendem Hanf.

Azadirinum, Azadirin.

Von Biddington in *Melea Azadirachta* aufgefunden und soll alkalisch reagiren und mit Schwefelsäure ein Salz bilden, welches wie das schwefelsaure Chinin fieberwidrig wirken soll.

Bebeerinum, Bebeerin.

Von Rodie in der Rinde eines von den Einwohnern des brittischen Guyana's *Bobeeru* genannten Baumes aufgefunden; es soll in seinen

Eigenschaften und Wirkungen dem Chinin sehr nahe stehen, aber etwas verschiedene Salze bilden.

In der neuesten Zeit ist die Rinde dieses Baumes, welcher von Lindley zu dem Genus *Ocotea*, von Schönburg zu dem Genus *Persea* gerechnet wird, von Douglas MacLagan untersucht und in ihr außer einer eigenthümlichen Säure, der Bebeerinsäure, welche weiß, krystallinisch, sehr hygroskopisch und bei 200° flüchtig ist und mit Alkalien leicht lösliche, mit den erdigen Alkalien schwerlösliche und mit Bleioryd selbst in siedendem Wasser nur sehr wenig lösliche Salze bildet, zwei besondere Alkaloide aufgefunden worden, welche er Bebeerin und Sipeerin (von Sipeeri, wie von den holländischen Ansiedlern in Demerara der Baum genannt wird). Man zieht beide Alkaloide auf die Weise aus der Rinde, daß man diese mit schwefelsaurem Wasser erschöpft und den Auszug concentrirt, wo sich beim Erkalten eine gelbstichartige Substanz nebst Gyps absetzt; die filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak gefällt, der ausgewaschene und getrocknete fast schwarze Niederschlag in Wasser vertheilt, die Mischung mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit thierischer Kohle gekocht, das hellgelbe Filtrat mit Ammoniak gefällt, der fast weiße und selbst beim Trocknen diese Farbe behaltende Niederschlag in Alkohol gelöst, die filtrirte geistige Lösung zur Trodne verdunstet, wobei ein Gemenge der beiden Alkaloide als eine harzartige, stellenweis hellgelb und braungefärbte Masse zurückbleibt, welches durch einfache Behandlung mit Aether, in welchem das Bebeerin löslich, das Sipeerin aber unlöslich ist, getrennt wird. Auf gleiche Weise kann man auch den Samen des Bebeerbaumes auf diese Alkaloide benutzen, nur muß wegen seines Stärkmehlgehaltes die Extraktion kalt und lange genug unternommen werden.

Das Bebeerin hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ein alkalisches Harz, welches selbst nach dem Wiederauflösen in Weingeist und Behandeln mit thierischer Kohle nur als ein amorphes, canariengelbes Pulver oder in gelben, durchsichtigen Schichten erhalten wird, aber nicht krystallinisch dargestellt werden konnte; es hat einen starken und anhaltend bitteren, etwas harzartigen Geschmack und riecht auch so, wenn es in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst wird; es löset sich in 6650 Theilen kaltem und 1766 Theilen kochendem Wasser, viel leichter in Weingeist, in 5 Theilen absolutem Alkohol und in 13 Theilen Aether; die geistige Lösung reagirt stark alkalisch; es bildet mit Essigsäure, Schwefelsäure und Salzsäure in gelben, glänzenden, durchsichtigen Schuppen sich ausscheidende Salze; die schwefelsaure Lösung läßt bei Zusatz von Salpetersäure das Bebeerin im veränderten Zustand fallen und beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es unter Entwicklung salpetriger Säure in eine gelbe, pulverige, der Kohlenstoffsaure gleichende Substanz verwandelt.

Das Sipeerin, welches beim Lösen in Aether zurückbleibt, bildet nach dem Auflösen in Alkohol, Behandeln mit thierischer Kohle und vorsichtigem Verdunsten rothbraune, glänzende Schuppen ohne irgend ein Zeichen von Krystallisation, reagirt alkalisch, löset sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und absolutem Alkohol, nicht in Aether, neutralisirt die Säuren und bildet mit ihnen in dünnen, glänzenden, olivenbraunen Schuppen sich darstellende Salze.

Wie schon oben erwähnt, fand Rodie, daß das Bebeerin ein

äußerst wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber sei, was von MacLagan und Watt vollkommen bestätigt worden ist. MacLagan empfiehlt daher, die gemischten schwefelsauren Salze beider Alkaloide, statt des schwefelsauren Chinins anzuwenden, da sie vielleicht um die Hälfte billiger darzustellen sind, als dieses; auch bemerkt er noch, daß die in England unter dem Namen „Warburgs vegetable fever drops“ als Geheimmittel ausgebotene Tinktur ein Präparat des Bebeerbaumes und wahrscheinlich seiner Samen sei, da er außer vielem gelbem Farbstoff u. s. w. auch Bebeerin, aber nur in geringer Menge darin fand. Da der Bebeerbaum wegen seines geschätzten Holzes häufig gefällt, die Rinde, in welcher die größte Menge Alkaloid enthalten ist, aber nicht beachtet wird, so könnte diese als eine sehr billige Droge zur Bereitung dieser Alkaloide und diese gegen die intermittirenden Fieber verwendet werden.

Berberinum, Berberin, Berberizengelb.

Von Brandes im unreinen, von Buchner, Vater und Sohn, rein dargestellt und elementarisch und von Buchner und Herberger nach seinen Eigenschaften untersucht. Man digerirt die Wurzelrinde des Sauerborns, *Berberis vulgaris*, nach dem Uebergießen mit kochendem Wasser einige Male mehrere Stunden lang, verdampft die bei gelinder Wärme durchgezogenen Auszüge bis zur Consistenz eines dünnen Extractes, zieht den Rückstand zu wiederholten Malen mit warmem Alkohol von 82% aus, gießt die braungefärbten Lösungen von dem Extracte ab, destillirt den größten Theil des Weingeistes ab, preßt die aus der concentrirten Lösung nach 24 Stunden angeschlossenen Krystalle mit kaltem Wasser aus und löst sie in kochendem Wasser, bei dessen Erkalten das Berberin auskrystallisirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren, aus Alkohol gereinigt wird. — Es stellt entweder ein sehr lockeres, aus feinen seidenartig glänzenden Nadeln bestehendes lebhaft hellgelbes Pulver dar oder bildet beim Erkalten der kochend heiß gesättigten wässerigen oder weingeistigen Lösung strahlenförmig zusammengesetzte Prismen, ist geruchlos und von rein bitterem Geschmack; es löst sich wenig in kaltem, in jedem Verhältniß in kochendem Wasser und Alkohol, etwas in Terpentinöl, Lavendelöl und den fetten Oelen, gar nicht in Aether, Schwefelalkohol, Steinöl und Steinkohlentheeröl. Es bildet sowohl mit Säuren, als auch mit basischen Körpern wirkliche Verbindungen und fällt in seiner wässerigen Auflösung Kaliumbromid, Jodid und Schwefelcyanid hellgelb, reines Cyanid rothgelb, Eisenkaliumcyanür gelbgrün und Schwefelkalium gelbbraun.

— Das Berberin ist nach Buchner, Vater und Sohn, nach der Formel $C_{25}H_{18}NO_{12}$ zusammengesetzt.

Buxinum, Buxin.

Von Fauré in der Rinde des Buchsbaums, *Buxus sempervivus*, entdeckt, welche mit Alkohol extrahirt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasser extrahirt, die wässerige Lösung mit Magnesia gekocht, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und der Alkohol abdestillirt wird; aber selbst durch wiederholte Behandlung mit thierischer Kohle konnte der eigenthümliche Stoff nicht vollkommen entfärbt werden. Das Buxin reagirt alkalisch, erregt Niesen, schmeckt bitter, ist unlöslich in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich und sättigt die Säuren vollständig; diese Lösungen schmecken bitter und werden durch Alkalien weiß und gelatinös gefällt.

Capsicinum, Capsicin.

Ist nach Braconnot in der Samenhülle des spanischen Pfeffers, *Capsicum annum*, enthalten, welche mit Alkohol ausgezogen, der Weingeist abgezogen, das sich dabei abscheidende stark gefärbte Wachs abgeschieden, das Filtrat zur Extraktstärke abgedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen wird, bei dessen Verdunsten das Capsicin als eine weiche, harzartige, gelbe oder rothbraune, anfangs balsamisch, später untrüglich bitter schmeckende Masse zurückbleibt, die an der Luft erhärtet, beim Erwärmen, selbst in großer Vertheilung, zum Husten und Niesen reizenden Dampf ausgiebt, in Wasser und Essig etwas löslich ist, sich leicht in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge löst, mit Baryt eine unlösliche Verbindung bildet und von Chlor gebleicht wird. Diese Substanz scheint demnach sich mehr den Harzen anzureihen, während das von Witting dargestellte Capsicin von diesem als eine pulverige, krystallisirbare, luftbeständige, nicht in kaltem Wasser und Aether, wenig in heißem Wasser und in Alkohol lösliche, mit Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure krystallisirbare, in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche und aus der wässerigen Lösung durch Alkalien fällbare Salze bildende Substanz beschrieben wird, die demnach zu den Alkaloiden zu rechnen ist.

Carapinum, Carapin.

Diese Substanz wird gleichzeitig von Boullay in dem Oele und von Petroz und Robinet in der Rinde von *Carapus guianensis* gefunden und ist in diesen mit einer nicht näher untersuchten Säure zu einem sauren Salze verbunden; es wird durch Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgezogen und durch Abdestillation des Weingeistes, Behandeln des wässerigen Rückstandes mit Magnesia, Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol und Verdampfung des Weingeistes isolirt. Es ist perlfarben weiß, nicht krystallisirbar, reagirt alkalisch, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, bildet mit Essigsäure und Salzsäure krystallinische Salze, deren Lösungen durch Gallusauszug und oralsaures Ammoniak gefällt werden, und wird in der Hitze unter Verbreitung widerlich riechender Dämpfe zersezt.

Castinum, Castin.

Von Landerer in den Samen von *Vitex agnus Castus* aufgefunden, aus welchen es durch verdünnte Salzsäure ausgezogen und durch Fällen mit Ammoniak oder Magnesia, Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol, Behandeln der geistigen Lösung mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates abgeschieden wird. Oder der rein weingeistige Auszug der Samen wird verdampft, das sich in sauer reagirenden Tropfen abscheidende Oel abgenommen und die Flüssigkeit weiter verdampft, wo es sich als eine etwas gefärbte, bitter schmeckende, nur wenig in Wasser, theilweise in Essigsäure lösliche Krystallmasse abscheidet, die sich in der Hitze bräunt und unter Entwicklung schwach reizender Dämpfe flüchtig ist, sich auch in Alkohol und Aether und in den Säuren mit grünlicher Farbe, aber nicht in Oelen und Alkalien löst und aus den Lösungen in Säuren durch Alkalien niedergeschlagen und durch Erhitzen mit Kali zersezt wird.

Chaerophillinum, Chärophillin.

Aus dem Samen von *Chaerophyllum bulbosum* erhielt Polstorff durch Destillation mit Wasser und Kalilauge, Sättigen des Destillates mit Schwefelsäure, Verdunsten, Behandeln des Rückstandes mit einem Gemische von Aether und Weingeist und Verdampfen der ätherisch weingeistigen Lösung ein Salz, dessen Lösung durch Gerbstoff gefällt wird und

mit Alkalien erhitzt einen durchdringenden Geruch nach der Mutterpflanze entwickelt, also ein dem Coniin ähnliches Alkaloid enthalten kann; es verdient, daß diese Untersuchungen weiter ausgedehnt werden.

Chiococcinum, Chiococcin.

Von Brandes in der Saincawurzel (von *Chiococca racemosa*) aufgefunden, wird aus der Wurzel durch Weingeist ausgezogen und durch Verdampfen des Weingeists, Ausziehen des Extractes mit Wasser und Zersetzen des Filtrates mit Aetzkali abgeschieden und durch Lösen des gewaschenen Niederschlags in verdünnter Schwefelsäure, Zersetzen des Filtrates mit Ammoniak, Lösen des Niederschlags in Weingeist und freiwillige Verdunstung gereinigt; anfangs schlägt sich ein Pulver nieder, nach dessen Trennung der Rückstand zu einer gelblich weißen, firnißartigen, nicht krystallisirbaren Masse eintrocknet, die zerrieben ein weißes Pulver giebt, sich leicht in verdünnter Säure löst und mit Schwefelsäure eine theils firnißartige, theils auf der Oberfläche körnig krystallinische, sauer reagirende, durch Gerbstoff und Alkalien zersetzt werdende Verbindung giebt. Das ausgeschiedene Pulver ist hellgrau und luftbeständig, reagirt alkalisch, hat einen bitteren, hintennach tragend scharfen Geschmack und löst sich in Wasser und noch leichter in Weingeist; die wässrige Lösung schäumt stark, reagirt, wie die weingeistige, alkalisch und bleibt auf mehr Zusatz von Pulver trübe, wird aber durch Zusatz von Essigsäure hell und durch Zusatz von Alkali wieder trübe; es bläht sich beim Erhitzen auf, schwärzt sich, brennt mit heller Flamme und Zurücklassung einer schwer zu verbrennenden Kohle, die nach Geiger eine Spur alkalisch reagirender Asche hinterläßt. Von Santen hält das Chiococcin mit dem Emetin identisch, während es Berzelius als Saincaensäure betrachtet.

Chyraiytinum, Chyraiytin.

Dieser von Nowbray angeblich aus der Cassaura Chyraiya gewonnene Stoff, der in Verbindung mit Schwefelsäure als fieberwichtiges Mittel verkauft wurde, ist nach Schweiger's Untersuchung bloß schwefelsaures Chinin, während nach letzterem in der angeführten Pflanze keine Spur von Alkaloid enthalten ist.

Cicutinum, Cicutin.

Nach Poler erhält man durch Auspressen der zerriebenen Wurzeln des Wasserschieflings (*Cicuta virosa*), Maceriren des eingedampften Extractes mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Coliren und Destilliren der etwas eingedampften Flüssigkeit mit Kalilauge ein alkalisch reagirendes Destillat, welches den Geruch der Pflanze in hohem Grad enthält; auch Wittstein erhielt durch Destillation des frischen, aufgekochten Pflanzenstoffes mit Kalilauge eine ähnliche Flüssigkeit und Simon erhielt durch Destillation von 100 Pfund frischen Wurzeln mit Wasser gegen 6 Unzen eines ätherischen Oeles, welches keine giftigen Eigenschaften besitzt, aber durch Digestion der Wurzeln mit Weingeist ein sehr giftig wirkendes Extract; es verdienen diese Untersuchungen weiter ausgedehnt zu werden.

Cinchovinum, Cinchovatinum, Cinchovin, Cinchovatin.

In der Rinde von *Cinchona ovata* oder der China Jaëna entdeckte im Jahr 1842 Manzinin ein angeblich eigenthümliches Alkaloid, welches er ganz wie das Chinin ausgezogen hatte; es soll in langen, weißen, geruchlosen und bitter-schmeckenden Prismen krystallisiren, sich fast gar nicht in Wasser, schwierig in Aether, aber leicht in Alkohol lösen, die

leptere Lösung alkalisch reagieren, bei $+ 185^{\circ}$ bis 190° ohne Wasser- verlust schmelzen, nach dem Erkalten zu einer braunen, dem Colophon ähnlichen Masse erstarren und mit den Säuren krystallisirbare, leicht in Alkohol lösliche Salze bilden, deren Lösungen durch ägende und kohlen- saure Alkalien, Jodkalium, Platinchlorid, Goldchlorid u. s. w. gefällt werden. Er zerlegte dieses Alkaloid auch elementarisch; die Resultate der Zerlegung stimmen ziemlich mit den von Belletier beim Uricin gefundenen und Winkler, welcher das angebliche Cinchovatin durch Behandeln der Jaën-China mit schwefelsaurem Wasser, Fällen des Auszuges mit Kalk- hydrat, Ausziehen des Niederschlages mit Weingeist, Auflösen der ver- dunsteten Tinctur in Essigsäure, Behandeln mit Bleioryd, Bleieffig und thieris- cher Kohle, Fällung des Hydrates mit Neganmoniac und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Weingeist darstellte, fand es bei der genauesten Vergleichung ganz identisch mit dem Uricin.

Convolvulinum, Convolvulin.

Von Clamor Marquart in der Wurzel von *Convolvulus Scammonia* aufgefunden; man erschöpft die frischen, zerschnittenen Wur- zeln mit Weingeist, destillirt den Weingeist aus den hellen Auszügen ab, löst den Rückstand in Wasser, fällt mit Gallustinctur, mischt den Nieder- schlag mit Kalkhydrat, zieht die Mischung mit Weingeist aus und ver- dampft; der Rückstand mit Wasser ausgezogen und dieses wieder ver- dampft, hinterläßt strahlig vereinigte Nadeln, deren Lösung alkalisch reagirt und durch Gallustinctur, aber nicht durch oxalsaures Ammoniac gefällt wird; sie verbrennen ohne Rückstand.

Crotoninum, Crotonin.

Von Brandes in den Samen von *Croton tiglium* aufgefunden und wird aus diesen durch Alkohol ausgezogen und durch Abdestillation des Weingeistes, Vermischen mit Wasser, Digestion mit Magnesia, Kochen des Niederschlages mit Alkohol und Verdampfen abgeschieden; oder das Crotonöl wird mit Magnesia und Wasser gekocht und der Niederschlag mit Alkohol extrahirt. Es stellt eine zusammenhängende, aus kleinen Krystallen bestehende Masse dar, welche sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Weingeist zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löst, nicht flüchtig ist und mit Schwefelsäure und Phosphorsäure krystallisirbare Salze bildet.

Curarinum, Curarin.

Von Boussingault und Roulin in dem Curara aufgefunden und von Belletier und Petroz bestätigt; nach Ersterem wird das Curara im gepulverten Zustande mit Alkohol erschöpft, der geistige Auszug mit Wasser vermischt der Destillation unterworfen, der wässerige Rückstand von dem niedergeschlagenen Harz abgegossen, die Flüssigkeit durch Thier- kohle entfärbt, das Filtrat mit Gallusauszug gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser angerührt bis zum Kochen erhitzt und so lange mit Oxalsäure vermischt, bis er sich gelöst hat, die Oxalsäure und Gerbsäure aus der Lösung durch Magnesia niedergeschlagen, die Flüssigkeit zur Trockene verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und die filtrirte Lösung eingedampft.

Belletier und Petroz entziehen dem eingedampften geistigen Aus- zug durch Behandlung mit Aether das Harz und Fett, lösen den Rück- stand in Wasser, fällen die fremden Beimengungen durch Bleieffig, das

überschüssig zugefetzte Blei aber aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas, behandeln nachher das Filtrat mit thierischer Kohle, verdampfen die entfärbte Flüssigkeit, entfernen die Essigsäure durch schwefelsäurehaltigen absoluten Alkohol (nach Berzelius besser durch schwefelsäurehaltiges Wasser), entfernen die Schwefelsäure durch Barythydrat und den überschüssigen Baryt durch Einströmen von Kohlensäure, worauf sie die filtrirte Flüssigkeit eindampfen lassen. Das so dargestellte Curarin stellt eine unkrystallinische, gelbliche, hornähnliche, nur in dünnen Splintern durchsichtige Masse dar, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, deutlich alkalisch reagirt, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Terpentinöl löst, mit Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure neutrale, bitter-schmeckende, nicht krystallisirbare Salze bildet, durch Gerbsäure gefällt wird und in der Hitze unter Verbreitung eines hornartigen Geruches verkohlt und verbrennt und wahrscheinlich zum Theil unzersezt flüchtig ist.

Das Curarin ist giftiger, als das Curara oder Urari, welches das Pfeilgift der südamerikanischen Ureinwohner ist und nach Humboldt durch Behandlung einer zur Familie der Strychneen gehörenden Pflanze, die *Mowacure* heißt, mit Wasser und Vermischen des Extractes mit dem gummihaltigen Auszug einer anderen Pflanze, wodurch es Consistenz gewinnt, dargestellt wird. Während diese Substanz ohne schädliche Folgen verschluckt werden kann, bewirkt sie in Wunden gebracht schon nach wenigen Minuten den Tod.

Cynapinum, Cynapin.

Nach Ficinus soll in *Aethusa Cynapium* ein in rhombischen Prismen krystallisirendes, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösliches, alkalisch reagirendes, und mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz bildendes Alkaloid enthalten sein.

Daphninum, Daphnin.

Wurde von *Vauquelin* in *Daphne Mezereum* und anderen *Daphne*-Arten aufgefunden und auf die Weise dargestellt, daß er die Seidelbastrinde mit Wasser extrahirte und den Auszug mit Magnesia vermischte der Destillation unterwarf, wodurch er ein scharf reizend riechendes und schmeckendes, alkalisch reagirendes Destillat erhielt, welches die Säuren sättigt und mit Schwefelsäure und Salpetersäure in glänzenden, weißen Nadeln krystallisirende Salze geben soll, die essigsaures Blei weiß und sammtartig glänzend, Kupfersalze grün und Silbersalze weiß und bald roth werdend fällen; *Bär* und *Gmelin* konnten diese Substanz nicht erhalten und auch *Vauquelin* läßt es dahin gestellt sein, ob er nicht eine Verbindung mit einem flüchtigen Pflanzenstoff vor sich gehabt habe, aber *Göbel* will in den Samen von *Daphne Gnidium* ein flüchtiges Alkaloid gefunden haben und es wäre demnach möglich, daß auch der Seidelbast dasselbe oder auch ein ähnliches enthalte.

Digitalinum, Digitalin.

Bereits *Le Royer*, *Dulong*, *Vauquy*, *Planawa* u. A. hatten sich mit der Untersuchung des Fingerhutes, *Digitalis purpurea*, beschäftigt, um darin den wirkenden Stoff aufzufinden, gelangten aber zu keinem genügenden Resultate und *Poggiale* und *Braut* erklärten das von *Le Royer* und *Planawa* aufgefundenene angebliche Digitalin für ein Gemenge von Salzen, Harz u. s. w.; auch *Trommsdorff* konnte

nur einen Bitterstoff nachweisen, (worüber der Art. Picrin zu vergleichen). Henry glaubte dagegen das wirkliche Digitalin dargestellt zu haben, indem er den filtrirten Saft der Blätter kochend mit Magnesia behandelte, die filtrirte Flüssigkeit eindampfte, den Rückstand mit Alkohol von 38° auszog, die Lösung verdampfte, den Rückstand durch Behandlung mit Aether vom Harz befreite, dann in Wasser löste, die Lösung kochend mit Bleieffig fällte, den Bleiüberschuß aus der filtrirten Flüssigkeit entfernte, den Kalk durch Oxalsäure abschied, dann die Flüssigkeit eindampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog, die Lösung nochmals mit Magnesia kochte und die klare Flüssigkeit verdunstete, wobei eine röthlich braune, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Substanz erhalten wurde, die die Wirkungen des Fingerhutes in sich fassen soll, aber gewis kein alkalischer Stoff ist. Nach Lancelot soll man aus dem Fingerhutfraut ein wirkliches Alkaloid erhalten, wenn man das wässerige Extrakt mit Alkohol behandelt, den geistigen Auszug von Weingeist befreit, den Rückstand in Wasser aufnimmt, die filtrirte Lösung so lange mit verdünnter Salzsäure vermischt, als ein gelber Niederschlag entsteht, dann den Niederschlag in Alkohol auflöst, die Lösung mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überläßt. Man erhält dadurch eine wenig gefärbte, körnig krystallinische Masse, welche sich nicht an der Luft verändert, alkalisch reagiert, einen scharf bitteren Geschmack hat, sich nicht in Wasser und Aether, aber leicht in Alkohol und verdünnten Säuren löst, von concentrirter Schwefelsäure erst morgenroth, dann olivengrün gefärbt und von Wasser aus den Lösungen in Säuren niederschlagen wird. — Radig erhielt ebenfalls diese Substanz, indem er nach dem Fällen durch Salzsäure noch kohlensaures Kali zusetzte, aber David fand sie bei Versuchen unwirksam.

Esenbeckinum, Esenbeckin.

Von Buchner in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* aufgefunden, aus welcher es durch Kochen mit säurehaltigem Wasser ausgezogen und durch Behandlung der Flüssigkeit mit Magnesia, Kochen des ausgewaschenen Niederschlages mit Alkohol und Verdampfen der Lösung abgeschieden wird. Es stellt eine taubenhalsartig schillernde, bitter schmeckende Masse dar, welche sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol, gar nicht in Aether löst und aus der Lösung durch oxalsaures Kali und Galläpfelauszug gefällt wird; es gibt mit Essigsäure und Schwefelsäure leicht lösliche Salze und liefert bei der trockenen Destillation viel Ammoniak. Nach Nees v. Esenbeck ist das essigsaure Salz schwach sauer, schmeckt bitter und eckelerregend, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und wird in seiner Lösung stark durch Gallustinctur und schwach flockig durch Ammoniak gefällt, von Chloreisen gebräunt und von Chlorgold getrübt, aber nicht durch Jodtinctur, kohlensaures Kali, salzsauren Baryt und neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd verändert.

Eupatorium, Eupatorin.

Nach Righini in *Eupatorium connabinum* enthalten, aus dem es durch schwefelsäurehaltiges Wasser ausgezogen und durch Vermischen des Auszuges mit Kalkhydrat, Aussetzen des ausgewaschenen Niederschlages an die Luft, bis er mit Kohlensäure gesättigt ist, Digestion desselben mit Alkohol und gelindes Verdunsten der filtrirten Lösung abgeschieden wird. Es stellt ein weißes Pulver dar, welches eigenthümlich bitter und piquant schmeckt,

unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist, mit Schwefelsäure ein in Nadeln krystallisirendes Salz bildet und in der Hitze sich aufbläht und zerlegt wird.

Euphorbium, Euphorbin.

Nach Buchner und Herberger im Euphorbiumharz enthalten und auf die Weise abzuscheiden, daß man das mit Wasser erschöpfte Harz in Alkohol löst und die Lösung mit Bleizucker fällt, wobei es in Auflösung bleibt und nach dem Verdampfen eine farblose, glasartige, spröde, geruchlose, bitter und scharf schmeckende, in Alkohol und verdünnten Säuren lösliche, in Wasser und Aether, und Alkalien unlösliche, durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört werdende Masse bildet.

Fumarinum, Fumarin.

Nach Peshier und Merc in *Fumaria officinalis* vorkommend, aus welcher Pflanze es wie das Corydalin abgetrennt wird, ist diesem sehr ähnlich, löst sich aber leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und wird von Keimlösung gefällt.

Glaucinum, Glaucin.

Nach Probst in dem einjährigen Kraut von *Glaucium luteum* enthalten, aber nicht aus der Wurzel zu gewinnen. Die von Blumen und Wurzel befreite einjährige Pflanze wird unter Zusatz von Essigsäure gestoßen, der Saft ausgepreßt und bis zur vollkommenen Ausscheidung der gerinnbaren Theile erhitzt, die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der gewaschene Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit ihrem gleichen Gewicht Alkohol vermischt, mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag entfernt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt, der Weingeist abdestillirt, der wässerige Rückstand mit schwefelsaurem Natron geschwängert und mit Ammoniak gefällt; der harzartige, zu langen, seidenglänzenden, bald brüchig werdenden Fäden sich ausziehen lassende Niederschlag wird mit Aether ausgezogen und die Lösung der Verdunstung überlassen, wobei das Glaucin als eine weiße, terpenthinartige, nach längerem Erwärmen und Abkühlen zerreibliche Masse hinterbleibt, die beim Lösen in Wasser und langsamen Verdunsten perlmutterglänzende, schuppige Krystalle bildet. Eine größere Ausbeute an Glaucin erhält man, wenn der geklärte Saft mit salpetersaurem Bleioryd gefällt, die filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreit, das vom Schwefelblei erhaltene Filtrat mit reinem Alkali genau gesättigt und mit Eichenrindenabkochung niedergeschlagen, der ausgewaschene Niederschlag aber mit Kalkhydrat vermischt, das Gemische mit Alkohol extrahirt, der Auszug durch Kohlenäuregas vom Kalk befreit, aus der filtrirten Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser abgewaschen wird, wo das Glaucin fast weiß zurückbleibt und durch Lösen in kochendem Wasser und freiwilliges Verdunsten gereinigt wird. Es wird am Licht röthlich, reagirt alkalisch, hat einen bitteren und scharfen Geschmack, löst sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, neutralisirt die Säuren vollständig und wird aus den concentrirten Lösungen durch Alkalien käsig, bald harzartig zusammenballend, und aus den verdünnten Lösungen durch Gallustinktur gefällt; Thierkohle entzieht ihnen das Glaucin und bindet dieses so fest, daß es nur schwierig durch Alkohol ausgezogen und dieser Stoff nicht zur Reinigung ange-

wendet werden kann. Wird das Glaucin mit concentrirter Schwefelsäure soweit erhitzt, daß diese anfängt zu rauchen, so wird die Flüssigkeit bei Luftzutritt prächtig indigblau und, ohne daß die Entwicklung von schwefeliger Säure zu bemerken wäre, ist bei lange genug fortgesetztem Erhitzen alles Glaucin verwandelt; diese blaue Flüssigkeit behält in verschlossenen Glasröhren ihre Farbe, wird beim Verdünnen mit Wasser pürsichroth und bildet mit Ammoniak einen blauen Niederschlag, der in Alkohol mit blauer, in Säuren mit rother Farbe löslich ist und durch Alkalien aus den sauren Lösungen wieder blau zum Vorschein kommt. Concentrirte Salzsäure wirkt in der Hitze ähnlich, nur schwächer, und concentrirte Salpetersäure stärker zerlegend auf das Glaucin, während sich die Phosphorsäure leichter und ohne Zerlegung desselben verbinden läßt. Beim Lösen des Glaucins in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und Verdampfen der Lösungen bilden sich blaurothe oder schmutzgrothe Mutterlaugen, wenn jenes nicht vollkommen rein war; die gebildeten Salze sind zwar in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich und kry- stallisierbar.

Glaucopierinum, Glaucopierin.

Wurde ebenfalls von Probst in *Glaucium luteum*, aber in der Wurzel aufgefunden, welche mit essigsaurem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak übersättigt, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit genau mit Essigsäure gesättigt, dann mit Eichenrindenabkochung gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Kalhydrat und Weingeist vermischt gelinde erwärmt, die Lösung mit Kohlensäuregas behandelt, der Weingeist, aus der filtrirten Flüssigkeit abdestillirt, der Rückstand im Wasserbad eingedampft, und in Aether aufgelöst, die helle ätherische Lösung verdampft, und der Rückstand mit wenig kaltem Aether abgewaschen und dann in kochendem Wasser gelöst wird. Beim freiwilligen Verdunsten des Wassers krystallisirt das Glaucopierin in weißen durchsichtigen Blättchen, aus Aether in Körnern; es hat einen bitteren Geschmack, reagirt alkalisch, löst sich leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, sättigt diese vollständig und wird aus seinen reinen oder salzigen Lösungen von thierischer Kohle angezogen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Rauchen derselben bildet sich ohne Entwicklung von schwefeliger Säure eine dunkel grasgrüne, zähe, Gauthoue ähnliche Masse. Beim Sättigen mit Salzsäure und Verdunsten zur Trockene wird dem gebildeten Salz durch Aether, worin es unlöslich ist, eine braune Substanz entzogen.

Harmalinum, Harmalin.

Von Göbel in den Samen von *Peganum Harmala*, in welchen es an Phosphorsäure gebunden ist, entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß der gepulverte Samen mit essigsaurem Wasser kochend ausgezogen, der Auszug mit Kalilauge gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Alkohol gekocht, die aus der kochend filtrirten Lösung beim Erkalten sich abscheidende krystallinische Masse in Essigsäure aufgenommen, die Lösung durch Pflanzenkohle entfärbt, das Filtrat durch Ammoniak gefällt und das ausgeschiedene Harmalin durch Ankrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das Harmalin krystallisirt in durchsichtigen, ins Bräunlichgelbe spielenden, rhombischen Säulen mit ein- und zweigliedrigen Oktaëderflächen, hat einen scharf bitteren, hintenach etwas zusammenziehenden scharfen Geschmack

und färbt den Speichel citronengelb, löst sich schwierig in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und leicht in verdünnten Säuren, die es vollständig sättigt, und daraus durch Alkalien unverändert niedergeschlagen wird; die Salze sind gelb gefärbt, größtentheils leicht löslich und zum Theil krystallisirbar. Es schmilzt beim Erhitzen, stößt unangenehm riechende weiße Dämpfe aus, entzündet sich und hinterläßt eine vollständig verbrennbare, glänzende Kohle; in verschlossenen Gefäßen erhitzt, bildet sich unter partieller Zersetzung ein weißer mehliges Sublimat. Das Harmalin geht durch Drydation in Harmala über, das in Wasser unlöslich, in Alkohol in allen Verhältnissen und in Aether leicht löslich ist, mit Säuren rothe Salze bildet und mit Phosphorsäure verbunden den Hauptbestandtheil des zum Färben dienenden Harmalarothes ausmacht. Das Harmalin ist von Barrentrapp und Will elementarisch untersucht und nach der Formel $C_{24}H_{15}N_2O$ zusammengesetzt gefunden worden und wird nach diesen in seiner Verbindung mit Salzsäure durch Platinchlorid gelb niedergeschlagen.

Hurinum, Hurin.

Nach Bouffingault und Rivero in dem Milchsaft von *Hura crepitans* enthalten, welcher mit Weingeist ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser und Alkohol behandelt wird, wobei eine ölige Substanz hinterbleibt, die nach der vollständigen Verdunstung des Aethers krystallinisch wird, alkalisch reagiert, Papier vorübergehend besetzt, einen scharfen und brennenden Geschmack besitzt, nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Delen leicht löslich ist, von Salpetersäure, aber nicht von Alkalien zerstört wird, bei $+100^\circ$ schmilzt und sich in Form äußerst scharfer Dämpfe verflüchtigt.

Jamaicinum, Jamaicin, Cabagin.

Von Hütten Schmidt in der Rinde von *Geoffraea inermis* (?) aufgefunden, wird aus derselben durch kochenden Alkohol ausgezogen, durch Abdessillation des Weingeistes, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, Fällern mit Bleiessig, Behandeln des Filtrates mit Schwefelwasserstoffgas, Vermischen der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Verdampfen, Abwaschen des sich ausscheidenden schwefelsauren Salzes mit kaltem Wasser und Digestion von jenem mit kohlen-saurem Baryt abgetrennt und durch Filtriren der kochend heißen Flüssigkeit und Verdampfen krystallinisch erhalten. Es krystallisirt in durchscheinenden, pomeranzengelben Tafeln, schmeckt sehr bitter, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, giebt mit diesen gelbe, krystallisirbare Salze, wird aus seiner wässerigen Lösung durch Gallustinktur gefällt, schmilzt bei $+100^\circ$ und wird in höherer Temperatur unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe zersetzt.

Limoninum, Limonin.

Von Bernays in den Citronenkernen aufgefunden, welche im gereinigten, aber nicht geschälten Zustand mit Wasser zu einem Teig angestossen werden, den man mit Alkohol in der Kälte digerirt, den Auszug verdampft und heiß filtrirt, wobei es sich als ein weißes krystallinisches, rein bitter schmeckendes, in Wasser und Aether unlösliches, in Alkohol und verdünnten Säuren leicht lösliches Pulver abscheidet, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst und durch Salpetersäure zersetzt wird; die weingeistige Lösung wird durch Kohlenstickstoffsäure ge-

fällt und die salzsaure Lösung entläßt nach Buchner beim Verdampfen die Säure; durch die Behandlung mit Alkalien wird es unter Ammoniak-Entwicklung zerlegt.

Oxyacanthinum, Dryacanthin.

Von Poler in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* aufgefunden; diese wird mit starkem Weingeist ausgezogen, die Tinktur mit $\frac{1}{2}$ Wasser vermischt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand der Abkühlung überlassen, von dem abgeschiedenen Weichharz durch Coliren getrennt und die Flüssigkeit zur Abscheidung des Berberins weiter verdampft, dann von dem auskrystallisirten Berberin abgeschieden, die Mutterlauge und das Waschwasser mit Wasser verdünnt durch kohlensaures Natron niedergeschlagen, der Niederschlag ausgewaschen und in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung durch thierische Kohle zu entfärben gesucht, das Filtrat durch kohlensaures Natron gefällt, das niedergeschlagene Dryacanthin ausgewaschen und in Alkohol gelöst, entweder durch Verdunsten oder durch Vermischen mit Wasser niedergeschlagen. Aus der weingeistig-wässrigen Lösung scheidet sich das Dryacanthin in krystallinischen Rinden ab, aus seiner Lösung in Schwefelsäure wird es durch kohlensaures Natron als ein weißes, am Sonnenlicht gelb werdendes Pulver niedergeschlagen; es schmeckt sehr bitter und löst sich gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und warmen Oelen und alle Lösungen reagiren alkalisch; das Dryacanthin ist in verdünnten Säuren löslich, sättigt dieselben vollständig und bildet mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure krystallisirbare Salze, deren Lösungen durch Alkalien, Gallustinktur, salpetersaures Silberoxyd, Brechweinstein und Zinnchlorür weiß, von Goldchlorid gelblich und von Jodtinktur braunroth, aber nicht durch Eisen-, Blei- und Kupfersalze verändert werden; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit braunrother, in der Hitze schön rother, dann schwarzbrauner und von concentrirter Salpetersäure mit hochgelber, beim Erhitzen purpurrother Farbe gelöst. In der Hitze entläßt es erst Wasser, schmilzt hierauf und zerlegt sich dann unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe.

Pelosinum, Pelosin, Cissampelin.

Von Wiggers in der *Radix Pareirae brauae* (von *Cissampelos Pareira*?) aufgefunden, aus welcher es durch schwefelsäurehaltiges Wasser ausgezogen und durch Fällen der filtrirten Auszüge mit kohlensaurem Natron, Lösen des gewaschenen Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure, Behandeln der Lösung mit thierischer Kohle, Fällen des Filtrates mit kohlensaurem Natron und Lösen des gewaschenen und getrockneten Niederschlages in Aether und Verdampfen der reinen ätherischen Lösung abgeschieden wird. Das Pelosin bildet beim Verdunsten der ätherischen Lösung eine gelbliche, durchsichtige, spröde Masse ohne Wasser; beim Verdunsten der ätherischen Lösung mit Wasser oder schon bei längerer Berührung beider Flüssigkeiten oder durch Vermischen der geistigen Lösung mit Wasser scheidet sich wasserhaltiges Pelosin als ein weißes Pulver ab, welches bei $+ 100^{\circ}$ das Wasser verliert. Das wasserfreie Pelosin löst sich leicht in Alkohol und Aether und verwandelt sich beim Uebergießen mit Wasser in Hydrat, ohne sich darin zu lösen. Es ist nicht krystallisirbar, hat keinen Geruch und einen süßlich bitteren Geschmack, wird durch nicht zu verdünnte Salpetersäure in ein braunes Harz verwandelt, und durch Luft und Wärme, besonders in seinen Lösungen, leicht zerlegt, schmilzt beim Er-

higen, bläht sich stark auf, brennt mit rufender Flamme und hinterläßt eine schwierig zu verbrennende Kohle. Das Resosin löst sich in verdünnten Säuren, sättigt dieselben vollständig und bildet nur mit Salzsäure ein krystallisirbares Salz, während die übrigen Salze nicht krystallisirbar sind; sie haben einen starken, süßlich bitteren Geschmack und werden in ihrer wässerigen Lösung durch Alkalien, Gallustinktur, Goldchloridlösung, Platinchloridlösung und Zinnchlorür gefällt.

Pereirinum, Pereirin.

Von Gooß in der Pereirarinde aufgefunden, aus welcher es durch saurehaltiges Wasser kalt ausgezogen, durch Fällen des Auszuges mit Ammoniak abgeschieden und durch Lösen des gewaschenen Niederschlages in Alkohol, Verdampfung des Alkohols bis zur Trockne, Lösen des gerinnbaren Rückstands in verdünnter Salzsäure, Fällung der Lösung durch Ammoniak, Behandeln des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung gereinigt wird. Es bildet eine röthlich gelbe Masse, schmeckt im reinen Zustand nur wenig bitter, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol Aether und verdünnten Säuren, welche es vollständig sättigt, aber damit nur färbartige Salze bildet, deren Lösungen durch oxalsaures Kali und durch Gallussäure gefällt werden, wird von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst, die beim Verdünnen mit Wasser erst olivengrün und dann grasgrün wird, löst sich in Salpetersäure mit blutrother, beim Verdünnen mit Wasser verschwindender Farbe und wird beim Erhitzen für sich erst blutroth, bläht sich dann stark auf und hinterläßt eine schlammige Kohle.

Sanguinarinum, Sanguinarin.

Von Dana in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* aufgefunden, aus welcher es durch Behandlung mit absolutem Alkohol ausgezogen, durch Vermischen der Tinktur mit wässrigem Ammoniak niedergeschlagen und durch Kochen des gewaschenen rothen Niederschlages mit Wasser und thierischer Kohle gereinigt wird; nach der Entfärbung wird das Wasser abgeseigt und der Rückstand mit Alkohol erschöpft, bei dessen Verdampfen das Sanguinarin als eine weiße oder perlgraue, an der Luft gelb werdende, alkalisch reagirende, nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösliche, und mit den Säuren rothe Salze bildende Masse zurückbleibt.

Schiele stellte im Jahr 1842 das Sanguinarin nach der von Probst vor dessen Tode ermittelten, aber nicht publicirten Methode für die Gewinnung des Chelerythrins aus dem *Chelidonium majus* dar, nämlich daß er die Wurzel von *Sanguinaria canadensis* mit Aether erschöpfte, den ätherischen Auszug mit Salzsäuregas sättigte, das sich dabei abscheidende salzsaure Sanguinarin abfiltrirte, in gelinder Wärme trocknete, in heißem Wasser auflöste, die Lösung durch Ammoniak fällte, den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag in Aether löste, die Lösung durch Blutkohle entfärbte, das Filtrat wiederum mit Salzsäuregas sättigte und das sich abscheidende scharlachrothe salzsaure Sanguinarin in Wasser gelöst durch Ammoniak zerlegte. Das so dargestellte Sanguinarin stellt ein gelbes, Niesen erregendes, geschmackloses Pulver dar, welches sich an der Luft, die nur wenig saure Dämpfe enthält, augenblicklich roth färbt und nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich ist; die weingeistige Lösung reagirt deutlich alkalisch und schmeckt bitter;

es schmilzt in der Hitze und verbrennt ohne Rückstand. Das Sanguinarin, welches auch von Schiele elementarisch zerlegt und nach der Formel $C_{27}H_{16}NO_8$ zusammengesetzt gefunden worden ist, sättigt die Säuren vollständig und bildet damit rothe, bitter schmeckende, in Wasser leicht lösliche Salze, deren Lösungen von Platinchlorid und Galläpfelauszug gelbroth gefärbt werden.

Surinaminum, Surinamin.

Von Hütten Schmid in der Rinde von *Geoffraea surinamensis* (?) aufgefunden, aus welcher es auf die beim Jamaica angegebene Weise abgetrennt wird. Es krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in glänzend weißen, lockeren, baumwollenartigen Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, reagirt weder sauer noch basisch, ist luftbeständig, in heißem Wasser leichter löslich als in kaltem, schwieriger in Alkohol, leicht in verdünnten Säuren, damit krystallisirebare, weiße, sauer reagirende, bitterlich oder rein salzig schmeckende Verbindungen bildend, wird in seiner wässerigen Lösung weder durch Gallustinctur, noch durch Quecksilberchlorid gefällt, aber durch salpetrige Säure blau gefärbt, welche Farbe durch Chlor, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Kali und Magnesia zerstört wird, und wird in der Hitze unter Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe zerlegt.

6) Durch Versetzung anderer Stoffe entstehende alkalische und sauerstofffreie Körper von organischer Natur.

Anilinum, Anilin.

Das Anilin wurde von Frischke entdeckt, als er Anthranilsäure mit gestoßenem Glas vermengt der trockenen Destillation unterwarf, wobei sich neben dieser von Frischke elementarisch untersuchten und sauerstofffrei gefundenen organischen Base nur Kohlensäure entwickelt und das Anilin von der mit übergegangenen unzersehten Anthranilsäure durch nochmalige Destillation mit etwas Aetzkali in einem Strom von Kohlensäure befreit wird. Derselbe Chemiker überzeugte sich auch, daß das schon weit früher von Unverdorben entdeckte Krystallin identisch mit dem Anilin, zu welchem Resultat er auch in Beziehung auf das von Zinin beschriebene Benzidam und Hofmann in Beziehung auf das von Runge in dem Steinkohlentheer aufgefundenene Cyanol kam und deshalb die von Reichenbach aufgestellte und vertheidigte Meinung, daß das Krystallin und Cyanol ammoniakhaltiges Kreosot seien, sich als falsch dargestellt hat. — Das Anilin bildet eine farblose, ölarartige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, hat einen starken unangenehm aromatischen Geruch, löst sich nur wenig in Wasser, nimmt aber selbst eine gewisse Menge davon auf, und läßt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischen; es siedet bei $+228^\circ$ (nach Hoffmann bei 182°) C. und brennt mit glänzender Flamme; in der Hitze nimmt es Schwefel auf, der sich beim Erkalten wieder ausscheidet; mit Jod verwandelt es sich unter Erhitzung in jodwasserstoffsaures Anilin und Jodanilin, bei Behandlung mit Alkohol und Chlorssäure in das von Erdmann auf eine andere Weise dargestellte Chloranil und einen anderen chlorhaltigen Körper und mit Salpetersäure im Ueberschuß erwärmt löst es sich mit blauer oder grüner Farbe. Das Anilin zerlegt sich schon in Berührung mit Luft, wird erst gelb und dann braun und geht zuletzt in einen harzartigen Kör-

per über; es bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze, von denen das Drallsalz in mehrere Linien langen, schönen Nadeln krystallisirt; die Lösungen dieser Salze geben mit wässriger Chromsäure vermischt einen tief schwarzblauen chromoxydhaltigen Niederschlag. Das Anilin (Kyanol u. s. w.) ist nach der Formel $C_{12}H_7N$ zusammengesetzt.

Sinapolinum, Sinapolin.

Von Simon entdeckt und dargestellt, indem er das ätherische Senföl mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat oder einem firen ägenden Alkali behandeln und von Barrentrapp und Will elementarisch untersucht; man stellt es leicht dar, indem man das Senföl bis zur vollständigen Entschwefelung entweder mit Bleioxydhydrat digerirt oder mit Barytwasser kocht, die Masse im Wasserbad einkocht und den Rückstand heiß mit Wasser oder Weingeist auszieht, das Filtrat aber erkalten läßt, wobei sich das Sinapin aus dem Wasser in fettig anzufühlenden, glänzenden Blättchen abscheidet; es schmilzt bei der Siedhitze des Wassers, erstarrt aber augenblicklich wieder zu einer schön krystallinischen Masse, löst sich in kochendem Wasser und Weingeist zu alkalisch reagirenden Flüssigkeit, nicht in kalter Kalilauge, schmilzt beim Erhitzen damit, ohne Entwicklung von Ammoniak, in ölarartigen Tropfen, die sich bei Zusatz vom Wasser auflösen, aber schon vor dem völligen Erkalten wieder abscheiden und krystallinisch erstarren, und löst sich leicht in Essigsäure und Schwefelsäure, aus welchen es durch Ammoniak wieder abgeschieden wird. Mit trockenem salzsaurem Gas zusammengebracht verbindet es sich mit Erwärmung, aber ohne Abscheidung von Wasser, die entstandene Verbindung giebt an feuchter Luft salzsaure Dämpfe aus, scheidet bei Berührung mit Wasser Sinapolin aus und bildet mit Quecksilberchlorid und Goldchlorid Niederschläge. Das Sinapolin verliert bei $+100^\circ$ nichts am Gewicht und ist in höherer Temperatur unter theilweiser Zerlegung flüchtig. Es ist nach der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$ zusammengesetzt.

Thiosinaminum, Thiosinamin.

Die Bildung einer krystallinischen Substanz bei Einwirkung des Ammoniaks auf Senföl wurde von Dumas und Pelouze beobachtet, der gebildete Körper auch von ihnen untersucht und Senfölammoniak benannt, von Barrentrapp und Will wurde derselbe aber nicht allein einer neuen Zerlegung unterworfen, sondern auch nachgewiesen, daß er alkalische Eigenschaften besitze. Man stellt das Thiosinamin am einfachsten auf die Weise dar, daß man Senföl mit dem 3- bis 4fachen Volumen sehr gesättigter Ammoniakflüssigkeit längere Zeit stehen oder in Senföl Ammoniakgas bis zur Sättigung einströmen läßt, wobei nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die durch Umkrystallisiren farblos wird. Das Thiosinamin krystallisirt in rhombischen Prismen, ist geruchlos und von bitterem Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch Kalilauge nur allmählig zersetzt, von verdünnten Säuren nicht verändert, verbindet sich mit salzsaurem Gas und wird in seiner Lösung durch Platinchlorid gelb und durch Quecksilberchlorid weiß niedergeschlagen, bildet jedoch mit Säuren keine krystallisirbare Salze. Das Thiosinamin schmilzt bei $+70^\circ$, verliert bei $+100^\circ$ nichts am Gewicht und zerfällt bei $+200^\circ$ in Ammoniak und einen neuen basischen Körper, welcher harzig, spröde, kaum in Wasser, leichter in Alkohol löslich ist. Das Thiosinamin ist nach der Formel $C_8H_8N_2S_2$ zusammengesetzt. Wird das Thiosinamin mit Quecksilberoxyd oder

besser mit Bleiorxydhydrat und Wasser im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine abfiltrirte Probe durch Kali und Bleiorxydhydrat nicht mehr geschwärzt wird, so bildet sich eine neue alkalische Substanz, die von Robiquet und Buffy zuerst beobachtet und von Barrentrapp und Will näher untersucht und Sinammin benannt worden ist; die Masse wird nämlich mit Wasser und dann mit Alkohol ausgezogen und bis zur Consistenz eines Syrupes verdampft, in welchem sich nach Verlauf von 6—8 Wochen schöne durchsichtige Krystalle von Sinammin bilden; diese verwittern beim Stehen über Schwefelsäure, verlieren bei $+100^{\circ}$ ihr Wasser, erstarren nach dem Schmelzen nur langsam wieder, reagiren in der wässerigen Lösung stark alkalisch, und nach der Formel C_9H_7N zusammengesetzt und verbinden sich mit salzsaurem Gas; die Verbindung wird durch Platinchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid gefällt und die Lösung des reinen Sinammins zerlegt die Ammoniaksalze und fällt die Eisenoxyd-, Kupferoxyd- und Bleisalze. Wird das Sinammin bis zu 160 bis 200° erhitzt, so entweicht nur Ammoniak und es bleibt ein kaum gelblich gefärbter Rückstand, der beim Erkalten zu einer harartigen Masse erstarrt, sich kaum in Wasser, leichter in Salzsäure löst, in seiner salzsauren Lösung durch Ammoniak milchig getrübt und von Quecksilberchlorid und Platinchlorid gelöst wird, und trotz seiner basischen Eigenschaften von dem Sinammin gänzlich verschieden ist.

Chinoleinum, Chinolein.

Ist von Gerhard als ein Produkt der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf die meisten Pflanzenbasen erkannt worden und wird am besten dargestellt, daß man in einer kleinen Retorte äzendes Kali bis zum Schmelzen erhitzt und in kleinen Portionen Cinchonin einträgt, wo bei etwas gesteigerter Temperatur unter Wasserstoffgasentwicklung scharfe Dämpfe auftreten, welche sich mit dem zugleich auftretenden Wasserdampf verdichten und in der Vorlage ein milchiges Destillat bilden, dessen unterer Theil aus einem nur wenig gelblich gefärbten oder ganz farblosen Del besteht, welches das Chinolein ist und bei zu starker Färbung mit der überschwimmenden milchigen Flüssigkeit rectificirt wird. — Das Chinolein ist im reinen Zustand farblos, ölig, schwerer als Wasser, hat einen eigenthümlichen, sehr deutlichen, den Ignatiusböhen ähnlichen Geruch und äußerst scharfen und bitteren Geschmack, scheint in kleinen Dosen nicht giftig zu sein, löst sich in geringer Menge in Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit, wenn es in zu großer Menge damit vermischt wird, welche sich aber auf Zusatz von Säuren, selbst von Essigsäure und anderen Pflanzensäuren vollkommen aufhellt, und läßt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen mischen; die wässerige Lösung hat den eigenthümlichen Geruch des Chinoleins, der beim Sättigen mit Säuren pflanzensaftartig wird, reagirt stark alkalisch und wird durch Jod- und Bromtinktur braun gefärbt und durch Chromsäure gelb krystallinisch, durch salpetersaures Silberoxyd und die Chloride von Quecksilber, Gold und Platin weiß niedergeschlagen, aber nicht durch salpetersaures Eisenoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und essigsaures Bleiorxyd verändert. Das Chinolein ist nur in Verbindung mit Wasserdämpfen flüchtig, sättigt die Säuren vollständig, und bildet mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure weiße, deutlich strahlig oder nadelförmig krystallisirte Salze; die salzsaure Auflösung bildet mit Platinchlorid einen reichlichen,

gelben, flockigen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, aber in kochendem Wasser löslich ist und sich daraus krystallinisch wieder absetzt; er ist eine Verbindung von chlornasserstoffsaurem Chinolein mit Chlorplatin, aus deren Elementaranalyse sich ergeben hat, daß das Chinolein sauerstofffrei ist, nämlich nach der Formel $C_{28}H_{20}N_2$ im wasserfreien Zustand zusammengesetzt ist.

Cotarninum, Cotarnin.

Bildet sich nach Wöhler bei der Einwirkung von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und fein geriebenem Mangansuperoxyd auf eine Lösung von Narkotin in Wasser, und wird von der gleichzeitig gebildeten Opiansäure dadurch geschieden, daß man die Flüssigkeit abkühlen läßt, wobei sich die Opiansäure abscheidet; die rothgelbe Mutterlauge wird durch Platin- oder Quecksilberchlorid gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Wasser vertheilt durch Einleiten vom Schwefelwasserstoffgas und das gebildete salzsaure Cotarnin durch Barythydrat zerlegt; aus dem Filtrat scheidet sich beim Verdampfen erst salzsaure Baryt und dann das Cotarnin ab, welches eine tief gelbe, großstrahlige Masse bildet, sehr bitter schmeckt, schwach alkalisch reagirt, sich leicht und mit intensiv gelber Farbe in Wasser und Alkohol löst, aus seiner salzsauren Auflösung durch Platinchlorid röthlich gelb krystallinisch und durch Quecksilberchlorid bläugelb und sehr krystallinisch gefällt wird, beim Erhitzen schmilzt und sich unter Verbreitung eines unangenehmen Geruches verkohlt, und nach einer Analyse wahrscheinlich nach der Formel $C_{26}H_{13}NO_5$ zusammengesetzt ist.

Dritte Abtheilung.

Von den sog. indifferenten organischen Verbindungen.

A. In einzelnen Pflanzen vorkommende indifferente organische Stoffe.

1) Extraktiv- und Bitterstoffe.

Absynthium.

Absynthiin, Werthmuthbitter.

Allgemeines. Der Bitterstoff des Krautes von *Artemisia Absynthium* wurde von Caventon und Leonardi zuerst, aber unrein, durch Fällung des gesättigten wässerigen Auszuges mit Bleizucker, Entfernen des überschüssigen Bleis aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, Verdampfen des Filtrates und Ausziehen des Rückstandes mit Aetherweingeist dargestellt. Reiner erhält man das Absynthiin nach Meisner, indem man die Blätter und Blüthen Spitzen des Krautes anhaltend und zu wiederholten Malen mit kleinen Mengen Wasser macerirt, den vereinigten und filtrirten Auszug bis zur Extractconsistenz verdunstet, das Extract mit Alkohol auszieht, die klare geistige Lösung zur Consistenz eines Symples verdunstet und

diesen mit Wasser vermischt, wobei sich ein Theil des Bitterstoffes abscheidet; die Mutterlauge dampft man ein, löst den Rückstand wieder in Alkohol, entfernt aus der geistigen Lösung den Zucker und Extraktivstoff durch Vermischen mit Aether, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus; den hierbei bleibenden Rückstand und das anfangs durch Wasser niedergeschlagene Absynthiin reinigt man auf die Weise, daß man es zu wiederholten Malen in Alkohol löst und die Lösung mit Wasser fällt, zuletzt aber in Weingeist löst, die Lösung mit sehr wenig überschüssigem Blei vermischt, die trübe Mischung mit Wasser verdünnt, den Weingeist abdestillirt, den Rückstand filtrirt, aus dem Filtrat das Blei entfernt und zuletzt die heiß filtrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdunstet. — Der Absynthiin stellt eine eiweißartige, zuweilen auch undeutlich säulenförmig krystallinische, farblose Masse dar, hat einen außerordentlich bitteren Geschmack und löst sich erst in mehr als 1000 Theilen Wasser, leichter in Aether und am leichtesten in Alkohol; die concentrirte milchige Lösung in Wasser (erhalten durch Lösen in Weingeist, Vermischen mit Wasser und Abdestilliren des ersteren) reagirt sauer, wird von den verdünnten Reagentien (außer durch Gallustinktur) nicht verändert, aber durch concentrirte Säuren, Alkalien und Salzlösungen käsig niedergeschlagen. Das Absynthiin löst sich in Essigsäure, aus welcher es durch Wasser niedergeschlagen wird, und in Alkalien, aus welchen überschüssiges kohlensaures Kali eine Verbindung von Absynthiin mit Alkali niederschlägt. Das Absynthiin wird schon beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen etwas gefärbt und scheint dadurch löslicher zu werden; Schwefelsäure färbt sich damit erst gelb und dann purpurroth, Salpetersäure gibt langsam eine gelbe trübe Lösung und Salzsäure wird gebräunt. — In einer Note zu Zwenger's Abhandlung über die angebliche Wermuthsäure in dem pharmac. Centralblatt Nr. 58 wird bemerkt, daß dieses Absynthiin jedenfalls nichts Anderes als Bernsteinsäure sei.

Aloinum.

Aloin, Aloëbitter.

Allgemeines. Mit der Darstellung des reinen Bitterstoffes der Aloë haben sich zwar Braconnet, Weckler, Trommsdorf, Vogel und Bley beschäftigt, doch sind deren Versuche alle sehr unvollkommen und verdienen eine Wiederholung. Nach den verschiedenen Angaben zur Darstellung des Aloëbitters zeigt es nicht immer ganz gleiche Eigenschaften, doch bildet es immer eine gelbe bis braunrothe, durchscheinende, an der Luft etwas hygroskopische, in der Wärme erweichende, sehr bittere Masse, löst sich in Wasser und Weingeist aber nicht in absolutem Alkohol und Aether. — Besser ist von Braconnot und später von Schunk das Verhalten der Aloë gegen Salpetersäure studirt worden. Wird nämlich gute Aloë mit der achtfachen Menge Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht erhitzt, bis alle Reaction verschwunden ist, dann die Flüssigkeit eingedampft und der syrupsdicke Rückstand mit kaltem Wasser vermischt, so fällt unreines sog. künstliches Aloëbitter nieder, welches durch anhaltendes Waschen mit Wasser gereinigt wird. Es bildet dann ein hochgelbes braunrothes Pulver, schmeckt sehr bitter zusammenziehend, röthet Lackmus, verpufft beim Erhitzen und wird bei der Behandlung mit Alkalien in zwei Säuren zerlegt; vermischt man nämlich die gesättigte Lösung derselben in

Nekalilauge mit Chlorbarium, so entsteht ein braunrother Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit behält ihre dunkle Farbe; in beiden ist eine besondere Säure, in dem Niederschlag die Aloëresinsäure, welche nicht krystallisirbar und auf ihre elementare Zusammensetzung nicht untersucht sind. Wird die Aloë hingegen mit der 8- bis 12fachen Menge Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht erhitzt, so bilden sich zwei andere krystallinische Säuren, nämlich die Chrysamminsäure, welche nach der Formel $C_{15}HN_2O_{12} + HO$ zusammengesetzt ist, und die Chrysolerinsäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Kohlenstoffsäure hat, nämlich $C_{12}H_2N_3O_{13} + HO$, aber sich in ihren Salzen wesentlich von dieser unterscheidet.

Angelicinum.

Angelicin.

Allgemeines. Bucholz und Brandes stellten den unreinen Extraktivstoff der Wurzel von Angelica Archangelica durch Ausziehen derselben mit Alkohol und des eingedampften Auszuges mit Wasser dar, wobei sie nach dem Verdampfen eine braune, hygroskopische, süßlich bitter-schmeckende Masse erhielten, die sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löste; die wässrige Lösung wird durch Gallustinktur und Bleisalze, aber nicht durch Eisenoxydsalze gefällt. Buchner d. J. hat in der neuesten Zeit die Angelikawurzel einer genauen Untersuchung unterworfen und fand dabei, außer mehreren anderen Stoffen, eine eigenthümliche Säure, die Angelikasäure, welche flüchtig und im Anfang öllartig flüssig ist, aber bald ohne irgend eine andere Umänderung, in den krystallinischen Zustand übergeht, einem eigenthümlichen, der Baldriansäure und Essigsäure ähnlichen Geruch und einen sehr sauren und brennenden Geschmack hat und mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser lösliche Salze bildet, deren Lösungen in Eisenoxydsalzen einen fleischfarbenen Niederschlag und in Silber- und Quecksilbersalzen nach einiger Zeit Reduction bewirken, und außer dieser einen Bitterstoff, der auf die Weise dargestellt werden soll, daß man den wässrigen Auszug des geistigen Extractes der Angelikawurzel bis zur Syrupconsistenz verdampft, dann längere Zeit an einem kühlen, trockenen Orte der Ruhe überläßt, damit der Zucker ankrystallisire, hierauf in Wasser löst, die Lösung mit Bleiesig füllt, wodurch Aepfelsäure und eisengründer Gerbstoff abgeschieden wird, die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, das Filtrat eindampft, den Rückstand mit starkem Alkohol auszieht und den Alkohol verdunstet, wo der Bitterstoff als eine amorphe, gelbliche und durchscheinende, stark und anhaltend bitter und zugleich auch süßlich schmeckende, hygroskopische, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösliche Masse zurückbleibt; die wässrige Lösung wird durch Ammoniak und kohlensaures nicht Natron verändert und von Gerbesäure und Quecksilberchlorid nur schwach getrübt und niedergeschlagen.

Antiarinum.

Antiarin, Anthiarin.

Allgemeines. Das Antiarin ist der giftige Bestandtheil des javanischen Pfeilgiftes, des Upas Anthiar, welches das Gummi-

harz von *Antiaris toxicaria* sein soll und schon früher von Pelletier und Caventou untersucht wurde; Mulder unterwarf es einer neuen Zerlegung und fand darin neben 16,14 Th. Pflanzeneiweiß, 12,34 Th. Gummi, 20,93 Th. Harz, 7,02 Th. Myricin, 6,30 Th. Zucker und 33,70 Th. Extraktivstoff auch 3,56 Th. eines stickstofffreien Körpers, den er mit obigem Namen bezeichnete und auf die Weise isolirte, daß er das Anthiar mit Alkohol erschöpfte, die hellen geistigen Auszüge verdampfte, den Rückstand in Wasser aufnahm, den wässerigen Auszug bis zur Consistenz eines Syrups verdunstete und diesen der Abkühlung überließ, wobei das Antiarin in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden; es ist luftbeständig, schwerer als Wasser, geruchlos, löst sich in 251 Th. kaltem und 27,4 Th. kochendem Wasser, in 70 Th. Alkohol, in 2792 Th. Aether bei 22,5° und in verdünnten Säuren; die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch basisch. Das Antiarin ist im wasserfreien Zustand nach der Formel $C_{14}H_{10}O_5$ zusammengesetzt und enthält 13,44% oder 2 Misch.-Gew. Krystallwasser, schmilzt bei +220,6° zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt, wird bei +230,5° braun, ist nicht flüchtig und gibt saure Dämpfe aus und scheint sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Aezammoniakflüssigkeit und Kalilauge zu lösen. Das Antiarin bewirkt in allen Fällen, selbst auf die Wunde eines Thieres gebracht, mit vorangehendem Erbrechen, Convulsionen und Diarrhöen, den Tod und seine Wirkung wird durch die Beimischung löslicher Substanzen, wie Zucker u. s. w., beschleunigt.

Apium.

Apiin.

Allgemeines. Das Apiin ist in der neuesten Zeit von Hr. Braconnot in dem Kraut vom *Apium Petroselinum* aufgefunden und auf die Weise dargestellt worden, daß man dasselbe in hinreichender Menge mit Wasser kocht und die siedende Flüssigkeit colirt; nach dem Erkalten gerinnt sie zu einer Gallerte, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen wird und dann farblos, ohne Geschmack und neutral ist, beim Aussetzen an der Luft ohne Veränderung eintrocknet, dann im gepulverten Zustand eine gelblich weiße Farbe hat, beim Rösten schmilzt, sich ausbläht und schwarz wird, in höherer Temperatur mit vieler Flamme verbrennt, sich nicht in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser und Alkohol zu einer beim Erkalten wieder gallertartiger Flüssigkeit löst, in der wässerigen Lösung durch schwefelsaures Eisenoxydul intensiv blutroth gefärbt, sonst aber von den übrigen Reagentien nicht merklich verändert wird, mit Alkalien gelbliche Lösungen bildet, die beim Zusatz von Säuren gallertartig erstarren, beim Kochen mit Kalilauge nicht wesentlich verändert wird, mit Säuren gekocht aber in eine eigenthümliche Modification verändert zu werden scheint, durch Salpetersäure hauptsächlich in Kohlenstickstoffsäure verwandelt und durch Chlor eigenthümlich verändert wird und in Beziehung auf seine chemische Natur zwischen Gummi und den Harzen zu stehen scheint. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in noch nicht ermittelten Verhältnissen.

Arthanitium.

Cyclaminum, Arthanitin, Cyclamin. Pharm. univ.

Allgemeines. Das Arthanitin wurde von Saladin in dem sog. Schweinsbrod, der Wurzel von *Cyclamen europaeum*, aufgefunden und soll auch nach demselben Chemiker in der Wurzel von *Primula veris* enthalten sein, was aber Hünefeld nicht bestätigen konnte; Buchner und Herberger ermittelten mehrere Eigenschaften. Nach Saladin zieht man die Knollen mit Wasser aus, verdampft die filtrirten Auszüge, behandelt den Rückstand mit Alkohol, destillirt diesen wieder ab und überläßt den Rückstand der freiwilligen Verdunstung, wo dann das Arthanitin auskrystallisirt. Nach Buchner und Herberger zieht man die frischen Knollen mit Weingeist aus, überläßt den Auszug der freiwilligen Verdunstung, behandelt den Rückstand zur Ausziehung von Fett mit Aether, hierauf mit kaltem Wasser und löst ihn endlich in kochendem Wasser, dampft die wässerige Lösung ein, zieht den Rückstand mit starkem Alkohol aus, verdampft die weingeistige Lösung in sehr gelinder Wärme und reinigt die sich ausscheidenden Krystalle durch Lösen in Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle. Das Arthanitin krystallisirt in weißen Körnern oder zarten weißen Nadeln, ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geruchlos und von äußerst scharfem, kratzenden und brennenden Geschmack; es löst sich in 500 Theilen Wasser, gar nicht in Aether, leicht in Alkohol und etwas in verdünnter Essigsäure, obgleich im Allgemeinen die Säuren seine Löslichkeit in Alkohol vermindern; die weingeistige Lösung wird durch Wasser, Aether und Gallustinctur, aber nicht durch Ammoniak gefällt, obgleich die übrigen Alkalien seine Löslichkeit vermindern. Es ist sehr leicht zersehbare, denn schon bei der Kochhize des Wassers verliert es seine Schärfe und leichte Löslichkeit in Alkohol und in schwacher Hize zerfällt es sich, ohne im geringsten flüchtig zu sein; durch concentrirte Salpetersäure wird es in Dralsäure verwandelt und von concentrirter Schwefelsäure unter violett-rother Färbung zerstört. Es verdient die Aufmerksamkeit der Aerzte, da es nach Versuchen an Thieren brechenenerregend und stark purgirend wirkt.

Asparaginum.

Asparamidum; Asparagin, Asparamid.

Allgemeines. Das Asparagin wurde im Jahr 1805 von Baunquin und Robiquet in den Spargelkeimen entdeckt; später fand es Lesterey in den Süßholzwurzeln, das daraus erhaltene Asparagin wurde jedoch von Caventou als eine eigenthümliche Substanz betrachtet und Agédoil genannt. Spätere Versuche von Henry und Plissou zeigten jedoch nicht allein, daß sowohl das Agédoil, als auch der in der Althäanwurzel von Link aufgefundenene Schleim und das von Bacon in derselben aufgefundenene angebliche Alkaloid, das Alsin, nichts anders als Asparagin

seien, sondern auch daß das Asparagin eine leicht zersehbare Substanz sei und in eine eigenthümliche Säure, die Asparaginsäure, und Ammoniak zerfalle, ohne dabei etwas Anderes aufzunehmen oder irgend einen Theil seiner Bestandtheile zu verlieren, woraus sich die noch zweifelhafte Frage erhoben hat, ob das Asparagin in den Pflanzen als solches vorkomme oder durch die bei seiner Gewinnung in Anwendung kommenden Agentien gebildet werde. Das Asparagin wurde auch später in den Wurzeln von *Symphytum officinale* und *Paris quadrifolia* und in den Knollen von *Solanum tuberosum* aufgefunden und scheint überhaupt oder in seinen Elementen ein in dem Pflanzenreich verbreiteter Körper zu sein, und gehört demnach eigentlich in eine spätere Abtheilung.

Man erhält das Asparagin auf die Weise, daß man den ausgepressten, filtrirten und zur Saftdicke verdunsteten Spargelsaft längere Zeit der Ruhe überläßt, wobei es auskrystallisirt. Die Angabe *Wittstod's* und *Regimbeau's*, daß zur Gewinnung des Asparagins aus den Spargelkeimen oder aus der Althäawurzel eine vorläufige Gährung derselben nöthig sei, konnte *Pelouze* jedoch nicht bestätigen und *Löwig* konnte auf diese Weise gar kein Asparagin erhalten. Aus der Althäawurzel erhält man nach *Boutron* und *Pelouze* das Asparagin sehr einfach auf die Weise, daß man die feingehackte Wurzel mit Wasser macerirt und den hellen, klaren Auszug im Wasserbad bis zur Consistenz eines dünnen Syrupes eindampft, den man 3 bis 4 Tage an einem kühlen Orte der Ruhe überläßt, wobei das Asparagin auskrystallisirt, oder man macerirt die zerschnittene Wurzel bei gewöhnlicher Temperatur mit dünner Kalkmilch, seigt die Flüssigkeit klar ab, fällt sie durch kohlensaures Ammoniak und verdampft das Filtrat zur Syrupconsistenz. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Asparagin muß jedoch durch Abspülen mit Wasser und Umkrystallisiren weiter gereinigt werden.

Das reine Asparagin krystallisirt in wasserhellen, durchsichtigen, geraden rhombischen oder kurzen sechsseitigen Prismen von 1,519 spec. Gewicht, ist mäßig hart, leicht zerreiblich, hat keinen Geruch, knirscht zwischen den Zähnen und hat einen kühlend saden, schwach eckelerregenden, ungesalzener schwacher Fleischbrühe ähnlichen Geschmack, verliert in gelinder Hitze 11,9% Krystallwasser, und wird undurchsichtig; es löst sich in 58 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser und auch in wasserhaltigem Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen; die wässerige Lösung, welche nach *Regimbeau* sauer reagiren soll, wird durch kein Metallsalz gefällt, aber beim Erhitzen für sich unter hohem Druck, oder beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien (in letzterem Fall unter Entwicklung von Ammoniak, welcher im ersteren Fall durch die Säure gebunden wird) in Asparaginsäure, Asparamsäure oder Aspartsäure verwandelt, welche im reinen Zustande zarte, weiße, glimmerartige, perlmutterglänzende Blättchen bildet, sauer reagirt, geruchlos und von schwach säuerlichem Geschmack ist, sich in 128 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser und auch in wasserhaltigem Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol oder Aether löst, mit den Dryden meist in Wasser lösliche Salze bildet, durch mäßige concentrirte Salpetersäure selbst in der Siedhitze nicht verändert wird und beim anhaltenden Kochen mit starker Salzsäure in Ammoniak und eine neue, in Wasser sehr lösliche, aber noch nicht weiter untersuchte Säure zerfällt, das Asparagin und die Asparaginsäure ist von

Boutron und Pelouze und später von Liebig untersucht worden und beide unterscheiden sich dadurch von einander, daß letztere ein Aequivalent Ammoniak weniger enthält, als der krystallisirte Asparagin. Henry und Boutron betrachten letzteres im wasserfreien Zustand als eine Verbindung von Amid mit einem hypothetischen Asparaginoxid, welches durch Aufnahme von einem Aequiv. Wasser in Asparaginsäure und Ammoniak verwandelt werde. Nach Liebig ist das bei $+100^{\circ}\text{C}$. getrocknete Asparagin nach der Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ zusammengesetzt und enthält im krystallisirten Zustand 2 Aequiv. Wasser; die Asparaginsäure hat im Silberfz die Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6$, im krystallisirten Zustand $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6 + 2\text{HO}$ und giebt, wenn ihr die Elemente von Ammoniak ($=\text{H}_3\text{N}$) zugerechnet wird, wieder die Formel für Asparagin. Man kennt bis jetzt noch nicht die medicinischen Wirkungen des Asparagins, es verdient jedoch in dieser Beziehung näher geprüft zu werden.

Bryonium.

Bryonin, Zaurrübenbitter.

Allgemeines. Der Bitterstoff der Zaurrübe, der Wurzel von *Bryonia alba* und *divica* war schon Bauquelin bekannt, Brandes und Firnhaber stellen ihn später durch Fällen des frischen aufgekochten Saftes der Wurzel mit Bleiessig, Zersetzen des wasservertheilten Niederschlages durch Schwefelwasserstoff, Abdampfen des Filtrates, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Verdunsten der geistigen Lösung, Dulong aber durch Verdampfen des verdünnten, durch Absetzen, Aufkochen und Filtriren geklärten Saftes, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Abdestilliren des Weingeistes, Auflösen in Wasser und Verdunsten dar, in welchen beiden Fällen man eine gelbbraune, nicht krystallisirbare, völlig neutrale Masse erhält, welche einen anfangs süßlichen, dann stechenden und äußerst bitteren Geschmack hat und sich leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löst; die wässrige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd, basisch essigsaures Bleioxyd salpetersaures Quecksilberoxydul weiß, Gallustinktur grau weiß und durch Goldchlorid gelb, aber nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd, Brechweinstein, Zinn-, Kupfer- und Eisensalze niedergeschlagen. Es wird nicht von Chlor und Alkalien verändert, ist nicht flüchtig, liefert aber in der Hitze stickstoffhaltige Produkte, wird von concentrirter Schwefelsäure erst mit blauer, später mit grüner Farbe und von Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst, bei Erhitzung aber zersetzt und färbt Salzsäure braun. — Schwertfeger unterscheidet in der neuesten Zeit zweierlei Bitterstoffe der Zaurrübenwurzel, nämlich einen amorphen, rothbraunen, sehr bitter-schmeckenden, in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslichen, aus seiner wässrigen Lösung nicht durch Sublimat, Zinn- und Gallustinktur fällbaren und einen in perlmutterglänzenden, grauweißen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirenden, bitter und scharfschmeckenden, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren löslichen, in Aether unlöslichen, aus den sauren Lösungen durch Ammoniak fällbaren, in der Hitze Ammoniak entwickelnden Bitterstoff. Das Brandes'sche und Dulong'sche Bryonin soll drastisch purgirend und selbst giftig wirken.

Cetrarinum.

Cetrarin, Isländisches Flechten- oder Moosbitter.

Allgemeines. Schon zu Anfang unseres Jahrhunderts war der eigenthümliche Bitterstoff des isländischen Mooses (*Cetraria islandica* Ach. und *Strita pulmonacea* Wipp.) von Berzelius im unreinen Zustand dargestellt worden. Später suchten Rigatelli und vor und nach diesem Herberger denselben rein darzustellen, was am Besten nach der von Legterer zuletzt bekannt gemachten Methode gelingt. Man erschöpft nämlich die Flechte durch wiederholtes Behandeln mit kochendem absolutem Alkohol und destillirt aus den Tinkturen den größten Theil des Weingeistes ab, wo sich dann nach dem Erkalten das Cetrarin körnig abscheidet; es wird zwischen vielfach zusammengelegtem Saugpapier stark ausgepresst, mit wenig kaltem Wasser, Weingeist von 0,83 spec. Gewicht oder Aether ausgewaschen, was am Besten in einem kleinen Verdrängungsapparat geschieht, und hierauf in der 200fachen Menge kochendem absolutem Alkohol aufgelöst; nach der Abkühlung der Lösung scheidet sich der größte Theil des Cetrarins ab und der Rest kann aus den Mutterlaugen und Waschlösungen durch künstliche Abkühlung ausgeschieden werden. — Nach Rigatelli wird das Moos erst mit 6 Theilen kochendem Weingeist von 0,90 spec. Gewicht und dann der gepresste Rückstand mit 2 Theilen kaltem Wasser ausgezogen, der geistige und wässrige Auszug vermischt und so lange zu der Mischung verdünnte Schwefelsäure gesetzt, als noch Cetrarin niedergeschlagen wird, welches dann durch Auflösen in Weingeist und Vermischen der Lösung mit Schwefelsäure und kochendem Wasser reinigt; es enthält aber nach Herberger dann noch Gyps und ein pflanzensaures Salz. — Auch die alkalische Lauge, welche man bei der Entziehung des Bitterstoffes aus dem isländischen Moos behufs seiner Verwendung als Nahrungsmittel (s. Bd. I. S. 580) erhält, kann man auf Cetrarin benutzen, indem man sie mit Schwefelsäure sättigt und das ausgeschiedene Cetrarin auf die angegebene Weise reinigt. — Das reine Cetrarin stellt ein feines, weißes, aus nicht krystallinischen Körnern bestehendes, stark abfärbendes Pulver dar, welches bei starker Pressung auch kleine, etwas seidenglänzende Klümpchen bildet, sich zart anfühlt und luftbeständig, schwerer als Wasser und neutral ist; es hat keinen Geruch, aber einen reinen, intensiv bitteren Geschmack, löst sich in etwa-gefähr 7000 Theilen kaltem und 500 Theilen kochendem Wasser, in 350 Theilen kaltem und 60 Theilen kochendem absolutem Alkohol, in 200 Theilen kaltem und 120 Theilen heißem Aether, wenig in Essigäther, Schwefelalkohol, Terpenhinöl, Steinöl und Kreosot, gar nicht in fetten Oelen; die Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben und schäumen stark beim Schütteln; die concentrirte wässrige und weingeistige Lösung werden durch Mineralsäuren, aber nicht durch Pflanzensäuren, gallertartig gefällt. In kohlen-sauren und reinen Alkalien löst sich das Cetrarin leicht, aus den verdünnten Lösungen wird aber durch wenig überschüssige Essig-säure eine Verbindung von Cetrarin mit Alkali gallertartig niedergeschlagen; sonst werden sie auch noch, so wie die reine wässrige Lösung, von Gold-chlorid schwarz, von Platinchlorid nach einiger Zeit bleifarbig, von Kupferchlorid hellgrün, von Eisen-Chlorid und Chlorür mit rother Farbung der Flüssigkeit, von Blei und Silber-salzen weiß (Legterer Nieder-schlag wird am Licht roth) und von salpetersaurem Kobaltoryd rothbraun

niedergeschlagen, aber nicht durch Gallussäure, Gerbsäure, Quecksilberoxydsalze (wahrscheinlich nur die rein wässrige Lösung) und die geistige Lösung der Alkalien niedergeschlagen. Der Cetrarin schmilzt nicht in der Hitze, zerfällt sich bei + 200 vollständig ohne Bildung ammoniakalischer Produkte und mit Zurücklassung von Kohle und verändert sich auch bald in seinen alkalischen Lösungen, indem diese im concentrirten Zustand sich zuerst gelb und zuletzt braun färben und Säuren dann braune Flocken niederschlagen; durch concentrirte Schwefelsäure — ähnlich auch durch Phosphorsäure — wird es erst gelb und dann braun gefärbt und zuletzt eine rothbraune Lösung gebildet, aus der Wasser braune, in Alkalien lösliche Flocken niederschlägt; durch Salpetersäure wird es in Oxalsäure und ein gelbes, in Alkohol schwerlösliches Harz verwandelt und in salzsaurem Gas schmilzt der Cetrarin beim Erwärmen zu einer aufgeblähten und schwarzen Masse, während sich zugleich eine orangerothe ölige Flüssigkeit und ein rothes Sublimat bilden. Die merkwürdigste Veränderung erleidet das Cetrarin durch flüssige Salzsäure; wird es nämlich mit concentrirter Salzsäure übergossen, so wird nur wenig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, aber der ungelöste Theil intensiv blau gefärbt und beim Kochen fällt auch das aufgelöste mit blauer Farbe nieder; es wird nach dem Abspülen und Trocknen hellbraun, schmeckt bitter, löst sich etwas in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, wird aber durch Wasser wieder blau niedergeschlagen, auch von Salpetersäure mit carminrother Farbe aufgelöst, aber selbst bei Verdünnung mit Wasser bald weiter zerfällt, und giebt in einer chloridhaltigen Zinnchlorurlösung aufgelöst mit einem Alkali eine blaue lactartige Verbindung. Das Cetrarinblau wird schon beim längeren Kochen mit Wasser und selbst in seiner schwefelsauren Lösung bald zerfällt. — Man wendet das Cetrarin in Italien gegen Fieber an, weshalb es auch dort *Salino antifebrile* genannt wird; er braucht dann nicht absolut rein zu sein, wenigstens kann ein geringer Rückhalt an Gyps seine Wirkungen nicht stören.

Columbinum.

Columbium, Columbin, Columbit. Pharm. univ.

Allgemeines. Bereits Planche hatte aus der Columbowurzel einen unreinen Bitterstoff abgeschieden, als Buchner denselben in reinerer Form darstellen lehrte; vollkommen rein wurde er jedoch erst im Jahr 1830 von Wittstock dargestellt und beschrieben und von Z. Liebig elementarisch zerlegt. Man erhält das Columbin nach Wittstock am reinsten auf die Weise, daß man die Columbowurzel mit der 2-3fachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,835 spec. Gewicht auszieht, die filtrirte Tinktur bis zu $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ abdestillirt, das aus dem Rückstand nach einigen Tagen abgeschiedene unreine Columbin mit Wasser abspült, wieder in Alkohol löst, die Lösung durch thierische Kohle entfärbt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei das Columbin in farblos durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen oder in zarten weißen Nadeln austrystallisirt. Aus den Mutterlaugen kann noch mehr Columbin erhalten werden, wenn man sie mit Glaspulver vermenget zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Aether auszieht, die ätherische Lösung verdampft und den Rückstand mit concentrirter Essigsäure auszieht.

In geringerer Menge und minder rein erhält man das Columbin durch unmittelbare Ausziehung der Columbowurzel mit Aether und Verdunsten des Auszuges. — Das reine krystallisirte Columbin ist luftbeständig, neutral und in kaltem Wasser, Weingeist und Aether nur wenig und in 30 bis 40 Theilen heißem Weingeist löslich, auch etwas in ätherischen Oelen und ziemlich leicht in alkalischen Flüssigkeiten, woraus es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird; die Lösungen schmecken wie das feste Columbin sehr bitter und werden weder von Metallsalzen noch von Gallustinktur gefällt. Das Columbin schmilzt in gelinder Hitze, ist aber nicht flüchtig und giebt bei der trocknen Destillation ammoniakfreie Produkte; in Essigsäure ist es sehr leicht löslich, krystallisirt aber beim Verdunsten säurefrei wieder aus; von concentrirter Salzsäure wird es nur unbedeutend angegriffen, von Salpetersäure aber ohne Zersetzung gelöst und von concentrirter Schwefelsäure erst mit orangegelber und dann dunkelrother Farbe gelöst; die salpetersaure Lösung läßt beim Vermischen mit Wasser unverändertes Columbin und die schwefelsaure rostbraune Flocken fallen. Das Columbin besitzt die concentrirten Wirkungen der Columbowurzel und verdient daher die Aufmerksamkeit der Aerzte; in größeren Gaben wirkt es nachtheilig. Es besteht nach Liebig aus 66,36 Kohlenstoff, 6,17 Wasserstoff und 27,47 Sauerstoff, wodurch sich die Formel $C_{13}H_7O_4$ berechnen läßt.

Convallarinum.

Convallarin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Walz im Jahr 1843 in der Wurzel von *Convallaria multiflora* aufgefunden; die Wurzel wird mit Alkohol von 0,854 spec. Gew. erschöpft, der geistige Auszug abdestillirt, der syrupartige Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, die filtrirte Flüssigkeit mit 5 bis 6 Theilen Wasser vermischt, die Mischung mit thierischer Kohle gekocht, abfiltrirt, die Kohle mit warmem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat mit Wasser verdünnt und der Abkühlung überlassen, wobei sich feine seidenglänzende Krystalle von ekelhaft fragendem und bitterem Geschmack abscheiden; die Lösung wird nur durch Gallustinktur gefällt.

Corninum.

Cornin, Cornin. Pharm. univ.

Allgemeines. In der Wurzelrinde von *Cornus florida* wollte Carpenter ein Alkaloid gefunden haben, welches aber sowohl Coxburn und Geiger nicht in dieser Pflanze, als auch Trommsdorff nicht in *Cornus mascula* auffinden konnten. Coxburn erhielt bei seiner Untersuchung durch Ausziehen mit Aether, Behandeln des in Alkohol gelösten Extractes mit Kalk, Filtriren und Verdunsten eine bittere, neutrale, in Nadeln krystallisirbare und in Aether lösliche Substanz und durch Erschöpfung mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Behandeln des Auszuges mit thierischer Kohle, Verdampfen des Filtrates und wiederholter Behandlung mit thierischer Kohle u. s. w. eine andere, ebenfalls in Nadeln krystallisirende, aber geschmacklose, nicht in Aether, aber in Alkohol lösliche Substanz. Geiger zog durch Alkohol ebenfalls eine krystallisirbare Substanz aus, die aber zu den Harzen zu gehören scheint und einen

anderen bitteren Stoff, indem er die Wurzelrinde mit kaltem Wasser im Verdrängungsapparat erschöpfte, den hellen Auszug eindampfte, das Extract mit Aetherweingeist behandelte, die Lösung verdunstete, den Rückstand in Wasser aufnahm, die filtrirte Lösung mit thierischer Kohle behandelte, das Filtrat abermals verdampfte, den Rückstand mit Aetherweingeist auszog, die filtrirte Lösung mit Bleiorxydhydrat schüttelte, das Filtrat der Destillation unterwarf und den nur wenig gefärbten Rückstand der Ruhe überließ, wo er sich nach 2 Tagen in eine, aus sternförmig gruppirten, etwas glänzenden, krystallinischen Blättchen bestehende Masse verwandelt hatte, welche sehr bitter schmeckte, sich leicht in Alkohol und Wasser, aber schwierig in Aether löste, in der Hitze sich zersetzte und mit Kali kein Ammoniak entwickelte; die wässerige Lösung reagirte sauer und wurde unter allen Metallsalzen und anderen damit geprüften Reagentien nur von Bleiessig und salpetersaurem Silber weiß gefällt.

Cosseinum.

Cossein, Kwosein.

Allgemeines. Von St. Martin im Jahr 1843 aus der Flor. Kwoeso, einem von Abbadie aus Abyssinien mitgebrachtem Wurmmittel durch 14tägige Digestion mit Alkohol von 36° und nachherige Deplacirung mit Wasser ausgezogen und durch Abdestillation des Alkohols, Vermischen des Rückstandes mit dem wässerigen Auszug, Verdampfen bis zur Extractconsistenz, Auflösen in kaltem Wasser, Waschen des Ungelösten mit Aetherweingeist, Lösen in kochendem Alkohol von 36°, Filtriren und Verdunsten und Krystallisiren abgetrennt; die Krystalle werden zwischen Fliesspapier ausgepreßt und nöthigen Falles durch Behandeln mit Alkohol und thierischer Kohle gereinigt. Das reine Cossein bildet weisse, seidenartige Nadeln, hat einen syyptischen Geschmack, löst sich in Alkohol und Aether, auch ohne Zersetzung in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, schmilzt in der Hitze und zersetzt sich endlich unter Entwicklung alkalischer, übelriechender Dämpfe.

Cubebinum.

Cubebin.

Allgemeines. Diese Substanz wurde zuerst vor einigen Jahren von Soubeiran und Capitaine aus den Cubeben rein dargestellt, während der früher von Monheim und Cassola unter diesem Namen aufgeführte Stoff noch ein unreiner Körper war; spätere Chemiker haben ihn auch elementarisch zerlegt und stickstofffrei gefunden. Man erhält das Cubebin nach denselben, wenn man das bei der Bereitung des ätherischen Cubebenöles zurückbleibende Mark mit Alkohol auszieht, die geistige Lösung mit Aegkali fällt, den Niederschlag mit Wasser wäscht und ihn mehrere Male aus Alkohol krystallisiren läßt. Das Cubebin bildet kleine, gruppenförmig vereinigte Nadeln, ist neutral und löst sich wenig in Wasser, bei 12° in 76 Theilen absolutem und 143 Theilen Alkohol von 82% und in 25 Theilen Aether, auch in Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen; die heiß bereitete Auflösung in Alkohol geseht beim Erkalten zu einer Masse; mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth. Es besteht aus 67,90 Th. Kohlenstoff, 5,64 Th. Wasserstoff und 26,45 Th. Sauerstoff, wonach sich die Formel $C_{33}H_{27}O_{10}$ berechnen läßt.

Cusparinum.

Augusturinum, Galipeinum. Cusparin, Galipein, Angusturin. Pharm. univ.

Allgemeines. Das Cusparin wurde von Brandes in der ächten Augustarinde aufgefunden und als ein Alkaloid betrachtet; Saladin, welcher dasselbe rein darstellte, zeigte jedoch, daß es kein Alkaloid sei. Man erhält dasselbe nach Legterem, daß man die Rinde mit der 3fachen Gewichtsmenge kaltem absolutem Alkohol auszieht, den Auszug bei einer Temperatur von -9°C . an einem luftigen Orte der Selbstverdunstung überläßt, die gebildeten mit einer extraktartigen Masse gemengten Krystalle stark auspreßt, mit Wasser und Aether abwäscht, in Alkohol von 0,833 spec. Gewicht auflöst, die Lösung mit Bleiorxydhydrat schüttelt, filtrirt und das Filtrat in niedriger Temperatur verdampft. Das Cusparin krystallisirt in Nadeln und unregelmäßigen Tetraëdern, welche schon bei sehr gelinder Wärme zerfließen und dabei 23% Wasser verlieren; es löst sich schwierig in Wasser, aber schon in 3 Theilen Alkohol, gar nicht in Aether und ätherischen Oelen, aber leicht und ohne Veränderung in Alkalien und auch in Salzsäure und Essigsäure; die wässerige und weingeistige Lösung ist neutral und wird durch Gallustinktur weiß gefällt, die erstere aber von saurem salpetersaurem Quecksilberoxyd nur geröthet und von essigsaurem Blei und von Eisen- und Zinnsalzen gar nicht verändert. Das Cusparin wird unter Zersetzung durch Chlor gelb, durch Brom und Jod braun, durch rauchende Salpetersäure grünlich und durch Schwefelsäure braunroth und wird schon bei $+130^{\circ}$ zersetzt. Es wirkt tonisch und fieberwidrig und verdient von den Aerzten geprüft zu werden.

Daphnitum.

Daphnit (nicht mit Daphnium oder Daphnin zu verwechseln), Seidelbastbitter.

Allgemeines. Der Bitterstoff der Daphne Alpina wurde zwar von Bauquelin entdeckt, aber erst von L. G. Smelin und Vär genauer untersucht und auch in der Rinde von Daphne Mezereum aufgefunden; man erhält ihn auf die Weise, daß man die Seidelbastrinde mit Alkohol erschöpft, den Auszug eindampft, den Rückstand in Wasser aufnimmt, die Lösung durch Bleiesig fällen, den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit eindampft, den Rückstand in Weingeist löst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überläßt. Das Daphnit krystallisirt hierbei in farblos durchsichtigen, büschelförmig gruppirten, dünnen Prismen, hat einen mäßig bitteren, etwas herben Geschmack, löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Weingeist und Aether, wird unter Vernichtung der Krystallisationsfähigkeit, die jedoch durch Säuren wieder hergestellt wird, von Alkalien gelb gefärbt und von Salpetersäure in Dralsäure verwandelt, schmilzt in der Wärme und zersetzt sich ohne Verflüchtigung; die wässerige Lösung wird durch essigsaures Blei und andere Metallsalze nicht gefällt.

Elaterinum.

Momordicinum; Elaterin, Momordicin, Eselskürbisbitter.

Allgemeines. Aus dem Elaterium (s. Bd. I. S. 497) stellte bereits Braconnot durch Ausziehen mit Alkohol, Fällen mit Bleizucker und

Verdampfen der vom überschüssigen Blei getrennten Flüssigkeit einen bitteren Extraktivstoff dar, der jedoch unrein war und wenig von dem wirksamen Princip des Clateriums zu enthalten scheint; Paris hielt später die durch Ausziehung mit Aether erhaltene weiche, grüne, harzige Masse und das aus dem eingedampften weingeistigen Auszug durch Aether ausziehbare Harz für das wirksame Princip des Clateriums, während später Duncan und Morrier durch Versuche darthaten, daß ein krystallisirbarer Stoff, den auch Hennel schon dargestellt hatte, der wirkende Stoff sei, womit auch die neuesten Angaben von Bird stimmen. Man erhält diesen Stoff, das Claterin, nach Morrier auf die Weise, daß man das Claterium durch Digestion mit Alkohol erschöpft, den Auszug bis zur Delconsistenz verdunstet und mit sehr viel kochendem Wasser vermischt, wobei das Claterin als ein weißes Pulver niedersinkt, das durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Vermischen mit vielem Wasser gereinigt wird. Bird zieht das Claterium mit kochendem Wasser aus, dampft die grüne Lösung ein, zieht aus dem Rückstand das Chlorophyll mit verdünnter Kalilauge und reinigt das zurückbleibende weiße Claterin durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Zwenger, welcher das Claterin auch elementarisch untersuchte und stickstofffrei fand, zieht es mit kochendem absolutem Alkohol aus, verdampft die Lösung zur Hälfte, verdünnt mit Wasser, zieht aus dem Niederschlag den Farbstoff durch Aether und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, wo es dann farblose, glänzende, sechsseitige Nadeln bildet; es hat einen äußerst bitteren, etwas styptischen Geschmack und löst sich nicht in Wasser, schwierig in Aether, leicht in Alkohol; die Lösungen sind neutral und die weingeistige Lösung wird von den Lösungen der Metallsalze nur durch deren Wassergehalt gefällt; in concentrirter Salpetersäure löst sich das Claterin ohne Zersetzung und wird durch Wasser wieder daraus niedergeschlagen; verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht darauf, eben so wenig concentrirte Salzsäure, durch concentrirte Schwefelsäure wird es aber mit dunkelrother Farbe gelöst und Wasser scheidet aus der Flüssigkeit eine dunkelbraune Materie ab. Es schmilzt bei $+ 200^{\circ}$, wird schon zuvor gelb und bildet nach dem Schmelzen und Erkalten eine durchsichtige, gelblich gefärbte, unkrystallinische, rissige Masse, verliert aber dabei nichts am Gewicht; bei noch höherer Temperatur wird es zersetzt und entwickelt weiße, etwas stechend riechende Dämpfe, die angezündet mit ruhender Flamme verbrennen. Es wirkt schon bei Gaben von $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Gran purgirend, aber ohne Kolik zu verursachen, und häufig auch Brechen erregend, in größeren Gaben auch giftig und muß daher mit großer Vorsicht angewendet werden; Bird giebt es in 60 Theilen Weingeist gelöst oder als Pulver mit Weinstein vermengt. — Das Claterin ist nach der Formel $C_{20} H_{14} O_3$ zusammengesetzt.

Landerer glaubte in dem Claterium einen alkalischen Stoff aufgefunden zu haben; er ließ den frisch ausgepressten Gelsäurbißsaft durch mehrtägiges Stehen an der Luft sich klären, dampfte dann ein, zog den Rückstand mit Alkohol aus, dunstete die Lösung, die von Gallusinktur stark gefällt wurde, ein, zog den Rückstand mit Salzsäure aus, fällte die Auflösung durch Ammoniak, löste den Niederschlag in Weingeist und behandelte die Lösung mit thierischer Kohle, wo er beim Verdampfen des Filtrates kleine, farblose, rhomboidische Krystalle erhielt, deren Lösung scharf und kratzend schmeckte.

Fraxininum.

Fraxinin, Eschenrindenbitter.

Allgemeines. Aus der Rinde von *Fraxinus excelsior* wollte Kessler ein Alkaloid auf die Weise dargestellt haben, daß er den wässerigen Auszug der Eschenrinde mit Bleiessig fällte, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreite und den Filtrat verdampfte, wobei seine sechsseitige, an der Luft unveränderliche Prismen krystallisiren, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen und deren wässerige Lösung sehr bitter schmeckt und, wahrscheinlich wegen eines Gehaltes an Schillerstoff, schillert. Buchner und Herberger thaten dar, daß das Fraxinin kein Alkaloid sei.

Gentianinum.

Gentianin, Enzianbitter. Pharm. univ.

Allgemeines. Der Bitterstoff der Wurzel von *Gentiana lutea* wurde zuerst von Braconnot in unreinem Zustand durch Fällung des weingeistigen Auszuges des wässerigen Enzianextraktes mit Bleizucker und Eindampfen der vom überschüssigen Blei befreiten Flüssigkeit dargestellt. Reiner wurde er im Jahr 1822 von Henry und fast gleichzeitig von Cavontou dargestellt, indem sie die Wurzel mit Aether auszogen, den Auszug der freiwilligen Verdunstung überließen, den mit Krystallen gemengten Rückstand mit Weingeist auszogen, die weingeistige Lösung abdestillirten, den Rückstand mit Magnesia und Wasser kochten, das Ganze mit Oxalsäure vermengt zur Trodne verdunsteten und die trodne Masse mit Aether auszogen, bei dessen Verdunsten gelbe, geruchlose, stark bitter schmeckende, in der Wärme zum Theil unzersezt flüchtige, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und auch in Alkalien und Säuren lösliche Nadeln krystallisirten. Trommsdorff d. J. wies aber nach, daß diese Krystalle hauptsächlich aus einem krystallisirbaren gelben, aber geschmacklosen Farbstoff bestehen, was auch Lecomte bestätigte und diesen Stoff *Gentisin* nannte, unter welchem Namen er auch weiter unten beschrieben werden soll. Von dem wirklichen Bitterstoff der Enzianwurzel sagt Lecomte nur so viel, daß er sich in der wässerigen Lösung des alkoholischen Extraktes befinde, konnte ihn aber nicht rein darstellen. Dulk versuchte dieses auf die Weise, daß er den wässerigen Auszug des geistigen Enzianextraktes der Gährung unterwarf, die gegohrne und filtrirte Flüssigkeit mit Bleiorxydhydrat digerirte oder mit Bleiessig und etwas Ammoniak fällte, den gelben Niederschlag schnell auswusch und auspresste, mit Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegte, das Filtrat verdunstete und den Rückstand nochmals in Alkohol löste, bei dessen Verdunstung er aber nur eine klare, braungelbe, zwar völlig auszutrocknende, aber selbst nach mehrmaliger Reinigung durch Binden an Bleiorxyd u. s. w. hygroskopische Masse erhielt, die stark bitter schmeckte, sich sehr leicht in Wasser, aber gar nicht in absolutem Alkohol löste und in der Hitze kein Ammoniak ausgab; die wässerige Lösung reagirte stark sauer.

Hesperidinum.

Hesperidin, Pomeranzenbitter.

Allgemeines. Der Bitterstoff des weißen Theiles der Pomeranzen- und Citronenschalen und des Fruchtknotens der Blüthen wurde im Jahr 1828 von Lebreton entdeckt und wird am Besten auf die Weise dar-

gestellt, daß man den schwammigen Theil der unreifen oder reifen Pomeranzen, von dem inneren Mark und der äußeren Haut befreit, mit lauwarmem reinem Wasser auszieht, den Auszug unter Aufkochen bis $\frac{3}{4}$ eindampft, das ausgeschiedene Eiweiß abfiltrirt, das Filtrat mit Kaltwasser sättigt, die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz verdunstet, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, die Lösung mit Wasser vermischt, den Weingeist abdestillirt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand in der 20fachen Menge destillirtem Essig oder Wasser löst und die Lösung 8 Tage der Ruhe überläßt, wobei das Hesperidin niederschlägt und dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Das Hesperidin krystallisirt in weißen, seidenglänzenden, büschelförmig oder in Warzen vereinigten Nadeln oder bildet ein weißes, allmählig krystallinisch werdendes Pulver, reagirt weder sauer noch basisch, ist geruchlos und von schwach bitterem Geschmack und löst sich kaum in kaltem und in 60 Theilen heißem Wasser, leicht in heißem Weingeist, nicht in Aether und Delen, aber in Essigsäure, aus welcher es beim Verdunsten säurefrei wieder auskrystallisirt, und leicht und ohne Zersetzung in Alkalien; die wässerige Lösung wird durch schwefelsaures Eisenoxyd rothbraun gefärbt, aber nicht durch Bleiessig gefällt; von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es erst gelb und dann roth und von Salzsäure grüngelb gefärbt. Das Hesperidin schmilzt wenig über 100° wie ein Harz und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen, beim Reiben elektrisch werdenden, aber nicht mehr krystallisirbaren Masse.

Eine von dem Hesperidin abweichende Substanz erhielt Wiedemann aus der weißen schwammigen Schale etwas größerer unreifer Pomeranzenfrüchte durch Behandlung mit Weingeist von 0,90 spec. Gewicht und Stehen der hellen Tinktur, wobei sich dieselbe abschied; er nannte es *Aurantin* und beschreibt es als farblose, durchsichtige, glasglänzende, süßlich, nicht bitter schmeckende Blättchen, welche sich in 40 Theilen kaltem und in 10 Theilen heißem Wasser lösen; es krystallisirt aus der heißen wässerigen Lösung beim Erkalten in vierseitigen Prismen; löst sich nicht in absolutem Alkohol, Aether und Delen, aber in den Alkalien, und entwickelt sogar aus dem kohlen-sauren Ammoniak die Kohlen-säure, wird in der wässerigen Lösung durch Bleiessig gefällt, schmilzt in der Wärme und in höherer Temperatur mit Zersetzung und wird von Salpetersäure gelb gefärbt.

Imperatorinum.

Imperatorin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1831 vom Apotheker Osann in Jena in der Wurzel vom *Imperatoria Ostrutium* entdeckt, von Wackenroder genauer untersucht und von Fr. Döbereiner elementarisch zerlegt und stickstofffrei gefunden. Man stellt das Imperatorin auf die Weise dar, daß man die gepulverte Wurzel mit ihrem 2 bis 3fachen Gewicht Aether extrahirt, den Auszug abdestillirt und den noch flüssigen Rückstand zur Krystallisation hinstellt, die Krystalle aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und später aus Weingeist reinigt. Man kann das Imperatorin auch vom anhängenden ätherischen Del durch gelindes Schmelzen und Wiederauflösen in Weingeist und das fette Del durch Behandlung mit kalter Kalilauge, Abwaschen mit kaltem Weingeist und Wiederauflösen in heißem Weingeist abscheiden. Das Imperatorin kry-

krystallirt in farblos durchsichtigen, glänzenden, geschoben vierseitigen Prismen, reagirt weder sauer noch basisch, ist geruchlos, hat einen brennend scharfen, pfefferartigen Geschmack und löst sich nicht in Wasser, aber schon in 13 Theilen Weingeist von 80% und noch leichter in Aether und Delen, auch ohne Zersetzung in Alkalien. Es schmilzt bei 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von 1,192 spec. Gew.; in höherer Temperatur wird es unter Entwicklung weißer, zum Niesen reizender Dämpfe zersetzt und verbrennt ohne Rückstand. Mit Jod giebt es in der Kälte eine rothbraune, in der Hitze sich zersetzende Verbindung; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rothbrauner Farbe gelöst, aber durch Wasser wieder weiß und unverändert (?) niedergeschlagen; von kalter concentrirter Salpetersäure wird es mit gelber Farbe aufgelöst, durch Wasser wird aber die Lösung orange gelb niedergeschlagen. Es ist nach der Formel $C_{24} H_{12} O_3$ zusammengesetzt.

Lactucinum.

Lactucin, Lattigbitter.

Allgemeines. Nach Buchner wird der wirkende Bestandtheil des Lactucariums (s. Bd. I. 410) auf die Weise erhalten, daß man dieses mit Wasser auszieht, den Auszug verdampft, den Rückstand in Alkohol aufnimmt, die saure Lösung mit überschüssigem Barytwasser vermischt, eindampft, den Rückstand mit Aether auszieht und die Lösung verdunstet, wobei man eine gelbe, nicht krystallinische, körnige Masse erhält, welche stark bitter schmeckt, sich wenig in Wasser, mehr in Aether und am leichtesten in Alkohol, weniger in verdünnten Säuren und noch weniger in Ammoniak löst, von Gallustinctur gefällt wird und sich in der Wärme ohne Schmelzung und mit Verbreitung eines balsamischen Geruches zersetzt. Walz stellte das Lactucin reiner dar, indem er das trockene feinzerriebene Lactucarium mit einem Gemische von 1 Theil concentrirtem Essig und 50 Theilen Weingeist auszog, den Auszug mit Wasser vermischte, dann mit Bleiessig fällte, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelte, das Filtrat in gelinder Wärme verdampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog, die Lösung verdunstete und das Zurückbleibende in Aether aufnahm, bei dessen freiwilligem Verdunsten das Lactucin in gelb gefärbten, dem bewaffneten Auge als verworrene Nadeln erscheinenden Krystallen, beim schnellen Verdampfen aber als ein gelbliches, körniges, zwischen den Fingern etwas klebendes Pulver sich abscheidet; es ist geruchlos, hat einen starken und anhaltend bitteren Geschmack, reagirt weder sauer noch basisch, und löst sich in 60 bis 80 Theilen kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger leicht in Aether und auch in Essigsäure; die wässrige Lösung hat den sehr bitteren, dem frischen Milchsaft ähnlichen Geschmack und wird durch kein Reagens gefällt; es schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Masse, liefert beim Zersetzen mit Alkalien ammoniakfreie Produkte und wird von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure nicht zersetzt, von Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht in ein braunes geschmackloses Harz verwandelt und von concentrirter Schwefelsäure braun gefärbt. Abergier beschreibt ein von ihm dargestelltes Lactucin als perlmutterglänzende borsäureähnliche Schüppchen, welche sich gar nicht in Aether lösen und fand außerdem einen anderen krystallisirbaren, leicht veränderlichen und durch Alkalien rosenroth werdenden Stoff.

Lilacinum.

Lilacin, Lilacbitter, Syringabitter. Pharm. univ.

Allgemeines. Von Braconnot, Vernays, Petroz und Robinet wurde schon früher aus den unreifen Kapseln und dünnen Zweigen des spanischen Flieders (*Syringa vulgaris*) ein Bitterstoff, aber im unreinen Zustand dargestellt, welcher als wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber und Wassersucht empfohlen wurde; Meillet hat ihn aber erst im Jahr 1842 rein dargestellt auf die Weise, daß er die zerstoßenen Blätter oder, noch besser, die an Lilacin reicheren grünen Samenkapseln von *Syringa vulgaris* zweimal mit Wasser auskochte, den Auszug zur Hälfte verdampfte, durch Fälln mit basisch essigsaurem Bleioxyd ein Harz entfernte, das Filtrat zur dünnen Syrupscosistenz verdampfte, den Rückstand mit einem Ueberschuß von calcinirter Magnesia zur Trockene verdunstete, den pulverisirten Rückstand einige Male mit Wasser von 30 bis 40° C. behandelte, wodurch essigsaure Magnesia und Mannit entfernt wird, den Rückstand mit Alkohol von 40° kochend auszog, die geistige Lösung mit thierischer Kohle entfärbte, das Filtrat zur Hälfte verdampfte und dann der freiwilligen Verdunstung überließ, wobei das Lilacin in langen, vierseitigen, zweiflächig zugespitzten Prismen, beim rascheren Verdunsten aber in kleinen, leichten Nadelbüschelchen krystallisirt; es schmeckt rein bitter, den Chininsalzen ähnlich, aber weniger intensiv und löst sich nicht in Wasser und den meisten Säuren, aber in Alkohol und Essigsäure, aus welcher es unverändert wieder auskrystallisirt.

Lininum.

Linin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1841 von Pagenstecher in *Linum catharticum* aufgefunden und ist nach dessen späteren Beobachtungen in dem verblühten Kraute in größter Menge enthalten. Man stellt das Linin auf die Weise dar, daß man das gepulverte Kraut mit absolutem Alkohol im Verdrängungsapparat auszieht, den Auszug abdestillirt, den Rückstand in Wasser aufnimmt, wobei das Linin mit Harz und Chlorophyll zurückbleibt, dann das Ungelöste zur Trockene verdunstet, den Rückstand mit concentrirter Essigsäure übergießt, worin sich das Linin nur löst, die helle Flüssigkeit abgießt, diese mit Wasser vermischt einige Tage der Ruhe überläßt, das sich abscheidende Linin auf einem Filter sammelt, trocknet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Weingeist von 25 bis 30% reinigt, was aber mit großem Verlust an Material verbunden ist. Später änderte Pagenstecher dieses Verfahren dahin ab, daß er die Lösung des Linins mit essigsaurem Blei und dann mit einem geringen Ueberschuß von Ammoniak vermischte und das Ganze ohne zu filtriren verdunstete, oder die weingeistige Lösung mit $\frac{1}{3}$ kohlensaurem Ammoniak und Wasser zu einem dünnen Brei anrührte und diesen oder jenen Rückstand mit Aether auszog, wobei sich das Linin löst. Dieses stellt ein weißes voluminöses Pulver dar oder ist bisweilen, wenn die essigsaure Lösung bei sehr niedriger Temperatur verdunstet wird, krystallinisch; es ist schwerer als Wasser, neutral, geruchlos und von mehr scharfem, als bitterem, übrigens lang anhaltendem Geschmack und löst sich fast gar nicht in kaltem,

mehr in heißem Wasser, fast in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol und sehr leicht auch in Essigsäure, weniger in Aether und noch weniger in ätherischen Oelen; die heiß bereitete wässrige Lösung ist neutral, hat deutlich den eigenthümlichen Geschmack des Linins und wird beim Erkalten trübe und undurchsichtig, die weingeistige und die hellbraune essigsäure Lösung trüben sich beim Vermischen mit Wasser plötzlich und hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten einen durchsichtigen, harzähnlichen, leicht abspringenden Ueberzug, der an feuchter Luft, noch schneller aber beim Uebergießen mit Wasser undurchsichtig und weiß und wahrscheinlich ein Hydrat wird. Das Linin schmilzt bei $+112-118^{\circ}\text{C}$., zerlegt sich in höherer Temperatur, ohne ammoniakalische Produkte zu geben, löst sich nur wenig in Kalilauge, gar nicht in Ammoniak, nimmt in Ammoniakgas eine schön gelbe Farbe an, welche auch beim Uebergießen mit Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge auftritt und wird von Salpetersäure von 45°B . zuerst braunroth gefärbt und dann gelöst; beim Verdunsten hinterbleibt eine gefärbte krystallinische Masse, welche sauer reagirt, und deren Lösung von Kalisalz kaum verändert wird. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure im concentrirten Zustand lösen das Linin zu dunkelviolettrothen Flüssigkeiten auf, die sich an der Luft unter Abscheidung einer rothbraunen Materie verändern; von kalter concentrirter Salzsäure wird das Linin nicht angegriffen, in der Siedhitz aber etwas gelöst und der ungelöste Theil röthlich braun gefärbt; wird Linin mit der 3fachen Gewichtsmenge Chlorzink vermengt und in einem verschlossenen Gefäß 12 Stunden der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, so bildet sich eine röthliche Masse, die bei Berührung mit Wasser tief kirschroth wird.

Liriodendrinum.

Liriodendrin, Tulpenbaum bitter.

Allgemeines. Das eigenthümliche bittere Princip der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera wurde von Emmet aufgefunden, und auf die Weise dargestellt, daß er jene mit Alkohol erschöpfte, die Tinktur bis zu $\frac{1}{2}$ verdunstete, die sich ausscheidenden öligen Tropfen absonderte und nun die Flüssigkeit weiter verdampfte und mit Ammoniak vermischte, wodurch der Rest an Liriodendrin abgeschieden wird; die abgeschiedenen, beim Erkalten erstarrenden öligen Tropfen und den durch Ammoniak erzeugten Absatz behandelte er hierauf mit verdünnter Kalilauge, wodurch Harz und Farbstoff aufgenommen werden, löste dann den Rückstand bei $+30^{\circ}$ in Alkohol und vermischte die Lösung so lange mit lauwarmem Wasser, bis die olivengrüne Farbe sich in eine weiße milchige verwandelte; nach dem Erkalten scheidet sich das Liriodendrin krystallinisch aus, und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in farblos durchsichtigen, der Borsäure ähnlichen Schuppen oder in sternförmig gruppirten Nadeln, hat einen balsamischen und, besonders nach einiger Zeit, bitteren Geschmack, ist geruchlos und neutral und löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, und sehr leicht in Alkohol und Aether; es schmilzt bei $+83^{\circ}$, ist zum Theil flüchtig, zum Theil zerfällt es in ammoniakfreie Verkohlungsprodukte und wird durch längere Einwirkung der Alkalien zerlegt, von Chlor verharzt, von Salpetersäure selbst beim Verdunsten ohne Zerlegung gelöst, von concentrirter Schwefelsäure in ein braunes Harz und von Salzsäure in eine grünliche Materie verwandelt. —

Boucharlat konnte bei einer neueren Untersuchung der Tulpenbaumrinde das Pterodendrin nicht auffinden, erhielt jedoch einen Stoff, den er Piperin nennt, ohne seine Identität mit dem Piperin des Pfeffers näher darzuthun, und ein Pflanzenalkali.

Lupulinum.

Lupulin, Lupulit.

Allgemeines. Bereits von Yves wurde aus dem gelben Staub des Hopfens (s. Bd. 1. S. 497) ein in Wasser und Alkohol löslicher bitterer Extraktivstoff dargestellt, Payen, Chevallier und Pelletan stellten ihn aber erst reiner dar; man erhält ihn, wenn man den gelben Hopfenstaub mit Alkohol extrahirt, den Auszug mit etwas Wasser vermischt, von der Mischung den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harz absondert, das Filtrat mit Kalk sättigt, verdampft, den Rückstand mit Aether auszieht und den ungelösten Theil in Alkohol auslöst; beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt das Lupulin als eine weiße oder schwach gelbliche und undurchsichtige, im unreineren oder veränderten Zustand als eine röthlichgelbe und durchsichtige Masse; es ist neutral, geruchlos, von bitterem hopfenartigen Geschmack und löst sich in 5 Theilen kochendem Wasser, noch leichter in Alkohol und fast gar nicht in Aether; die wässrige Lösung ist neutral, wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien oder Metallsalze gefällt und bedeckt sich beim Verdampfen mit einer braunen Haut, welche an dem Rand des Gefäßes zu öligen Tropfen schmilzt, die beim Erkalten zu einer spröden, braunen Masse erstarren. In der Hitze wird das Lupulin unter anfänglicher Verbreitung des eigenthümlichen hopfenartigen Geruches zerstört, ohne daß sich ammoniakalische Produkte bilden.

Melampyrium.

Melampyrim.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Hünefeld in Melampyrum nemorosum aufgefunden und auf die Weise dargestellt, daß er das zu Anfang der Blüthezeit gesammelte Kraut mit Wasser auskochte und die helle Abkochung bis zur Honigconsistenz verdunstete, wo sich nach längerem Stehen das Melampyrim krystallinisch abscheidet; aus der Mutterlauge läßt sich durch Fällen mit Bleizucker, Kochen des Filtrates mit Bleiweiß, Abscheiden des Bleies aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas und Verdampfen noch mehr gewinnen; die sämmtliche Krystallmasse wird dann durch Behandeln ihrer Lösung mit thierischer Kohle gereinigt. Es krystallisirt in großen, farblosen wasserhellen Säulen, ist geruch- und fast geschmacklos und löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether; die wässrige Lösung ist neutral und wird nicht durch Blei- und andere Metallsalze gefällt; es wird in der Hitze ohne Bildung von Ammoniak zersezt.

Olivulum.

Olivil.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Pelletier in dem Delbaumharz (von *Olea europaea*), welches nach Landerer zu $\frac{1}{3}$ daraus

besteht, aufgefunden und elementarisch vom Ersteren, so wie auch in der neuesten Zeit von Sobrero, dessen Resultate aber sehr von den von Pelletier gefundenen abweichen, untersucht. Das Olivil wird aus dem Delbaumgummi durch wässerigen Alkohol ausgezogen, durch Verdunsten dieser Lösung abgeschieden und durch Behandlung mit Aether und nachheriges Lösen in Alkohol gereinigt; es stellt entweder weiße, plattgedrückte Nadeln oder ein weißes, glänzendes, stärkeartiges Pulver dar, ist geruchlos, hat einen bittersüßen, etwas gewürzhaften Geschmack und löst sich wenig in kaltem, aber in 32 Theilen heißem Wasser, leicht in kaltem und in allen Verhältnissen in kochendem Alkohol, gar nicht in Aether, aber leicht in concentrirter Essigsäure und in Alkalien; die heiß bereitete wässerige Lösung wird beim Erkalten milchig, ohne Olivil fallen zu lassen, und durch essigsaures Bleioxyd flockig, die essigsaure Lösung aber nicht durch Wasser gefärbt. Das Olivil schmilzt bei $+90^{\circ}$ und erstarrt beim Erkalten zu einer blasgelben harzartigen Masse; bei weiterer Erhitzung wird es ohne Bildung von Ammoniak zerlegt; von concentrirter Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe gelöst und beim Erhitzen in Oxalsäure und einen bitteren Stoff verwandelt und von concentrirter Schwefelsäure wird es augenblicklich verkohlt. — Sobrero zog das Olivil aus dem mit Aether erschöpften Delbaumharz mit siedendem Alkohol und reinigte die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch Abwaschen mit Alkohol und Umkrystallisiren, wobei er strahlig seidenglänzende Krystalle erhielt, die in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und Oelen löslich waren, und bei $+70^{\circ}$ schmolzen; das aus Alkohol krystallisirte oder amorphe Olivil ist wasserfrei, während das aus Wasser krystallisirte und zwischen Filterpapier gepreßte und getrocknete 2, das im Vacuo getrocknete aber nur 1 Misch. Gew. Wasser enthält, nach Sobrero nämlich ersteres = $C_{28} H_{18} O_{10}$, letzteres = $C_{28} H_{19} O_{11}$ und das mittlere = $C_{28} H_{20} O_{12}$ ist. Pelletier fand die Zusammensetzung annähernd = $C_{28} H_{20} O_{10}$.

Olivinum.

Olivin, Olivit, Delbaum bitter.

Allgemeines. Von Vanderer in den Blättern des Olivenbaums (*Olea europaea*) aufgefunden; es wird aus diesen durch säurehaltiges Wasser ausgezogen, durch Ammoniak aus der hellen Flüssigkeit niedergeschlagen und durch Lösen des gewaschenen Niederschlages in verdünnter Salzsäure, Behandeln der Flüssigkeit mit thierischer Kohle, Fällen des Filtrates durch Alkali, Lösen des Niederschlages in Alkohol und Verdunsten der Lösung zur Krystallisation gereinigt. Es bildet farblose Krystalle, hat einen bitteren Geschmack und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und verdünnten Säuren, ohne damit krystallisirbare Verbindungen zu geben; es schmilzt in der Hitze und bräunt sich unter Entwicklung aromatisch riechender Dämpfe. — Werden nach Vanderer die Delbaumblätter mit Weingeist ausgezogen, die Auszüge größtentheils verdampft, um Wachs und Chlorophyll abzuscheiden, dann bis zur Extractdicke verdunstet, das Extract aber mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, die Lösung durch thierische Kohle entfärbt, das Filtrat mit essigsaurem Blei gefällt und das vom Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoffgas befreite Filtrat verdunstet, so erhält man beim Abkühlen kleine, farblose, zerfließliche und sehr bitter schmeckende Nadeln, welche in der Hitze schmelzen und sich mit ähnlichem Geruch wie Salicin zerlegen.

Ononinum.

Ononin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1842 von Reinsch in der Rad. Ononidis spinosae aufgefunden; man erhält ihn auf folgende Weise: die Wurzel wird zu wiederholten Malen mit heißem Alkohol ausgezogen und die Lösung jedesmal noch möglichst heiß abfiltrirt, die dunkelblau schillernde Tinktur bis zur Consistenz eines dicken Syrupes abdestillirt und verdunstet und der Rückstand mit Wasser vermischt, wobei sich eine zähe unlösliche Masse abscheidet, welche mit Wasser abgewaschen und dann so lange mit Aether digerirt wird, bis sie in eine hellbraune, gleichmäßig vertheilte Masse übergegangen ist, welche nochmals mit Aether abgespült wird; man löst sie dann in Weingeist von 60%, wobei ein hellbraunes Pulver unlöslich bleibt, welches auf einem Filter gesammelt und getrocknet in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Weingeist von 75% in der Kälte behandelt wird, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt, welches wiederum in kochendem Alkohol gelöst, mit thierischer Kohle einige Zeit gekocht und dann filtrirt wird; das Filtrat setzt schon beim Erkalten feine Krystallnadeln ab, deren Menge sich bei theilweiser Abdestillation des Alkohols und während der Abkühlung so sehr vermehrt, daß der ganze Rückstand zu einem aus feinen farblosen Nadeln, dem bewaffneten Auge als vierseitige, wasserklare Prismen erscheinend, bestehenden Brei erstarrt. Das so erhaltene Ononin ist geruch- und anfangs geschmacklos, entwickelt aber später einen schwach süßlichen Geschmack und löst sich gar nicht in Wasser, wenig in Aether, mehr in kaltem und leicht in heißem Alkohol; die weingeistige Lösung wird durch Wasser stark getrübt, von einer weingeistigen Lösung des Bleizuckers weiß und pulverig niedergeschlagen, von der des essigsauren Kupfers und Eisenoxydes nicht verändert, von Jodtinktur erst nach 24 Stunden weiß niedergeschlagen und von Galluätintur nach einigen Stunden schwach getrübt. Das Ononin schmilzt leicht zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu Krystallnadeln erstarrt und verflüchtigt sich bei stärkerer Erhitzung zum Theil unzersezt und in feinen Nadeln oder als weißes Pulver sublimirend, zum Theil sich zerlegend und einen eigenthümlichen Geruch verbreitend; es brennt in offenen Gefäßen erhitzt, anfangs mit heller, später mit rauchender Flamme. Rauchende Schwefelsäure nimmt mit Ononin sogleich eine gelbliche Farbe an, die an der Luft nach wenigen Stunden schön hellroth und zuletzt dunkelkirchroth wird und beim Vermischen mit Wasser unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs ein braunrothes Pulver fallen läßt; in kalter Salpetersäure löst sich das Ononin ohne Zerlegung, in der Hitze bildet sich aber Drallsäure, eine bittere Substanz und eine eigenthümliche Säure; von concentrirter Salzsäure wird es nur beim anhaltenden Erhitzen verändert und nach und nach in ein krystallinisches violettes Pulver verwandelt; concentrirte Kalilauge wirkt selbst in der Siedhige nur lösend, kaum zerlegend.

Außer dem Ononin fand Reinsch in der Hauhechelwurzel noch einen anderen Stoff, den er Ononid nennt, und welcher durch wiederholtes Kochen der Wurzel mit Wasser ausgezogen wird; die klare Abkochung wird mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, so lange vermischt, als eine Trübung entsteht, das Ganze 10—12 Tage der Ruhe überlassen, die Flüssigkeit von dem Boden-

satz abgegossen, dieser in Alkohol aufgenommen, die Lösung mit kohlensaurem Kali gesättigt und das Filtrat in gelinder Wärme verdunstet, wo sich nach einiger Ruhe gallertartige, gelbbraune, durchsichtige Klümpchen abscheiden, welche neutral sind, einen anfangs stark bitteren, hintennach süßen, oft stundenlang anhaltenden Geschmack haben, die Speichelabsonderung stark befördern und sich in Wasser mit Abscheidung eines weißen körnigen Pulvers lösen; diese wässrige Lösung wird durch Schwefelsäure reichlich weiß, durch essigsaures Blei flockig weiß, von salpetersaurem Quecksilberoxydul schmutzig weiß, von salpetersaurem Silber graulich, von essigsaurem Kupferoxyd grünblau und von doppelt chromsaurem Kali gelblich weiß niedergeschlagen, aber nicht von Brechweinstein und Gallertinctur verändert und hinterläßt beim Verdampfen eine dunkelbraune, klare, spröde, zersprungene Masse, welche im Platinlöffel erhitzt schmilzt, saure Dämpfe ausstößt, sich sehr stark aufbläht, mit stark ruhender Flamme verbrennt und eine sehr voluminöse, schwer verbrennliche Kohle hinterläßt. *Reinsch* glaubt, daß dieser Stoff mit dem Glycyrrhizin ganz analog sei und sich von diesem nur durch seinen anfänglichen bitteren Geschmack unterscheide.

Ueber die indifferenten Stoffe des Opiums s. man den Anhang zu den Alkaloiden des Opiums.

Oreoselinum.

Dreoselin.

Allgemeines. Mit diesem Namen bezeichnen wir vor der Hand einen sehr merkwürdigen Bestandtheil der Wurzel von *Athamanta Oreoselinum*, welcher im Jahr 1841 von *Winkler* dargestellt wurde. Man erhält das Dreoselin auf die Weise, daß man die trockne Wurzel (nicht die frische, weil die Reinigung des Stoffes bei Anwendung dieser schwieriger wird) mit der 3fachen Gewichtsmenge Weingeist von 80% bei 50 bis 62°C. auszieht, den filtrirten Auszug im Wasserbad eindunstet, den extraktartigen Rückstand nach dem Erkalten mit der 6 bis 8fachen Gewichtsmenge Aether behandelt, den ätherischen Auszug mit thierischer Kohle möglichst zu entfärben sucht, das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überläßt, das hierbei zurückbleibende dicklich bläugelbe Del, welches nach und nach in eine krümig krystallinische Masse übergeht, in der 3- bis 4fachen Gewichtsmenge Weingeist von 80% auflöst, die Lösung in eine geräumige Flasche gießt und hier in einem ununterbrochenen, nicht zu starkem Strahl mit wenigstens der 60fachen Gewichtsmenge Wasser übergießt, zuletzt stark schüttelt und dann das Gemische der Ruhe überläßt, wo sich aus der weißen, milchähnlichen Flüssigkeit nach kürzerer oder längerer Zeit eine käsige krystallinische Masse abscheidet, welche auf ein Filter genommen, ausgewaschen, auf Papier ausgebreitet und bei + 10 bis 20°C. getrocknet wird. Das Dreoselin stellt eine dem Solanin ähnliche, locker zusammenhängende, matt seidenglänzende, weiße Masse dar, bildet aber auch mitunter, besonders wenn es aus seiner concentrirten Lösung in Weingeist von 40 bis 50% durch Wasser niedergeschlagen wird, ganz farblose, dem Caffein sehr ähnliche Krystalle; es hat einen eigenthümlichen, den ranzigen fetten Oelen ähnlichen, hintennach schwach fragenden Geschmack und löst sich nicht merklich in Wasser, aber reichlich in Alkohol und Aether; die weingeistige Lösung ist neutral und wird, wie die ätherische Lösung, durch Wasser gefällt. Es ist ein Hydrat und schmilzt noch

weit unter dem Schmelzpunkt des Waxes unter Wasserverlust zu einer farblosen, fast durchsichtigen, terpenhinartigen Masse, welche beim Erkalten nach und nach erstarrt und alsdann mattglänzend, undurchsichtig, krystallinisch, krystallisiertem Nephelsäurehydrat ähnlich wird; beim stärkeren Erhitzen bräunt sie sich, entwickelt dem stark erhitzten Nüßsamensöl ähnlich riechende Dämpfe, zerlegt sich nach und nach vollständig, entzündet sich bei Annäherung eines brennenden Körpers und verbrennt mit hellrother, ziemlich stark rußender Flamme und Hinterlassung von wenig, leicht verbrennlicher Kohle. Wird das Hydrat mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so bildet sich eine rasch hell werdende bräunlich gelbe Lösung, die schon nach einige Minuten graulich weiße Flocken fallen läßt und sehr stark nach Baldriansäure riecht; Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht scheidet bei Berührung mit Dreoselinin in gewöhnlicher Temperatur auf ihrer Oberfläche eine farblose Oelschicht ab, später trübt sich aber die Säure selbst und das Gemisch riecht ebenfalls aber schwächer, beim Erhitzen aber weit stärker nach Baldriansäure unter Abscheidung einer gelben, nach durch Salpetersäure oxydirtem thierischen Fett riechenden, in Wasser unlöslichen Verbindung; concentrirte Phosphorsäure mit Dreoselinin im Wasserbad erhitzt entwickelt nur während des Erhitzens einen ranzigen Geruch. Mit Jod bildet das Dreoselinin eine gelbbraune, bei längerer Einwirkung eine dunkelbraunrothe, klebrige, nach Jod und Baldriansäure riechende Verbindung, welche noch mehr Joddämpfe aufnehmen kann und dabei erst braungelb, später rothbraun und zuletzt dickflüssig und heinabe schwarz wird, in kurzer Zeit erstarrt und dann sehr stark nach Baldriansäure, aber wenig nach Jod riecht. Winkler nimmt an, daß in dem Dreoselininhydrat das Radikal der Baldriansäure in einer noch unbekanntenen Anordnung der Elemente enthalten sei.

Paridinum.

Paridin.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1841 von Walz in Paris quadrifolia aufgefunden und auf folgende Weise dargestellt; das getrocknete Kraut wird in der Realschen Presse oder in einem Verdrängungsapparat mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen, dann stark ausgepreßt und hierauf mit Alkohol von 0,85 spec. Gewicht so lange behandelt, als noch eine fragend schmeckende Tinktur erhalten wird; diese wird im Wasserbad zur Hälfte abdestillirt, der Rückstand mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Wasser vermischt längere Zeit mit thierischer Kohle digerirt und dann noch möglichst heiß filtrirt; beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das Paridin in kleinen, seidenglänzenden Krystallen aus, wodurch die ganze Flüssigkeit einen schönen Atlasglanz erhält; nach längerem Stehen werden sie auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, nochmals in einer geringen Menge Alkohol gelöst und durch freiwillige Verdunstung der Lösung gereinigt. Die Mutterlaugen geben nach nochmaliger Behandlung mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates noch mehr krystallinisches Paridin, die letzten Antheile sind aber gewöhnlich durch einen Rückhalt von Harz und Chlorophyll gefärbt, können jedoch durch Behandlung mit Aether von beiden Stoffen getrennt werden. Später änderte Walz dieses Verfahren dahin ab, daß er das weingeistige Extrakt des zuvor mit essigsäurehaltigem Wasser behandelten Krautes durch Aether von Chlorophyll und Weichharz befreite, den Rückstand in Alkohol von

0,920 spec. Gewicht aufnahm und diese Lösung mit thierischer Kohle behandelte: das Filtrat erstarrt gewöhnlich zu einer gallertartigen Masse, aus der sich das Parillin nur dadurch krystallinisch darstellen läßt, daß man das Ganze im Wasserbad so viel als möglich vom Weingeist befreit, und dann vollkommen eintrocknet, den Rückstand in 16 bis 20 Theilen Wasser löst und die Lösung der Abkühlung und Ruhe überläßt, wo sie nach einigen Stunden atlasglänzende Krystalle abscheidet. Das Parillin stellt nach dem Trocknen eine blendendweiße, krystallinische Masse oder breite Nadeln von Atlasglanz dar, ist anfangs geschmacklos, verursacht aber später ein starkes und langanhaltendes Kratzen und etwas Brennen ohne Spur von Bitterkeit, ist neutral und löst sich in 66 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser, in 50 Theilen Alkohol von 94% und 17 Theilen gewöhnlichem Alkohol und in Aether fast gar nicht; die wässrige Lösung ist gegen Pflanzenfarben und alle Reagentien indifferent, die weingeistige wird durch Wasser gefällt und beide schäumen stark beim Schütteln. Das Parillin färbt sich beim Uebergießen mit Schwefelsäure anfangs gelb und löst sich später mit schön blutrother Farbe, wird aber durch Wasser scheinbar unverändert wieder ausgefällt; beim längeren Kochen mit Schwefelsäure scheidet sich unter Entwicklung schwefeliger Säure Kohle ab. Salpetersäure von 1,54 spec. Gewicht löst es schnell zu einer gelben, durch Wasser nicht fällbaren Flüssigkeit auf, während dieselbe Säure von 1,225 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht und erst in der Hitze lösend und zersetzend wirkt; in Salzsäure von 1,164 spec. Gewicht und in Essigsäure löst es sich ohne Färbung, in Phosphorsäure mit rother Farbe und Alkalien wirken selbst in der Hitze nicht zerstörend darauf. — Das Parillin ist nach Peter sen nach der Formel $C_{15}H_{13}O_5$ zusammengesetzt und enthält 8,56% oder 2 Aequiv. Wasser im krystallisirten Zustand.

Peucedaninum.

Peucedanin.

Allgemeines. Diese Substanz wurde im Jahr 1832 von Schlatter in der Haarstrangwurzel (von Peucedanum officinale) aufgefunden und von Erdmann und Zöppriß elementarisch untersucht und stichstofffrei gefunden; man erhält sie leicht auf die Weise, daß man die Wurzel mit Alkohol von 80% auszieht, die helle Tinctur abdestillirt und den wässrigen Rückstand der Ruhe überläßt, wo sich nach einiger Zeit das Peucedanin feinkrystallinisch abscheidet, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder zweckmäßiger nach Erdmann aus Aether gereinigt wird. Das Peucedanin krystallisirt in weißen, glänzenden, durchsichtigen, lockeren, büschelförmig vereinigten Prismen, ist neutral, hat keinen Geruch und nur einen schwachen Geschmack und löst sich nicht in kaltem und heißem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol von 80% und leicht in Aether, auch in den fetten und ätherischen Oelen und in wässrigen Alkalien, aber nicht in verdünnten Säuren; die geistige Lösung wird durch Wasser gefällt und giebt zwar auch mit schwefelsaurem Kupferoryd und Bleiesig Niederschläge, die aber kein Peucedanin enthalten; die alkalischen Lösungen lassen auf Zusatz von Säuren unverändertes Peucedanin fallen. Das Peucedanin schmilzt bei $+60^{\circ}$ ohne

Gewichtsverlust und geht beim Erkalten zuerst in einen zähen Syrup, dann in einzelne undurchsichtige Kerne und endlich in eine wachsähnliche Masse über; in größerer Hitze zersetzt es sich, ist entzündlich und verbrennt mit Flamme; es verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor und Jod und wird von concentrirter Salpetersäure unter Gelbfärbung zersetzt, aber nicht von anderen Säuren angegriffen. Das Peucedanin ist nach der Formel C_8H_8O zusammengesetzt. Erdmann erhielt einmal beim Umkrystallisiren eines, wahrscheinlich aus alten Wurzeln dargestellten, Peucedanins aus Aether eine in ihren übrigen Eigenschaften mit dem Peucedanin übereinstimmende Substanz, die sich nicht in Aether löste und bei der Analyse $\frac{1}{2}$ Misch. Gew. Sauerstoff mehr enthielt.

Phillyrinum.

Phillyrin. Pharm. univ.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Carbonieri in der Rinde und in geringerer Menge auch in den Blättern von *Phillyrea media* und *latifolia* aufgefunden und auf die Weise abgetrennt, daß er die Rinde mit kochendem Wasser erschöpfte, den Auszug bis zur Hälfte einkochte, dann mit Eiweiß klärte, die filtrirte Flüssigkeit schwach mit Kalkmilch übersättigte, dann 20 bis 30 Tage in einem bedeckten Gefäße stehen ließ, den entstandenen Niederschlag auspreßte und getrocknet und gepulvert mit Alkohol auszog, den durch wiederholte Behandlung mit Alkohol erhaltenen Auszug durch thierische Kohle entfärbte, das Filtrat abdestillirte und den Rückstand mit Wasser versetzt in gelinder Wärme verdunstete, wobei das Phillyrin herauskrystallisirte und nöthigen Falles durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt wurde. Es krystallisirt in silberglänzenden Blättern oder Schuppen, ist geruch- und anfangs geschmacklos, entwickelt aber hintennach einen bitteren Geschmack, ist neutral und löst sich sehr wenig in kaltem, in 45 Theilen kochendem Wasser, leichter in Alkohol, wenig in Aether, gar nicht in ätherischen und fetten Oelen, und in verdünnten Säuren und Alkalien mehr als in reinem Wasser, welche es aber beim Verdunsten wieder rein auskrystallisiren lassen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Zersetzung mit rothbrauner Farbe gelöst und von concentrirter Salpetersäure, ohne Bildung von Oxalsäure, in ein gelbes Harz verwandelt. Es soll ein Fiebermittel sein.

Phloridzinum.

Phlorrhizinum; Phloridzin, Phlorrhizin. Pharm. univ.

Allgemeines. Das Phloridzin wurde von De Koninck in der frischen Wurzelrinde der Aepfelbäume und auch in der der Birnen-, Pflaumen- und Kirschenbäume aufgefunden und zuerst von ihm selbst, dann von Petersen, Erdmann und Marchand, Etas, Mulder und J. Liebig elementarisch zerlegt und viele seiner Eigenschaften ermittelt. Nach De Koninck erhält man es auf die Weise, daß man eine gesättigte Abkochung der Wurzelrinden der Abkühlung überläßt, wobei sich Phloridzin abscheidet, welches noch durch Behandlung seiner Lösung mit thierischer

Kohle gereinigt wird, in größerer Menge aber, wenn man die Wurzelrinde bei 50°C mit schwachem Alkohol auszieht, den Weingeist des Auszuges abdestillirt und den wässerigen Rückstand der Abkühlung überläßt. Boullier zieht die Wurzelrinde ebenfalls mit kochendem Wasser zweimal aus, bemerkt aber, daß aus der ersten Abkochung das Phloridzin sogleich reiner erhalten werde. Aber auch Staß empfiehlt das von Konink angegebene Verfahren, nämlich die Wurzelrinde mit schwachem Alkohol bei $+50$ bis 60° auszuziehen und das beim Verdunsten sich ausscheidende Phloridzin durch thierische Kohle zu reinigen, als das beste. Weigand erhielt bei der Behandlung der Wurzelrinden der drei übrigen Obstarten sowohl durch Ausziehung mit Wasser als auch mit Weingeist ein unreines Phloridzin, welches sich durch thierische Kohle nicht vollständig entfärben ließ, was aber nach Herberger leicht dann gelingt, wenn man es mit Weingeist und Bleiorydhydrat digerirt. — Das reine Phloridzin krystallisirt in farblosen (oder weißgelblichen), feinen, seidenartigen oder langen, platten Nadeln, zuweilen auch in Tafeln, ist von 1,4298 spec. Gewicht, hat keinen Geruch, aber einen bitteren, schwach zusammenziehenden Geschmack und löst sich in 1000 Theilen kaltem, in jedem Verhältniß in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und wenig in Aether; die wässerige Lösung ist nach Boullier bouteillengrün und neutral und wird von Eisenchlorid braunroth und von Chlorkalk gelb gefärbt, von schwefelsaurem Eisenoxyd bräunlich, von Bleiessig weiß und von Chlorwasser gelb gefällt und von anderen Metallsalzen, Leimlösung und Gallusauszug nicht verändert. Das Phloridzin ist im krystallisirten Zustand nach Staß = $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_{21}$ und merkwürdiger Umänderungen fähig; es enthält nämlich nach Staß 6 Misch. Gew. Krystallwasser, von welchen es bei $+106^{\circ}$, wobei es schmilzt, 4 Misch. Gew. verliert, aber an feuchter Luft wieder anzieht, und überhaupt unverändert ist; bis $+130^{\circ}$ erhitzt wird es wieder fest, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden; wird es höher erhitzt, so schmilzt es wieder bei $+160^{\circ}$ und das bei $+180^{\circ}$ geschmolzene und fest gewordene Phloridzin ist dann nur minder löslich und nicht mehr krystallisirbar, hat aber noch alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des bei 106° geschmolzenen; bei $+200^{\circ}$ kommt es ins Kochen, wird dunkelroth und zerlegt sich erst bei $+350^{\circ}$ vollständig. In der Verbindung mit Bleioryd sind 6 Misch. Gew. Wasser weniger enthalten, als in dem krystallisirten Phloridzin. In Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Drallsäure löst es sich in der Kälte unzerlegt auf, in der Wärme wird es aber durch dieselben, wie das Salicin, in Traubenzucker und eine eigenthümliche weiße, süßlich schmeckende, nicht in kaltem, etwas in heißem Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Holzgeist und concentrirter Essigsäure lösliche und daraus in glänzenden Körnern krystallisirende Substanz verwandelt, welche von Staß dem unter gleichen Umständen aus dem Salicin gebildet werdenden Salicetin analog Phloretin genannt, auch elementarisch untersucht und nach der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{O}_{10}$ zusammengesetzt gefunden worden ist. — Durch concentrirte Salpetersäure wird das Phloridzin unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoffoxyd in Drallsäure und eine neue, strohfarbene, nicht krystallisirbare, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist und Alkalien lösliche Säure verwandelt, welche Phloretinsäure benannt worden ist und sich auch bei Einwirkung der Salpetersäure auf Phloretin bildet; diese Säure ist

ist wahrscheinlich nach der Formel $C_{30}H_{12}NO_{15}$, oder $C_{22}H_9NO_{12}$ zusammengesetzt. Das Phloridzin absorbiert 10 bis 12% Ammoniakgas und bildet damit eine weiße Verbindung, welche an der Luft und durch Feuchtigkeit gelb, roth und endlich dunkelblau, beim Trocknen aber wieder purpurblau und kupferglänzend wird und sich mit dunkelblauer Farbe in Wasser, mit blutrother in concentrirter Säure löst; die Lösung entläßt beim Erhitzen Ammoniak und ein dunkelrother, harziger Stoff, welcher Phloridzein benannt worden und nach der Formel $C_{12}H_{29}N_2O_{26}$ zusammengesetzt ist, und mit Ammoniak die blaue Verbindung bildet, fällt nieder. Durch Chlor, Brom und Jod wird das Phloridzin unter Bildung von Wasserstoffsäuren in einen braunen, harzigen, nur in Alkohol löslichen Körper verwandelt.

Picrochinovinum.

Picrochinovin, Chinovabitter.

Allgemeines. Mit diesem Namen bezeichnen wir vor der Hand noch eine von Winkler in der China nova aufgefundenene Substanz, über deren wahre Natur in der neuesten Zeit Streit entstanden ist, indem sie ursprünglich von dem Entdecker als ein eigenthümlicher Bitterstoff, von Buchner d. S. aber als identisch mit dem Emilacin betrachtet wurde, womit auch die von diesem und von Petersen ermittelte Zusammensetzung stimmt. Winkler nahm hierauf seine Untersuchungen über diese Substanz wieder auf und erklärte sie, diesen zu Folge, für eine deutlich sich charakterisirende Säure, die er Chinovabittersäure nennt. Auch Schnerdmann, welcher sich ein Jahr später, 1843, mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigte, erkannte ihre saure Natur und es ist wahrscheinlich, daß sie mit der von Pelletier und Caventou entdeckten Chinovafäure, welche Winkler nur bei der Entdeckung seines angeblichen Bitterstoffes, später aber nicht wieder auffinden konnte, identisch ist. — Man erhält diese Substanz nach Winkler auf die Weise, daß man den in Wasser unlöslichen Theil des geistigen Extractes der China nova in Weingeist löst, die Lösung mit Feimlösung fällt und das Filtrat eindampft oder daß man das Pulver der Rinde mit Aether erschöpft, den Auszug verdunstet, den Rückstand in Alkohol aufnimmt, die Lösung mit thierischer Kohle behandelt, das Filtrat mit Ammoniak fällt und den Niederschlag mit Wasser auswäscht und trocknet. Nach Schnerdmann wird die China nova mit dünner Kalkmilch kochend ausgezogen, der filtrirte Auszug mit Salzsäure niedergeschlagen und der Niederschlag zu wiederholten Malen in Ammoniak aufgelöst, die Lösung mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat durch Salzsäure gefällt, dann aber zu wiederholten Malen in Weingeist gelöst und daraus durch Wasser abgeschieden, bis er vollkommen weiß ist. Diese Säure stellt nach dem Auswaschen und Trocknen eine gummiähnliche, beim Zerreiben ein blendend weißes Pulver gebende Masse dar, ist ohne Geruch, von intensiv bitterem Geschmack und löst sich fast gar nicht in Wasser, aber leicht bei gelindem Erwärmen in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen sie durch Wasser in weißen Flocken abgeschieden wird; sie löst sich auch, aber nur wenig in Salzsäure; Schnerdmann konnte jedoch beim Verdunsten der salzsauren oder geistigen

keine Krystallisation bemerken, wie Buchner angiebt, und erhielt auch beim Verdunsten der geistigen oder ätherischen Lösung im luftleeren Raum nur eine weiße, zersprungene Masse, die selbst dem bewaffneten Auge nicht die geringste Spur von Krystallisation zeigte. Sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, mit den Metalloryden unlösliche Salze. Die Chinovasäure hat nach Schnedermann im gebundenen Zustand die Zusammensetzung $C_{28}H_{29}O_9$ und enthält im freien Zustand 1 Misch. Gew. Wasser.

Picrolicheninum.

Picrolichenin, Flechtenbitter.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde im Jahr 1851 von Alms in der *Variolaria amara* aufgefunden und auf die Weise abgetrennt, daß er die Flechte mit Alkohol auskochte, den Auszug bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirte, den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überließ und das ausgeschiedene Picrolichenin durch Waschen mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Alkali und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigte. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, flachen und stumpfen vierseitigen Doppelpyramiden mit rhombischer Basis, ist von 1,176 spec. Gewicht, luftbeständig und geruchlos, hat aber einen intensiv bitteren Geschmack und löst sich nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Schwefelalkohol und ätherischen Oelen und beim Erwärmen auch in fetten Oelen; die heiße wässrige Lösung läßt aber beim Erkalten keine Krystalle fallen und die weingeistige reagirt sauer und wird durch Wasser gefällt. Das Picrolichenin schmilzt etwas über $+100^\circ$ und erstarrt wieder beim Erkalten, in höherer Temperatur zerlegt es sich ohne Bildung ammoniakalischer Producte und verbrennt an der Luft erhitzt mit heller, rufsender, am Rande violetter Flamme; in concentrirter Schwefelsäure und Essigsäure löst es sich ohne Färbung und wird daraus durch Wasser in weißen Flocken gefällt; Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure wirken nicht darauf, selbst letztere nicht beim Erhitzen; von Chlorwasser wird es gelb gefärbt, aber nicht gelöst, von den feuerbeständigen Alkalien aber anfangs mit weinrother, später mit braunrother Farbe gelöst und Säuren schlagen aus diesen Lösungen eine rothbraune, noch bitter schmeckende Substanz nieder. Durch Ammoniakflüchtigkeit wird das Picrolichenin bei Luftabschluß erst harzartig klebrig und löst sich dann zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die bald röthlich und dann safrangelb wird und nach einiger Zeit setzen sich gelbe, stark glänzende, büschelförmig gruppirte, platte Nadeln ab, welche geschmacklos sind, sich leicht in Alkohol und ägenden Alkalien lösen, bei $+40^\circ$ zu einer intensiv kirschrothen, stark klebenden, harzähnlichen Masse schmelzen und Ammoniak entwickeln. Das Picrolichenin soll nach Alms fieberwidrige Eigenschaften besitzen.

Picrotoxinum.

Cocculium, Cocculinum, Menispermium, Acidum picrotoxicum; Picrotorin, Cocculin, Menispermium, Koffelkörnerbitter, Picrotorinsäure. Pharm. univ.

Allgemeines. Bereits bei den zu den Alkaloiden wirklich gehörenden Menispermis haben wir das Geschichtliche dieses Stoffes angeführt. In Beziehung auf seine Darstellung ist noch Folgendes anzugeben. Nach Boullay, dem Entdecker des Picrotorins, wird es auf die Weise gewonnen, daß man den eingedampften wässerigen Auszug der entschälten Koffelskörner mit Weingeist von 0,827 spec. Gewicht aufnimmt, die filtrirte und durch weiteres Stehen geklärte Flüssigkeit abdestillirt, den Rückstand mit Wasser und Magnesia zur Trockne verdunstet, ihn hierauf mit Alkohol auskocht, die Lösung durch thierische Kohle entfärbt, das Filtrat zur Krystallisation verdunstet und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Ein einfacheres Verfahren ist von Pelletier und Couerbe angegeben worden, nach dem man die ungeschälten und zerstampften Koffelskörner durch kochenden Alkohol ausziehen, den eingedampften Auszug in kochendem Wasser aufnehmen und aus dem heißen Filtrat durch Zusatz von etwas Säure und Abkühlung den Picrotorin auskrystallisiren lassen soll. Nach Wittstoc soll man die entschälten und zerstampften Koffelskörner erst durch Auspressen vom fetten Del befreien, dann die zerstoßenen Kuchen dreimal mit Alkohol von 0,835 spec. Gewicht ausziehen, den Weingeist aus dem Auszug abdestilliren, den Rückstand in Wasser aufnehmen, das sich noch abscheidende Del entfernen und das Filtrat zur Krystallisation verdunsten. Merck zieht die entschälten Koffelskörner mit Weingeist aus, destillirt diesen aus der Tinktur ab, trennt das unter einer Oelschicht krystallisirte Picrotorin von dem Del, preßt jenes noch zwischen Filtrpapier stark aus, löst es in Weingeist, filtrirt die Lösung durch thierische Kohle und verdampft das Filtrat in gelinder Wärme. — Das Picrotorin bildet weiße, durchsichtige, vierseitige Säulen oder sternförmig gruppirte Nadeln, ist luftbeständig, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, geruchlos, von unerträglich bitterem Geschmack und ist in 150 Theilen kaltem, in 25 Th. heißem Wasser, in 3 Th. kochendem Alkohol von 0,80 spec. Gewicht und auch in Aether, aber nicht in fetten und flüchtigen Oelen löslich, wird auch leicht von Säuren aufgenommen, ohne damit salzartige Verbindungen zu bilden, löst sich leicht in Alkalien, gibt mit Bleioryd eine lösliche, aber schon durch Kohlensäure zerlegt werdende Verbindung, wird von Salpetersäure in Drallsäure verwandelt, bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine safrangelbe, nach und nach rothgelb werdende Lösung, ist nach Pelletier und Couerbe = $C_{12}H_8O_3$, nach Dyperrmann = $C_{10}H_8O_3$ zusammengesetzt und ist giftig, indem es innerlich genommen Nausch, Schwindel, Convulsionen und selbst den Tod bewirkt.

Mit dem Namen Unterpicrotorinsäure bezeichnen, aber sehr unpassend, Pelletier und Couerbe eine Substanz, welche zurückbleibt, wenn man das weingeistige Extrakt der Koffelskörner hinter einander mit kochendem Wasser, sehr verdünnter Säure und Aether behandelt; durch Auflösen in Alkohol und Abwaschen des eingedampften Rückstandes mit Aether soll sie gereinigt werden und eine ganz dunkelbraune, nicht krystallisirbare, harzige, in Aether unlösliche, in Alkohol und Alkalien lösliche und aus den letzteren durch Säuren als ein braunes Pulver gefällt werdende Masse darstellen, deren Beschreibung und Elementaranalyse, die von den beiden Chemikern angestellt worden ist, aber gar keinen weiteren Werth hat.

Plumbaginum.

Plumbagin.

Allgemeines. Wurde von Dulong d'Asfort im Jahr 1828 in der Wurzel von *Plumbago europaea* aufgefunden und aus dem mit Aether erhaltenen, eingedampften Auszug der Wurzel durch kochendes Wasser ausgezogen; das beim Erkalten der Lösung sich abscheidende Plumbagin wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder ätherhaltigem Weingeist gereinigt. Es bildet kleine, oft büschelförmig vereinigte, orangegelbe Nadeln oder Prismen, schlägt sich aus der heißen wässerigen Lösung in Flocken nieder, ist geruchlos, hat einen anfangs süßlich reizenden, hintennach brennend scharfen Geschmack, ist neutral und löst sich kaum in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Plumbagin schmilzt leicht in der Wärme und ist zum Theil in gelben Nadeln flüchtig, wird zum Theil aber und ohne Ammoniakbildung zersezt. Von Alkalien und alkalischen Erden wird die wässerige Lösung des Plumbagins firschröth, von Säuren aber wieder gelb gefärbt; in Ammoniak löst es sich mit rother Farbe; durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird es mit gelber Farbe gelöst und aus den Lösungen schlägt Wasser unverändertes Plumbagin in gelben Flocken nieder. Die wässerige Lösung des Plumbagins wird durch Bleisüßig carmoisinroth gefärbt und die überstehende Flüssigkeit schön roth gefärbt, durch Kupfervitriol röthlich, und durch verdünntes Eisenchlorid schmutzig roth gefärbt und durch Brechweinstein, Bleizucker, salpetersaures Quecksilberorydul und Gallustinctur nicht verändert.

Polychromium.

Enallochromium, Bicolorinum, Aesculinum; Schillerstoff, Polychrom, Enallochrom, Bicolorin, Aesculin (vielleicht auch das oben beschriebene Frarinin).

Allgemeines. Durch Löseke wurde zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß der heiß bereitete Auszug des Griesholzes (*Lignum nephriticum*), welcher bei durchgehendem Lichte gelb erscheint, die Eigenschaft besitze, im reflectirten Lichte blau zu schimmern, welche Eigenschaft durch Säuren verschwinde, durch Säuren aber wieder zum Vorschein komme. Dieselbe Beobachtung machte später Frischmann an der Abkochung des Brasilienholzes, der Eschenrinde und Korkastanienrinde und Nolde an der des Sandelholzes und des Quassiaholzes, Remler suchte aber zuerst, die diese Eigenschaft bedingende Substanz zu isoliren, was ihm aber nur unvollkommen durch Verdunsten der wässerigen Abkochung der Korkastanienrinde, Verdünnung des Rückstandes mit Wasser und Auswaschen des Niederschlages gelang. Später beschäftigten sich Raab, Martius, St. George, Minor, Dahlström und Kalkbrunner mit der Ermittlung einer vortheilhaften Darstellungsmethode und der Eigenschaften des Schillerstoffes, die genauesten Erfahrungen hierüber haben wir aber Trommsdorff zu verdanken. Nach diesem digerirt man 1 Theil Korkastanienrinde mit 6 Theilen 80procentigem Weingeist bei gelinder Wärme und zuletzt bis zum Sieden gesteigerter Temperatur, filtrirt kochend heiß und behandelt den Rückstand nochmals auf die angegebene Weise mit 3 Th.

Alkohol, preßt dann die Rinde aus und entfernt aus dem Auszug $\frac{7}{10}$ des Weingeistes durch Destillation, worauf man den wässerigen Rückstand mehrere Wochen lang in einer offenen Schale der Ruhe überläßt, den sich in dieser Zeit abgeschiedenen unreinen Schillerstoff mit kaltem Wasser abwäscht und ihn zu wiederholten Malen in der geringsten Menge kochendem Aetherweingeist löst und die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle jedesmal zwischen Fließpapier auspreßt, bis sie vollkommen weiß sind und ohne Aschenrückstand verbrennen. Aus der Mutterlauge wird der Rest an Schillerstoff dadurch gewonnen, daß man sie mit Leimlösung fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit heißem Alkohol auszieht, die Lösung verdunstet und den sich abscheidenden Schillerstoff weiter reinigt. — *Jonas*, welcher die Rinde der Kofkastanien im März vor dem Ausbrechen der Knospen am reichsten an Schillerstoff fand, zieht die Rinde mit heißem Wasser aus, verdampft den Auszug, nimmt das Extrakt in 75procentigem Alkohol auf, destillirt den Weingeist aus dem Filtrat ab, löst den Rückstand in der sechsfachen Gewichtsmenge Ammoniak, übersättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, bis das Schillern verschwindet, setzt dann wieder so viel Ammoniak hinzu, daß das Schillern zum Vorschein kommt, entfernt den beim Erwärmen sich vermehrenden Niederschlag, behandelt dann die Flüssigkeit noch ein- oder zweimal auf dieselbe Weise, verdampft $\frac{1}{2}$ der Lösung, fällt den Gerbstoff durch Leimlösung und filtrirt schnell; die von dem sich hierbei abscheidenden Schillerstoff getrennte Mutterlauge giebt beim Ausziehen mit ammoniakhaltigem Aether noch mehr Schillerstoff. Dieser stellt entweder ein lockeres, weißes, am Papier haftendes Pulver oder beim langsamen Erkalten der geistigen Lösung zusammengehäufte microscopische Nadeln oder (nach *Jonas* bei jahrelangem Stehen der geistigen Lösung) deutliche rhombische Krystalle dar, ist neutral, reagirt aber in seinen Lösungen sauer, ist geruchlos, hat einen bitteren Geschmack und löst sich in 600 Theilen kaltem und in 13 Theilen kochendem Wasser, in 24 Theilen kochendem Alkohol und sehr wenig in wasserfreiem Aether; die kochend bereitete wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer lockeren krystallinischen Masse, die weingeistige läßt ein weißes Pulver fallen; die verdünnte wässrige Lösung erscheint bei durchfallendem Licht farblos, bei reflectirtem aber blau und zeigt diese Eigenschaft noch in einer Lösung von 1 Theil Schillerstoff in $1\frac{1}{2}$ Millionen Th. Wasser, besonders in Brunnenwasser; durch Säuren verschwindet diese Schillerung, Alkalien bringen sie aber stärker wieder hervor unter Gelbfärbung der Lösung; auch die weingeistige und ätherische Lösung schillert, jedoch schwächer, mehr bei Verdünnung mit Wasser; Chlor vernichtet ebenfalls das Schillern unter rother und dunkelgelber Färbung der Lösung, die bei Zusatz von Kalk- oder Baritwasser noch dunkler, aber auch wieder schillernd wird. Der Schillerstoff schmilzt in der Wärme und wird zerlegt; er besteht nach *Trommsdorff* aus 52,45 Kohlenstoff, 4,88 Wasserstoff und 42,67 Sauerstoff, was der Formel $C_{16} H_9 O_{10}$ entspricht.

Populinum.

Populin. Pharm. univ.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde vom *Braconnot* in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* neben Salicin aufgefunden.

den und auf die Weise abgetrieben, daß er die Rinde dieses Baumes mit Wasser erschöpfte, den Auszug eindampfte, den Rückstand in Alkohol aufnahm, die geistige Lösung mit Magnesia behandelte, die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit eindampfte, den Rückstand in Wasser aufnahm, die Lösung mit Bleiessig fällte, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit vom überschüssigen Blei befreite und das Filtrat der Krystallisation überließ, wobei sich Salicin abscheidet, die saure Mutterlage aber mit kohlensaurem Kali sättigte, das niedergeschlagene Populin auspresste und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigte. In reichlicherer Menge erhält man es aus den Blättern, wenn man deren helle Abkochung mit Bleiessig in der Wärme fällt, dann heiß filtrirt und das Filtrat erkalten läßt, wobei das Populin auskrystallisirt und durch Lösen in Wasser, Behandeln der Lösung mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates zur Krystallisation gereinigt wird. — Es bildet blendend weiße, sehr zarte, seidenartige Nadeln, hat einen reizend süßlichen, dem Süßholz ähnlichen Geschmack und löst sich in 2000 Theilen kaltem und 70 Theilen kochendem Wasser, weit leichter in kochendem Alkohol und auch in Säuren, aus welchen es durch Wasser niedergeschlagen wird; seine wässrige Lösung wird nicht von Chlor, Jod und Brom verändert und nicht von Metallsalzen und Gallustinctur gefällt, verhält sich also in dieser Beziehung wie das Salicin und wird auch wie dieses durch Schwefelsäure roth gefärbt. Es schmilzt in der Hitze, verliert dabei nach de Konink nahe 5, 5% Krystallwasser, und ist in höherer Temperatur unter Verbreitung eines aromatischen Geruches verbrennlich. Das Populin soll fieberwidrige Wirkungen haben und verdient die Berücksichtigung der Aerzte.

Primulinum.

Primulin.

Allgemeines. Wurde von Hünefeldt in der Wurzel von *Primula veris* aufgefunden und auf die Weise isolirt, daß er dieselbe mit Wasser auszog, den eingedampften Auszug mit Alkohol von 90% erschöpfte, die geistige Lösung langsam verdunstete, die Ausscheidung körnig-krystallinischer Theile durch Zusatz von etwas Aether beförderte, diesen krystallinischen Absatz zwischen Filtrirpapier auspresste, dann in Alkohol löste, die heiße Lösung mit Bleiessig fällte, und die vom Niederschlag abfiltrirte und vom Bleiüberschuß befreite Flüssigkeit zur Krystallisation beförderte, wobei das Primulin in fast undurchsichtigen, farb-, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und Weingeist leicht, in absolutem Alkohol und Aether nicht löslicher Nadeln auskrystallisirt, deren wässrige Lösung durch kein Metallsalz gefällt wird und die sich in der Hitze unter Schmelzung, aber ohne Bildung von Ammoniak zersetzen. Wird die von dem auskrystallisirten Primulin befreite Mutterlauge weiter eingedampft, so erhält man nach Hünefeldt einen scharf und seifenartig riechenden, kratzend schmeckenden, mit Wasser schäumenden Stoff, welcher dem Senegin ähnlich ist und sich von diesem nur dadurch unterscheidet, daß die Lösung dieses Stoffes, welcher von dem Entdecker Primelkrastoff benannt worden ist, durch Gallustinctur gefällt wird.

Quassinum.

Quassitum; Quassiin, Quassit, Quassiabitter, Pharm
univ.

Allgemeines. Der Bitterstoff des Quassiaholzes ist im unreinen Zustand schon lange bekannt und wurde von Pfaff wegen seiner Indifferenz gegen Leimlösung und die Metallsalze schwach reagirender bitterer Extraktivstoff im Gegensatz zu dem durch die genannten Reagentien fällbaren und deshalb stark reagirender bitterer Extraktivstoff bezeichneten Casparin genannt. Die Bemühungen Keller's, in dem Quassiasalz ein Alkaloid aufzufinden, sind ohne Erfolg angestellt worden, oder vielmehr die erhaltenen Resultate gewähren keine Entscheidung. Fast rein stellte Winkler das Quassiabitter auf die Weise dar, daß er das gepulverte Holz mit 80procentigem Alkohol auszog, den Auszug eindampfte und den Rückstand so lange mit kleinen Mengen absolutem Alkohol behandelte, bis dieser nichts Bitteres mehr aufnahm, dann die filtrirten Lösungen im Wasserbad verdunstete, den Rückstand in Wasser aufnahm, die wässerige Lösung mit thierischer Kohle behandelte und das Filtrat zur Krystallisation verdunstete, wobei er fast farblose, mattglänzende Säulen erhielt, welche sich in Wasser und noch leichter in Weingeist, aber fast gar nicht in Aether lösten und in ihrer wässerigen Lösung durch Gerbstoff und Quecksilberchlorid gefällt wurden; sie färbten Sulfoinapisin gelb, weshalb sie Winkler für ein Alkaloid hielt. Der reine Bitterstoff ist aber erst durch Wiggers genau bekannt und auch elementarisch untersucht worden; dieser extrahirt das Quassiaholz durch kochendes Wasser, verdampft die Abkochung bis auf $\frac{1}{4}$ des in Arbeit genommenen Holzes, versetzt den concentrirten Auszug nach dem Erkalten mit Kalhydrat, läßt das Ganze 24 Stunden stehen, filtrirt dann die Flüssigkeit von dem abgetrennten Pectin und anderen Stoffen ab, verdampft das Filtrat fast bis zur Trockene, zieht den Rückstand mit Alkohol von 80 bis 90% aus, dampft die filtrirte Lösung ein, löst den hellgelben krystallinischen, aus Quassiin, Farbstoff, Salpeter und Kochsalz bestehenden Rückstand in der geringsten Menge absolutem Alkohol, fällt die Lösung mit Aether, verdampft das Filtrat wieder und wiederholt diese Behandlung mit Alkohol und Aether so oft, bis endlich das Quassiin ganz farblos ist; zuletzt gießt man die ätherhaltige Lösung auf etwas Wasser und überläßt das Ganze der freiwilligen Verdunstung, wobei der reine Bitterstoff in kleinen, weißen, undurchsichtigen und wenig glänzenden Prismen krystallisirt. Das so dargestellte Quassiin ist luftbeständig, neutral, entwickelt auf der Zunge nur nach und nach, aber zuletzt einen höchst intensiven bitteren Geschmack, ist geruchlos und löst sich in 220 Theilen kaltem, etwas mehr in salzhaltigem oder organische Stoffe enthaltendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, besonders in absolutem, und wenig in Aether; die wässerige Lösung wird nur von Gerbsäure weiß gefällt, aber nicht durch Chlor, Jod, Quecksilberchlorid, Eisen- und Bleisalze verändert. Es schmilzt beim Erhitzen wie ein Harz, verliert dabei $1\frac{1}{2}$ % hygroskopisches Wasser und bildet nach dem Erkalten eine durchsichtige, etwas gelbliche, spröde Masse; in höherer Temperatur wird es dünnflüssiger, färbt sich braun und verkohlt ohne Entwicklung ammoniakalischer Producte; an offener Luft erhitzt brennt es mit Flamme; von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht

wird es ohne Färbung gelöst und von letzterer in der Wärme in Oxalsäure verwandelt, von ersterer zerstört. Die Lösungen des Quassins in Alkohol oder Aether geben selbst beim freiwilligen Verdunsten nur amorphes Quassin als einen durchsichtigen Firnis, der zwar beim Uebergießen mit Wasser weiß und undurchsichtig, aber nicht krystallinisch wird. — Das Wiggers'sche Quassin unterscheidet sich so sehr von dem Winkler'schen, daß beide wohl ganz verschiedene Stoffe sein können; beide Präparate verdienen auf ihre medicinische Wirkungen geprüft zu werden. Das von Wiggers dargestellte Quassin fand derselbe Chemiker aus 66,77 Kohlenstoff, 6,91 Wasserstoff und 26,32 Sauerstoff zusammengesetzt, woraus Liebig die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ berechnet. Ueber den Bitterstoff der Wurzelrinde von Quassin Simaruba vergl. m. d. Art. Sinarubin.

Quercinum.

Quercin, Eichenrindenbitter.

Allgemeines. Früheren, mit der Eichenrinde angestellten Untersuchungen zu Folge, glaubte Gerber einen dem Salicin ähnlichen, in Wasser und Weingeist löslichen, in Aether unlöslichen Stoff aufgefunden zu haben, den er im Jahr 1842 wiederum untersuchte und ihn hinreichend vom Salicin verschieden fand. Er stellt diesen neuen Bitterstoff auf zweierlei Weise dar, nämlich entweder wird die Eichenrinde mit Wasser, dem $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure zugesetzt worden ist, ausgekocht, die Abkochung mit Kalkmilch gesättigt, dann mit kohlensaurem Kali vermischt, so lange noch ein aus kohlensaurer Kalkerde und Magnesia bestehender Niederschlag gebildet wird, das Filtrat bis zur dünnen Extractconsistenz verdunstet, dann 80procentiger Weingeist zugesetzt, wiederum der Weingeist abdestillirt und der wässerige Rückstand einige Tage ruhig hingestellt, wobei sich gelbe Krystalle ausscheiden, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Oder es wird die Eichenrinde mit Kalkmilch ausgekocht, die abgekühlte Abkochung mit etwas kohlensaurem Kalk vermischt, filtrirt, und das Filtrat eingedampft, der abgeschiedene Kalk aber erst mit Alkohol von 80% ausgezogen und diese Lösung auf das eingedampfte Filtrat gegossen, nach der Lösung abgegossen, eingedampft, die concentrirte Flüssigkeit einige Zeit mit thierischer Kohle digerirt und das Filtrat eingedampft und der Krystallisation überlassen. Das Quercin bildet kleine, weiße, Krystalle, ist neutral, hat keinen Geruch und einen sehr bitteren Geschmack und löst sich in 14 Theilen kaltem und noch mehr in heißem Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol, Aether und Terpenthinöl, aber in concentrirter Phosphorsäure, und Essigsäure, ohne mit ihnen krystallisirbare Verbindungen zu geben, weniger in den schwachen vegetabilischen Säuren und in Alkalien, denn diese fällen zum Theil die wässerige Lösung, welche durch kohlensaures Kali, Galläpfeltinctur, Leimlösung, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid und neutrales essigsaures Blei nicht verändert und von basisch essigsaurem Bleioxyd nur zum Theil gefällt wird. Das Quercin wird beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure anfangs nicht verändert, dann gelblich, später orange gelb und zuletzt, bei größeren Mengen von Schwefelsäure und längerer Einwirkung bräunlich gefärbt; die wasserhelle schwefelsaure Lösung bleibt beim Verdünnen mit

Wasser hell und auch beim Sättigen mit Barit farblos, beim Verdunsten der hellen Flüssigkeit erhält man aber ein etwas verändertes Quercin, indem es nun schwieriger in Wasser und leichter in wässrigem Weingeist löslich ist; die bräunliche schwefelsaure Lösung läßt beim Verdünnen mit Wasser ein bräunlich gelbes, in heißem Wasser wenig, in Alkohol etwas mehr und in Aether und Terpenthinöl gar nicht lösliches Pulver fallen. In concentrirter Salpetersäure löst sich das Quercin ohne Färbung, beim Erhitzen mit rothgelber Farbe und bei lang andauernder Einwirkung der Säure scheiden sich gelbe Flocken ab; bleibt die Salpetersäure lange über den Krystallen stehen, so färben sich diese gelb und scheinen saure Eigenschaften anzunehmen, da die Lösung derselben in Wasser beim Zutropfen von Alkali nicht sogleich alkalisch reagirt, ohne jedoch sauer zu reagiren.

Ueber Rhein oder Rhabarberbitter vergl. man Rheinum bei den Farbstoffen.

Rutinum.

Rutin.

Allgemeines. Das Rutin wurde von Weis im Jahr 1842 in der *Ruta graveolens* entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß er die zerschnittenen Blätter dieser Pflanze mit kochendem Essig übergoss, $\frac{1}{2}$ Stunde damit heiß digerirte und den heißausgepressten und filtrirten Auszug einige Tage der Ruhe überließ; gleich anfangs scheidet sich unreines Rutin ab, dessen Menge sich nach einigen Tagen vermehrt; es wurde anfangs mit etwas alkalischem, später mit reinem Wasser abgewaschen, dann getrocknet, mit Aether ausgekocht, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung bei gelindem Feuer eingedampft und der Krystallisation überlassen. Auch kann man die Rautenblätter mit absolutem Weingeist ausziehen, den Auszug verdampfen und den Rückstand mit Aether behandeln, so lange dieser etwas löst, worauf jener in kochendem Alkohol gelöst zur Krystallisation befördert wird. Das Rutin bildet ein gelbes Pulver oder warzenartige Krystallisationen, reagirt deutlich sauer und löst sich in 240 Theilen kaltem und 120 Theilen kochendem Wasser, nur wenig in kaltem und in 80 Theilen kochendem Alkohol von 76%, nicht in Aether, Schwefelalkohol, Mandelöl und Copairbalsam und nur wenig in Lavendelöl; die wässrige oder weingeistige Lösung wird durch essigsaures Blei gelb, durch basisch essigsaures Blei hellorange, durch Zinnchlorür gelb, durch schwefelsaures Kupfer grün, durch Eisenchlorür dunkelgrün, durch Eisenchlorid schwarzgrün, durch Antimon- und Wismuthsalze gelblich, durch Goldchlorid anfangs purpurfarben, später braun unter Reduction von Gold und durch salpetersaures Silberoxyd schwarzgrün niedergeschlagen. Von Mineralsäuren wird das Rutin farbig aufgelöst, nämlich von Schwefelsäure und Salzsäure braunroth, von Phosphorsäure gelblich, von Bor säure und arseniger Säure gelb und von Salpetersäure pomeranzfarbig, beim Erhitzen aber wieder farblos und diese Säure bewirkt selbst beim Abdestilliren keine Veränderung des Rutins; die Pflanzensäuren, wie Essigsäure, Weinsäure, Drallsäure und Benzoesäure lösen es ebenfalls mit schwacher Färbung. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen schmilzt das Rutin mit gelber Farbe, sublimirt theilweise in gelben Dämpfen, wird braun, bläht sich auf, riecht nach verbranntem Zucker, entwickelt ammoniakfreie Verkohlungsprodukte und hinterläßt eine leicht verbrennliche Kohle. Durch Jod wird das

Rutin nicht verändert, durch Chlor aber aus seinen Lösungen niederschlagen; mit den Alkalien und alkalischen Erden giebt es sehr lösliche und krystallisirbare gelb färbende Verbindungen und mit Thonerde einen sehr schönen Lack.

Salicinum.

Salicina, Salicin, Weidenbitter. Pharm. badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Gewöhnlich wird die Entdeckung des Salicins Leroux zugeschrieben, was aber nur insofern richtig ist, daß er dasselbe zuerst rein dargestellt hat, während Buchner es nicht allein schon früher aufgefunden, sondern auch in krystallisirtem Zustand dargestellt hatte. Es war von beiden Chemikern aus der Rinde der *Salix Helix* L., jedoch auch bald von verschiedenen Chemikern in der Rinde und den Blättern, mitunter auch in den weiblichen Blüten der meisten Weidenarten aufgefunden worden und obschon es nach Braconnot's Untersuchungen in einer ziemlichen Anzahl derselben nicht enthalten sein soll, so sprechen hiergegen die Beobachtungen Dahlström's, welcher es in allen in Schweden vorkommenden Weidenarten, ohne Ausnahme, auffand und anderweite Erfahrungen, nach denen der Gehalt an Salicin von dem Alter, Standort u. s. w. abhängt. Braconnot wies das Salicin auch in mehreren Pappelarten, zunächst in *Populus tremula*, aber auch in einigen anderen Pflanzengattungen nach. Mit der Ermittlung seiner Eigenschaften beschäftigten sich viele Chemiker, insbesondere aber haben wir die wichtigsten derselben den Untersuchungen Piria's, welcher in der neuesten Zeit noch außerdem nachwies, daß es eine Verbindung eines neuen Stoffes, den er Saligen nennt, und Traubenzucker sei, welche durch die Einwirkung von Synaptase getrennt werden könne. Auch mit der Ermittlung seiner elementaren Zusammensetzung haben sich viele Chemiker beschäftigt, nämlich zuerst Jules Gay-Lussac und Pelouze, dann Piria, Erdmann und Marchand, Laurent und zuletzt Gerhardt, welche in Beziehung auf quantitative Verhältnisse fast ganz gleiche Resultate erhielten, aber unter einander abweichende Formeln aus denselben berechneten.

Darstellung. Man hat bei der Gewinnung des Salicins besonders darauf zu sehen, daß man reichhaltige Rinden bearbeitet, was daran erkannt wird, daß solche Rinden beim Verköpfeln mit concentrirter Schwefelsäure eine röthliche Farbe annehmen, während bei ärmeren oder ganz gehaltlosen Rinden diese Erscheinung schwächer oder gar nicht eintritt; die Rinden von *Salix helix*, *entandra* und *praecox*, so wie *Populus alba* und *tremula* scheinen das meiste Salicin zu enthalten, nämlich auf 16 Unzen 160 — 300 Gran. In Beziehung auf die Art und Weise, wie die Weidenrinden bearbeitet werden sollen, kann man die Darstellungsmethoden in drei Klassen eintheilen, nämlich durch Ausziehen mit alkalihaltigem Wasser, mit schwefelsäurehaltigem Wasser und mit reinem Wasser.

Nach Leroux wird die Weidenrinde mit einer schwachen Lösung von kohlen-saurem Kali ausgezogen, die Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt, das Filtrat vom überschüssig zugesetzten Blei durch Schwefelsäure (oder besser durch Schwefelwasserstoffgas) befreit, die vom Blei getrennte Flüssigkeit mit

Schwefelsäure gesättigt, dann mit thierischer Kohle behandelt, kochend heiß abfiltrirt und der Krystallisation überlassen. Nach Erdmann wird die Weidenrinde mit Kalkmilch 3- bis 4mal macerirt und gekocht, der gesammte Auszug filtrirt, das Filtrat concentrirt, dann mit thierischer Kohle vollkommen eingekocht, der pulverisirte Auszug mit kochendem Alkohol ausgezogen und die filtrirte Lösung der Krystallisation überlassen. Nees v. Esenbeck schlug vor, in einer Realschen Presse auf eine Lage Kohlenpulver ein Gemenge von Weidenrinde und Kalkmilch zu bringen, mit Weingeist von 80 % auszuziehen, den Weingeist durch Wasser zu verdrängen und den geistigen Auszug zur Krystallisation zu verdampfen. Tyson und Fischer zogen die Weidenrinde ebenfalls mit kalkhaltigem Wasser aus, Herberger bemerkte aber hierbei, daß nur eine wiederholte Behandlung der Rinde mit Kalkwasser alles Salicin entziehen könne. — Schwefelsaures Wasser haben nur Buchner und Fischhausen zur Extraktion des Salicins vorgeschlagen, die darauf basirenden Methoden sind aber nicht ihrem Zweck entsprechend und führen zu leicht einen Verlust an Salicin herbei.

Das zweckmäßigste Verfahren ist dasjenige, wobei man das Salicin mit reinem Wasser aus der Rinde auszieht und nach einer der folgenden Angaben reinigt und isolirt. Buchner schüttelte die Rindenabkochung anhaltend mit Kalkmilch, dampfte die filtrirte Flüssigkeit ein und zog aus dem Rückstand das Salicin durch Alkohol. Die Pharm. univ. hat diese Vorschrift mit der Verbesserung aufgenommen, daß sie das auskrystallisirte Salicin nochmals in Alkohol zu lösen und die Lösung mit thierischer Kohle zu behandeln vorschreibt. — Duflos digerirte die noch heiße Abkochung 24 Stunden lang mit frisch geschlämmter Bleiglätte, verdampfte das Filtrat zur Syrupsdicke und behandelte das nach einiger Zeit auskrystallisirte und von der Mutterlauge geschiedene Salicin mehrmals mit Bleiglätte und Wasser. Merck änderte dieses Verfahren dahin ab, daß er die Abkochung erst concentrirte, dann mit Bleioryd so lange kochte, bis die Flüssigkeit fast farblos war, das Filtrat von dem aufgelösten Blei durch Schwefelsäure und die letzten Antheile desselben durch Schwefelbarium befreite und durch Verdunsten zur Krystallisation das Salicin abschied, welches durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisation gereinigt wird; dieses Verfahren ist auch von der Pharm. badens. aufgenommen worden. — Braconnot befolgt entweder das beim Populin angegebene Verfahren, welches aber zu kostspielig ist oder fällt die Abkochung sogleich durch Bleieffig, entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz, kocht den in Wasser löslichen Theil mit thierischer Kohle, filtrirt kochend heiß und reinigt die Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. Wiedemann klärt erst, wie es Buchner nach seinem ersten Verfahren that, die Abkochung mit Eiweiß, fällt dann durch Bleieffig, entfernt das überflüssige Blei durch Schwefelsäure und verfährt sonst wie nach dem zuletzt angegebenen Braconnot'schen Verfahren. Merck fand auch, daß aus der Abkochung frischer salicinreicher Weidenrinde schon beim vorsichtigen Verdunsten ziemlich reines Salicin erhalten werde. Zur quantitativen Bestimmung des Salicins eignet sich vorzüglich nachstehende, von Herberger angegebene Methode. Die Abkochung der vollkommen erschöpften Rinde oder Blätter wird mit Eiweiß gekocht, nach dem Klären und Filtriren mit Bleieffig gefällt, das nöthigen Falles ver-

dünnte Filtrat mit Kohlenäuregas behandelt und bis zum Kochen erhitzt, dann von dem abgetrennten kohlenfauren Blei abgegossen oder abfiltrirt, die helle Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdunstet, das sich etwa in büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidende Populin durch Filtriren und Auspressen getrennt, die Flüssigkeit nochmals mit Kohlenäure behandelt, das Filtrat eingedampft und zur Krystallisation verdampft; ist die Abkochung sehr gummös, so läßt sich aus der Mutterlauge der Rest an Salicin durch Alkohol ausziehen und dieses ist vollkommen frei von Blei, wenn man es gehörig ausgepreßt und öfters umkrystallisirt hat.

Auf gleiche Weise kann sowohl aus der Pappel- und Espenrinde, als auch aus deren und den Weidenblättern das Salicin gewonnen werden, die Reinigung des aus den Blättern gewonnenen ist aber schwieriger.

Erklärung. Die Behandlung der Abkochungen mit Bleioryd (oder anderen Dryden) bezweckt die Entfernung des Gummis, Gerbstoffes und anderer extraktiven, die Krystallisation des Salicins hindernden Stoffe, wobei sich aber Salicinbleioryd bildet, welches jedoch sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch Schwefelbarium oder Schwefelwasserstoff zerlegt und durch das gebildete Schwefelblei das Salicin zugleich entfärbt wird.

Eigenschaften. Das reine Salicin krystallisirt in weißen, durchsichtigen, seidenglänzenden, sehr zerbrechlichen, vierseitig prismatischen Nadeln oder rechteckigen Blättchen, ist luftbeständig und neutral, hat keinen Geruch, aber einen sehr bitteren, der Weidenrinde ähnlichen Geschmack und löst sich in 17,8 Theilen kaltem und in jedem Verhältniß in heißem Wasser, noch leichter in Alkohol, aber gar nicht in Aether, ätherischen und fetten Oelen; auch verdünnte Säuren befördern die Löslichkeit des Salicins, ohne sich damit zu verbinden, denn es krystallisirt beim Verdampfen vollkommen rein wieder aus; ebenso löst es sich in Alkalien, kann aber beim Verdampfen dieser Lösungen nicht krystallinisch erhalten werden. Die wässerige Lösung des Salicins wird durch kein Reagens gefällt; bloß Bleiessig bewirkt unter Mithülfe von Ammoniak einen weißen Niederschlag. Die Resultate, welche bei der Zerlegung des Salicins erhalten worden, sind folgende:

Gay-Lussac u. Pelouze 55,5 C, 6,4 H, 38,1 O = $C_8H_8O_4$ u. $C_8H_8O_4$.

Erdmann u. Marchand 54,88 „ 6,34 „ 38,76 „

Piria 55,0 „ 6,1 „ 38,9 „ = $C_{21}H_{12}O_9 + 2HO$.

Liebig für die Piria'schen Resultate = $C_{12}H_{22}O_{22}$.

Marchand 54,72 C, 6,19 H, 39,09 O = $C_{28}H_{19}O_{15}$.

Gerhardt 55,26 „ 6,51 „ 38,23 „ = $C_{21}H_{12}O_9 + 2HO$.

Das Salicin verliert bei + 100° nichts am Gewicht, schmilzt bei + 120°, wird in stärkerer Hitze gelb und harzähnlich und zerlegt sich endlich unter Entwicklung von Dämpfen, welche an der Luft mit heller Flamme brennen und nach Gerhardt salicylige Säure enthalten, und mit Zurücklassung leicht verbrennlicher Kohle; durch Chlor wird es nach Piria durch Umtausch zweier Äquivalente Wasserstoff in einen krystallinischen gelben Körper verwandelt; Brom färbt nach Blengini die wässerige Salicinlösung roth und giebt beim Verdampfen unter Entwicklung von Bromwasserstoff eine krystallinische rothe, der Chlorverbindung ähnliche Substanz; Jodtinktur soll nach Blengini nur lösend auf das Salicin wirken und beim Verdunsten anscheinend reines, farbloses Salicin geben. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin mit rother Farbe gelöst;

die Lösung zieht aus der Luft Wasser an und läßt, oder auch bei Verdünnung mit Wasser, ein rothbraunes, trocken schwarzbraunes, geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches, durch Säuren schön blutroth und durch Alkalien dunkelviolett werdendes Pulver fallen, welches sich nach Braconnot auch aus dem Populin bildet und er Rutilin genannt hat. Durch Salpetersäure wird das Salicin (auch das Rutilin) in viel Kohlenstoffsäure und wenig Drallsäure verwandelt. Durch längere Einwirkung von Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure in der Siedhize wird das Salicin in Traubenzucker und in einen harzigen Körper verwandelt, welcher weiß, geschmacklos, unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Alkalien ist, daraus durch Wasser oder Säuren wieder gefällt wird und von Piria, dem Entdecker, Saliretin benannt und auch elementarisch zerlegt worden ist. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure zerfällt das Salicin in Kohlenensäure und eine sehr große Menge Ameisensäure, beim Erhitzen mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure aber in Kohlenensäure, Ameisensäure und eine flüchtige, ölige, saure Substanz, welche von Piria, dem Entdecker, Salicylwasserstoff genannt und von Dumas identisch mit dem Oele der Spiraea ulmaria erklärt worden ist und dort beschrieben wird. Beim Kochen mit Bleihyperoxyd wird das Salicin zum Theil in Ameisensäure und Rutilin verwandelt, zum Theil verbindet es sich aber mit dem gebildeten Bleioxyd zu Salicinbleioxyd (Stenhouse). Wird in einen Ueberschuß von schmelzendem Kali in kleinen Portionen Salicin eingetragen, so bildet sich die von Piria entdeckte Salicylsäure, welche im wasserfreien d. h. im gebundenen Zustand nach der Formel $C_{11}H_6O_4$ zusammengesetzt ist. Wird Salicin mit Aeskfalk vermengt der Destillation unterworfen, so geht eine ölige, im reinen Zustand farblose Flüssigkeit über, welche von Stenhouse isomerisch mit dem Kreosot gefunden und Salicon genannt wurde, nach Gerhardt aber identisch mit dem von Laurent in dem Leuchtgase entdeckten Oele, dem Phenylhydrat ist. Behandelt man das Salicin einige Zeit mit Synaptase und dann das Gemenge mit Aether, so ist nach Piria in dem wässrigen Theil Traubenzucker, in dem ätherischen Theil aber ein eigenthümlicher Körper enthalten, welcher beim freiwilligen Verdunsten des Aether in großen perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirt, durch Schwefelsäure geröthet, von verdünnter Säure aber in der Hize in Salicetin und durch Salpetersäure in Salicylwasserstoff und Kohlenstoffsäure verwandelt wird und durch Eisenorydsalze indigoblau gefärbt wird. Piria nennt diesen Stoff, als den Erzeuger des Salicins, Saligenin.

Prüfung. Das zum medicinischen Gebrauch bestimmte Salicin darf sich nicht in Aether lösen und in seiner wässrigen Lösung weder durch Gallustinctur, noch durch irgend ein Metallsalz gefällt werden. Die Gegenwart des Populins erkennt man an dessen schwerer Löslichkeit in kaltem Wasser (wovon es 2000 Theile erfordert) und an dem eigenthümlichen der Süßholzwurzel ähnlichen Geschmack.

Anwendung. Das Salicin wirkt tonisch und fieberwidrig und wurde zuerst von Miguel gegen Wechselfieber und von Blom gegen chronische Diarrhöe, Schleimchwindsucht, als Stärkungsmittel nach Schleim- und Wurmfiebern und gegen Nerven- und Zehrfieber mit kolliquativen Ausleerungen angewendet. Im Anfang zog man es sogar dem Chinin in Wechselfiebern vor, weil es die Verdauungsorgane nicht so

belästige und keine Kopfcongestionen verursache, man scheint jedoch in neuerer Zeit seine Wirkungen sehr zu bezweifeln und wendet es nur noch selten an.

Santoninum.

Cinum, Santonina; Santonin, Cinin, Wurmsamenbitter.
Pharm. badens. et univ.

Geschichte und Vorkommen. Die unter dem Namen Wurmsamen u. s. w. (s. Bd. 1, 477) officinellen Blumenspißen verschiedener Artemisia-Arten wurden zuerst von Trommsdorff und später von Wackenroder genau untersucht und von Beiden in denselben ein Bitterstoff aufgefunden, den sie jedoch nur sehr unrein darstellten. Kahler und Alms entdeckten fast gleichzeitig beim Verdampfen des ätherischen Auszuges des Wurmsamens eine krystallisirbare Substanz, welche Oberdörffer ebenfalls darstellte und Santonin benannte. Diese drei Chemiker kannten das Santonin aber nur als eine gelbe, krystallisirte Substanz; erst Merck lehrte es farblos darstellen und Trommsdorff d. J. ermittelte nicht nur das beste Verfahren zu seiner Darstellung, sondern auch viele seiner Eigenschaften und zeigte, daß es sich mehr den Säuren anschliese, womit auch Ettling's Angabe, daß die weingeistige Lösung des Santonins sauer reagire, übereinstimmt. Elementarisch wurde das Santonin von Ettling, Laubenheimer, Trommsdorff und Liebig untersucht und durch Alle fast gleiche Resultate erhalten.

Darstellung. Das beste Verfahren zur Darstellung des reinen Santonins ist von Trommsdorff angegeben und dieses auch von der Pharm. badens. und univ. aufgenommen worden. Man vermengt nämlich 4 Theile gepulverten Wurmsamen mit $1\frac{1}{2}$ Theilen trockenem Kalkhydrat, behandelt das Gemenge dreimal oder so lange, bis es gehörig erschöpft ist, mit 16 bis 20 Theilen Weingeist von 0,93 bis 0,94 spec. Gewicht in der Digestionswärme, destillirt die filtrirten Auszüge bis auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ vom Weingeist ab, verdampft den Rückstand noch zur Hälfte, versetzt ihn noch warm mit überschüssiger Essigsäure, läßt ihn erkalten, trennt die Mutterlauge von dem braunen harzigen Körper und dem fedrigen Krystalle, dampft sie nochmals ein, löst dann den ganzen abgetrennten Theil zu wiederholten Malen in der geringsten Menge heißem Alkohol, sammelt das zuletzt krystallisirende reinere Santonin auf einem Filter, wäscht es mit kleinen Mengen Alkohol bis zur Farblosigkeit ab, löst es dann in 8 bis 10 Theilen 80procentigem kochendem Alkohol, digerirt die Lösung mit thierischer Kohle und filtrirt kochend heiß; aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das reine Santonin aus. Aus den Mutterlaugen und Waschlösungen erhält man den Rückhalt von Santonin durch Verdampfen zur Trockene, Lösen in Kali, Verdünnen der Lösung mit Wasser, Vermischen mit überschüssiger Essigsäure, wobei das Harz gefällt wird, und Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit zur Krystallisation. — Eine ungenau beschriebene Methode ist im Jahr 1845 von Calloud angegeben worden: man soll 30 Millegramme Wurmsamen in einem großen Kessel mit hinreichendem Wasser übergießen und hiermit bis zum Sieden erhitzen, dann durch Kalkmilch den Farbstoff fällen und zugleich das Santonin sättigen, die Flüssigkeit abgießen, den Rückstand auspressen und nochmals auf gleiche Weise behandeln, die beiden

Abkochungen der Klärung überlassen, die helle Flüssigkeit bis zum gehörigen Grade eindampfen, sie wiederum der Klärung überlassen und coliren, dann weiter eindampfen und in einer irdnen Schüssel mit einem kleinen Ueberschuß von Salzsäure sättigen, das nach 24stündiger Ruhe abgesehiedene Santonin mit schwachem Weingeist auswaschen und auspressen, in kochendem Alkohol auflösen, die Lösung mit thierischer Kohle digeriren und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Aus der Mutterlauge erhält man durch Concentriren und, nöthigen Falles, etwas Abstumpfen der Säure mit Kalkmilch noch eine Portion Santonin.

Erklärung. Das Santonin ist, wie schon oben erwähnt, saurer Natur und bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Verbindungen, die aber durch Säuren, wie Essigsäure oder Salzsäure wieder zersezt werden und das Santonin schlägt sich wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser nieder. Da es auch in kaltem Weingeist nicht sehr löslich ist, so kann es durch Behandeln mit diesem von dem beigemengtem Harz befreit werden. Die thierische Kohle entzieht seiner Lösung die färbenden Theile.

Eigenschaften. Das reine Santonin krystallisirt sowohl in platten, sechsseitigen, abgestumpften Prismen oder in federförmig und strahlig gruppirten Nadeln, welche Doppelpyramiden mit rhombischer Basis sind, als auch in Tafeln und Blättern, ist perlmutter- bis seidenglänzend, wird durch den Einfluß des Lichtes gelb (auch in seinen Lösungen), wobei die Krystalle mit Heftigkeit zerspringen (weßhalb sowohl der Krystallisations- als auch der Aufbewahrungsort ein gegen das Licht geschützter sein muß), ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack, entwickelt aber nach oder bei längerem Rauen einen etwas bitterlichen Geschmack, ist von 1,247 spec. Gewicht und löst sich in 4000 — 5000 Theilen kaltem und in 250 Theilen kochendem Wasser, in 10 Theilen kochendem und 280 Theilen kaltem Weingeist von 0,928 spec. Gewicht, in 45 Theilen kaltem und 2,7 Theilen kochendem Alkohol von 0,848 spec. Gewicht, in 75 Theilen kaltem und 42 Theilen kochendem Aether und auch in ätherischen und fetten Oelen; die heiß bereitete wässrige Lösung ist nach Ettling sauer, nach Trommsdorff neutral und hat einen sehr bitteren Geschmack. Das Santonin verbindet sich mit den basischen Dryden zu theils krystallisirbaren, theils nicht krystallisirbaren, theilweise in Wasser und auch in Weingeist löslichen Verbindungen. Das am Licht gelb gewordene Santonin wird aus seiner Lösung in Alkalien durch Säuren und aus der in Alkohol durch Wasser wieder weiß und unverändert niedergeschlagen. Das Santonin schmilzt bei 168° zu einer farblosen und beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse und verflüchtigt sich bei vorsichtig erhöhter Temperatur unzersezt in Nadeln, bei etwas zu hoher Temperatur aber als ein gelbes, nicht krystallinisches Sublimat, welches sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Alkalien löst und durch letztern im Ueberschuß intensiv carminroth gefärbt wird; an der Luft erhitzt, brennt das Santonin mit heller, ruhender Flamme. In kalter concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich das Santonin ohne Zersezung, denn es wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder niedergeschlagen; beim längeren Stehen färbt sich die schwefelsaure Lösung roth und scheidet zuletzt eine harzige braunrothe Masse ab, welche sich auch beim längeren Kochen des Santonins mit verdünnter Schwefelsäure bildet; die salpetersaure Lösung giebt beim Erhitzen Dral-

säure. Durch Chlor wird das Santonin bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, beim Schmelzen aber in eine braune, feste, in Alkohol und Alkalien lösliche Substanz, welche sich auch bei der Einwirkung des Jodes auf schmelzendes Santonin bildet, verwandelt. Das Santonin ist nach den Untersuchungen oben genannter Chemiker aus 73,5 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 19,1 Sauerstoff zusammengesetzt, woraus sich die Formel $C_{10}H_8O_2$ entwickeln läßt, welche aber wegen der Sättigungs- capacität gegen Kalk durch $C_{10}H_{16}O_2$ ausgedrückt werden muß.

Prüfung. Diese ergiebt sich aus seiner Löslichkeit in Alkohol und Aether, fast gänzlichen Geschmacklosigkeit und Sublimirbarkeit. Ruspini will eine Verfälschung des Santonins mit Gummi und Borsäure beobachtet haben; ersteres löst sich in Wasser, aber nicht in Alkohol und letztere wird dadurch erkannt, daß beim Schmelzen ein leichtes Decrepitiren und Aufschäumen von entweichendem Krystallwasser eintritt, auch ein so verunreinigtes Santonin beim Schmelzen auf Papier, wobei sich das Santonin ausbreitet, die Borsäure als ein fest haftendes Pulver abscheidet.

Anwendung. Das Santonin wurde von Mayer als derjenige Stoff erkannt, welcher die wurmwidrigen Wirkungen des Wurmsamens im höchsten Grad besitzt, und besonders mit dem günstigsten Erfolg gegen Spulwürmer angewendet. Auch Galloud bestätigt dieses ganz neuerdings und empfiehlt das Santonin wegen seiner Geschmacklosigkeit. Es wirkt nach diesem sogar viel sicherer als das Quecksilberchlorid, da es wegen der Alkalität der Darmsflüssigkeiten gelöst, dieses aber zersetzt wird. Er empfiehlt zur Anwendung für Kinder *Tabletæ de Santonino*, aus 4 Theilen Santonin, 150 Theilen Zucker, 2 Theilen weißem Tragant- pulver mit der hinreichenden Menge Wasser zu einem Teig gestoßen und in 144 Täfelchen zertheilt, anzufertigen.

Scilliticinum.

Scilliticin, Meerzwiebelbitter.

Allgemeines. Ein sehr kräftig wirkender Stoff wurde zuerst von Vogel, wenn auch etwas unrein, auf die Weise aus der Meerzwiebel gewonnen, daß er den ausgepreßten Saft bis zur Extractdicke verdunstete, den Rückstand mit Alkohol auszog, die helle geistige Lösung wieder verdunstete, den Rückstand in Wasser aufnahm, aus der filtrirten Lösung den Gerbstoff durch essigsaures Blei niederschlug und das vom Blei befreite Filtrat verdunstete. Nach Tilloy muß der Rückstand dann noch vom Zucker durch Auslösen in Alkohol, Vermischen mit Aether, Filtriren und Verdampfen befreit werden; dieser zog auch die trockene Wurzel mit Alkohol aus, destillirte den Weingeist aus dem Auszug ab, vermischte den Rückstand mit Alkohol von 0,812 spec. Gewicht, knetete das darin Unlösliche mit Alkohol aus, verdunstete die Lösung, zog aus dem Rückstand durch Behandlung mit Aether ein gelbes, scharfes und bitteres Fett und isolirte dann durch Wasser das Scilliticin als eine feine flockige Masse, welche in heißem Wasser zusammensickert und beim Erkalten fest wird. Es stellt eine farblose, harzartige, spröde, sehr bitter schmeckende Masse dar, welche sich schwierig (nach Vogel leicht) in Wasser, leichter in Alkohol und gar nicht in Aether und verdünnten Säuren löst, in der Hitze sich aufbläht und zersetzt wird und brechenerregend, purgirend und im reinsten Zustand

äußerst giftig wirken soll. — Landerer erhielt durch Ausziehen von 18 Pf. frischer Meerzwiebeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Concentriren des Auszuges und Vermischen mit überschüssigem Kalkhydrat, Ausziehen der gewaschenen und getrockneten Kalkmasse mit Alkohol und freiwilliges Verdunsten des geistigen Auszuges eine prismatisch krystallisirende, bitter, aber nicht scharf schmeckende, alkalisch reagirende, nicht in Wasser, aber in 120 Theilen Alkohol lösliche, die Säuren sättigende und damit krystallisirbare, gelbbraune Verbindungen bildende Substanz, deren Menge aber nur 2½ Gran betrug.

Saponinum.

Struthium; Saponin, Struthiin, Vesculin.

Allgemeines. Schon früher hatte man die Eigenschaft mancher Pflanzentheile beobachtet, mit Wasser zu schäumen und sich wie die Seife benutzen zu lassen; Schrader nannte den diese Eigenschaft bedingenden Stoff Seifenstoff und Pfaff wegen des tragenden Geschmacks tragenden Extractivstoff. Buchholz isolirte diesen Stoff aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* und Bley aus der Wurzel von *Gypsophila Struthium*; er wurde auch in den Früchten mehrerer *Sapindus*-Arten und von Fremy auch in den Roskastanien nachgewiesen. Man stellt das Saponin aus der rothen oder aus der levantischen Seifenwurzel auf die Weise dar, daß man sie mit Alkohol von 36° B. erschöpft, den geistigen Auszug abdestillirt und den Rückstand nach dem jedesmaligen Verdunsten so oft in heißem Alkohol auflöst, als beim Erkalten noch Saponin herausfällt; es stellt eine weiße, nicht krystallisirbare, leicht zerreibliche, in der geringsten Menge schon heftiges Niesen erregende, fast geruchlose, anfangs süßlich, dann anhaltend scharf schmeckende Substanz dar, ist neutral, löst sich leicht in Wasser, aber erst in 500 Theilen kochendem absolutem Alkohol, leichter in wasserhaltigem Weingeist und schlägt sich beim Erkalten der geistigen Lösung größtentheils wieder nieder; die wässerige, selbst sehr verdünnte Lösung schäumt stark beim Schütteln; in Aether ist es unlöslich und gegen verdünnte Säuren verhält es sich wie gegen reines Wasser. In der Hitze wird das Saponin zerlegt, und verbrennt beim Zutritt der Luft mit Flamme; in concentrirter Schwefelsäure färbt es sich, wie das Senegin, das überhaupt viel Aehnlichkeit mit ihm hat, meist gelb und löst sich dann mit violetter Farbe; von Salpetersäure wird es in ein saures gelbes Harz, Schleimsäure und Keesäure und von Alkalien in eine Säure verwandelt, welche Fremy, nach Ableitung von seiner Benennung des aus den Roskastanien gewonnenen Saponins Vesculinsäure nennt, richtiger aber Saponinsäure heißt; diese bildet sich auch bei der Einwirkung der Salzsäure auf Saponin und stellt im isolirten Zustand ein weißes, körnig krystallinisches Pulver, welches nicht bitter schmeckt und sich nicht in kaltem, schwierig in heißem Wasser, leicht in Alkohol und gar nicht in Aether löst, im Ganzen nur eine schwache Säure bildet, da sie aus ihren Verbindungen schon durch Kohlensäure ausgetrieben wird, in höherer Temperatur schmilzt und zerlegt und von Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt wird; sie ist von Fremy elementarisch zerlegt worden; er fand sie aus 57,5 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 34,4 Sauerstoff bestehend, was der Formel $C_{26}H_{25}O_{12}$ entspricht.

In der vor dem Blühen gesammelten Wurzel der *Saponaria officinalis* fand Osborne eine krystallisirbare, bittere, neutrale, in Wasser schwierig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, beim Erwärmen schmelzbare Substanz, welche er Saponarin nannte und nicht in der nach dem Blühen gesammelten Wurzel finden konnte.

Seneginum.

Polygalinum, Isolusinum, Acidum polygalicum; Senegin, Polygalin, Isolusin, Polygalasäure.

Allgemeines. Bereits Gehlen wies in der Wurzel von *Polygala Senega* ein scharfes und fragendes Princip, aber im unreinen Zustand, nach und Dulong und Peschier bestätigten dasselbe, ohne zu genaueren Resultaten zu gelangen; Feneulle fand auch in der Wurzel von *Polygala virginica* einen bitteren, scharfen Extractivstoff, von dem aber Pfaff und Buchholz nachwiesen, daß er mit dem Senegin identisch sei; ersterer zog ihn zu dem Saponin und bezeichnete die vereinigte Gruppe fragenden Extractivstoff; durch die neueren Untersuchungen Quevenne's wurde aber erst die wirkliche Identität des in der Wurzel von *Polygala Senega* und *virginica* vorkommenden Stoffes nachgewiesen, dieser rein darzustellen gelehrt und seine elementare Zusammensetzung und Eigenschaften nachgewiesen und dargethan, daß er saurer Natur sei. Man stellt das Senegin nach Quevenne auf die Weise dar, daß man die etwas concentrirte, helle wässerige Abkochung der Wurzel mit Bleizucker fällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Extractconsistenz verdampft, den Rückstand in Alkohol aufnimmt, wobei ein pflanzensaures Salz und Gummi ungelöst bleiben, die filtrirte Lösung wiederum eindampft, den Rückstand durch Behandlung mit Aether von einem bitteren Weichharz befreit, dann in Wasser auflöst, die wässerige Lösung mit basisch essigsaurem Blei fällt, den ausgewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Filtrat eindampft, den Rückstand in Alkohol auflöst und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet. Nach einer neueren Angabe von Quevenne soll man das durch Behandlung der Wurzel mit Alkohol von 55° erhaltene und eingedampfte Extract mit Aether erschöpfen, den Rückstand mit Wasser anrühren und durch Zusatz von Alkohol das Senegin niederschlagen, welches durch Auflösen in mehr Alkohol und Behandlung mit thierischer Kohle gereinigt wird. Das Senegin stellt ein weißes, nicht krystallisirbares Pulver dar, ist luftbeständig und geruchlos, erregt aber in die Nase gebracht Niesen, und hat einen anfangs ganz schwachen, später scharfen und den Schlund zusammenziehenden Geschmack; es löst sich langsam in kaltem, leichter in heißem Wasser, weniger in Alkohol und gar nicht in Aether, Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen; die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln, ist von saurer Reaction, welche beim Zusatz von Alkalien verschwindet, und wird von Schwefelsäure schwach röthlich und gallertartig, von Salpetersäure nach einiger Zeit gelb und von Gallustinktur und Bleizucker, aber nicht von anderen Salzen gefällt. In den Alkalien ist das Senegin leicht löslich und bildet mit ihnen nicht krystallisirbare Verbindungen, die im völlig neutralen Zustande nur auf Bleisalze und Quecksilberoxydulsalze, bei vorwaltender Basis aber auch auf andere

Metallsalze fällend wirken; die kohlen-sauren Alkalien werden nicht durch das Senegin zersezt. Bei $+ 200^{\circ}$ wird das Senegin zersezt; in concentrirter Schwefelsäure wird es anfangs gelb gefärbt, dann mit rother, in Violett übergehender Farbe gelöst und ein grauer Niederschlag abgetrennt; mit Salpetersäure giebt es eine gelbe Lösung, in der Hitze aber Kohlenstickstoffsäure und Dralsäure. Wird Senegin mit kalter concentrirter Salzsäure 24 Stunden in Berührung gelassen, so quillt es zu einer gallertartigen, grünlichen Masse an, welche sich nicht mehr in Wasser, aber in Weingeist löst und nach dem Verdampfen dieser Lösung eine gelblich weiße, schwach bittere Substanz darstellt, deren Lösung sauer reagirt, und bei Zusatz von Wasser gallertartig, von Gallustinctur und den meisten Metallsalzen niedergeschlagen wird. Dreyenne fand das Senegin aus 55,7 Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff und 36,8 Sauerstoff bestehend, was der Formel $C_{22}H_{18}O_{11}$ entspricht.

Smilacinum.

Salseparinum, Pariglinum, Parillinum, Acidum parillicum; Smilacin, Salseparin, Pariglin, Parillin, Parillinsäure.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Ballota in der Sarsaparille entdeckt und für einen alkalischen Körper betrachtet; Folchi stellte ihn reiner durch Behandlung mit thierischer Kohle dar und benannte das von Ersterem mit Pariglin bezeichnete Smilacin; Ballota stellte es durch wiederholte Behandlung der Wurzeln mit Wasser, Vermischen des hellen Auszuges mit Kalkhydrat, Ausziehen des Kalkniederschlags mit Alkohol und Verdunsten dar; Batka erhielt später durch Ausziehen des wässerigen Extractes der Wurzel mit Alkohol, Verdampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Verdampfen der wässerigen Lösung ebenfalls einen krystallisirbaren Körper, den er Parillinsäure nannte, und Thubeuß durch Behandeln der Wurzeln mit Alkohol, Verdampfen des geistigen Auszuges bis auf $\frac{1}{2}$, Behandeln des Rückstandes mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates einen Körper, den er Salseparin bezeichnete. Die Untersuchungen Poggiale's, welcher alle diese Methoden prüfte, thaten jedoch dar, daß die Unterschiede dieser angeblich eigenthümlichen Substanzen bloß von den Darstellungsweisen herrühren und daß sie sämmtlich, wenn sie aus Alkohol umkrystallisirt und gehörig gereinigt werden, die Eigenschaften eines Körpers, welchen er Salseparin benannte, haben; er stellte denselben auch auf die Weise dar, daß er den wässerigen Auszug der Wurzel mit Magnesia kochte und den Niederschlag mit Alkohol auszog oder die Wurzelabkochung mit Salzsäure fällte. Seine elementare Zusammensetzung ermittelten Henry, Poggiale, Thubeuß und Petersen, deren Resultate wenig untereinander abweichend sind. Das reine Smilacin ist weiß und pulverig und krystallisirt aus seiner weingeistigen Lösung beim freiwilligen Verdunsten in kleinen, feinen, strahlig gruppirten Nadeln; es ist geruchlos und für sich auch geschmacklos, ist schwerer als Wasser, vollkommen neutral (nur Poggiale giebt an, daß es den Veilschensyrup grün färbt) und löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, leichter in Alkohol, auch in Aether und ätherischen, wenig in fetten Oelen und ohne Veränderung in Phosphorsäure, Salpetersäure, verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure und Dral-

säure, sowie auch in den Alkalien, ohne diese oder jene zu sättigen, und wird sowohl aus den sauren, wie den alkalischen Flüssigkeiten durch Sättigung derselben wieder abgeschieden; die wässerigen und weingeistigen Lösungen schäumen stark beim Schütteln und haben einen ekelhaft bitteren Geschmack; die Lösung in concentrirter Salpetersäure wird in der Hitze unter Bildung eines weißen, in heißem Wasser löslichen, aus Alkohol nicht krystallisirenden Körpers zerlegt, und die salzsaure Auflösung weinroth gefärbt und gallertartig, die übrigen Lösungen in Säuren geben aber beim Verdampfen unverändertes Smilacin; durch concentrirte Schwefelsäure wird es mit rother, dann violetter und endlich gelber Farbe gelöst und die Lösung durch Verdünnung mit Wasser farblos und Smilacin abgeschieden. Es ist zwar in der Hitze schmelzbar, aber nicht flüchtig, verliert bei gelinder Hitze 8,56 % Wasser und ist nach Petersen nach der Formel $C_{15}H_{13}O_2$ zusammengesetzt.

Tanghininum.

Tanghinin, Tanghincamphor.

Allgemeines. Dieser Stoff wurde von Henry und Olivier aus den vom fetten Oel durch Auspressen befreieten Samen von *Tanghinia madagascariensis* durch Extraktion mit Aether und freiwilliges Verdunsten des ätherischen Auszugs erhalten und durch Auflösen in Alkohol gereinigt. Das Tanghinin bildet kleine, durchsichtige, glänzende, an der Luft verwitternde, schuppenförmige Krystalle; es ist neutral, geruchlos und von anfangs bitterem, dann außerordentlich brennendem, der Bertramswurzel ähnlichem Geschmack und löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Alkalien, wirkt sehr energisch giftig und schmilzt in der Hitze wie ein Harz, ohne sich zu verflüchtigen, weshalb es nicht zu den Camphorarten zu rechnen ist.

Xanthopierinum.

Xanthopierinum, Xanthopierin, Zanthopierin.

Allgemeines. Dieser Bitterstoff wurde von Chevallier und Pelletan aus der Rinde von *Xanthoxylon caribaeum* auf die Weise dargestellt, daß diese mit Alkohol erschöpft, der Auszug abdestillirt, der Rückstand erst mit kaltem Wasser, dann mit Aether behandelt und endlich in Alkohol gelöst wurde, bei dessen Verdunsten Xanthopierin in gelben (in reinem Zustand wohl weißen), seidenglänzenden Nadeln krystallisirt; es ist luftbeständig, neutral, geruchlos und von äußerst bitterem und zusammenziehendem, den Speichelfluß beförderndem Geschmack und löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und gar nicht in Aether; die wässerige Lösung wird durch die meisten Salze nicht gefällt und nur, wenn deren Lösungen concentrirt sind, als reines Xanthopierin in Flocken abgeschieden, mit Goldchlorid giebt sie aber einen orangefarbenen, in Wasser und Ammoniak unlöslichen, aber in Weingeist löslichen und daraus durch Zinnauflösung als Goldpurpur gefällt werdenden Niederschlag. Es ist beim Erhitzen theilweise flüchtig, wird von Schwefelsäure braun gefärbt, beim Sättigen der Säure aber wieder gelb, durch Salpetersäure roth gefärbt und beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein gelbbraunes, nicht

krystallisirbares, bitteres Extrakt verwandelt, und Chlor verwandelt die wässerige Lösung des reinen Xanthopierins nach und nach, indem sich ein brauner Niederschlag abscheidet.

Anhang.

Unreine oder noch wenig untersuchte Extraktiv- und Bitterstoffe.

Alchorninum, Alchornin.

Von Bilz im Jahr 1816 in der Alcornocorinde aufgefunden und am reinsten aus dem Splint derselben durch Aether auszuziehen; krystallisirt aus der geistigen Lösung in weißen Sternchen, fühlt sich fettig an, ist leichter als Wasser und schwerer als Weingeist, geschmacklos und neutral und löst sich in kaltem absolutem Alkohol, in Aether und Terpenthinöl leicht, schwierig in 80procentigem Weingeist, gar nicht in kaltem und wenig in heißen fetten Oelen, aus welchen es sich aber beim Erkalten nicht wieder abscheidet.

Alisminum, Alismin.

Von Juch in Alisma Plantago aufgefunden, hat einen scharfen und bitteren Geschmack, der durch Säuren gemildert werden soll.

Amanitinum, Amanitin.

Nach Latellier der giftige Stoff von Agaricus muscarius, Ag. bulbosus und anderer giftiger Blätterschwämme, welcher aus dem durch Kochen vom Eiweiß abgeschiedenen und mit Bleießig gefällten Saft, nach dem das Blei durch Schwefelwasserstoffgas entfernt ist, durch Abdampfen im unreinen Zustand und reiner dadurch dargestellt wird, daß man den Rückstand erst mit Aether behandelt, dann in Alkohol löst und die filtrirte Lösung verdampft; es bildet eine braune, nicht krystallisirbare, geruchs- und geschmacklose, schwach alkalisch reagirende Masse, welche beim Sättigen mit Säure erst ein reineres Kalisalz, dann aber gefärbte Krystalle giebt, welche noch eine Verbindung des Stoffes sein sollen und giftig wirken.

Arnicinum, Arnicin.

Nach Chevallier und Lassaigue erhält die Wohlverleywurzel einen bräunlich gelben, in Wasser und Alkohol löslichen, durch Gallustinktur und Bleießig fällbaren Extractivstoff. Pfaff bezeichnet als wirkenden Bestandtheil dieser Wurzel ein scharfes, grünliches Harz.

Asarinum, Asarin.

Nach Lassaigue und Feneulle durch Behandlung der Haselwurzel- abkochung mit Bleizucker, Entfernen des Bleies aus der Flüssigkeit, Verdampfen des Filtrates, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Verdunsten der geistigen Lösung darzustellen, wobei ein bitteres und eckelhaft schmeckendes, gelbbraunes, leicht in Alkohol und Wasser lösliches, durch Gallustinktur und Bleießig fällbares Extrakt zurückbleibt.

Asclepinum, Asclepin.

Nach Feneulle aus der Wurzel von Asclepias Vincetoxicum wie das Asarin darzustellen, aber endlich durch wiederholtes Behandeln mit Wasser von einem Harz zu trennen; es bildet ein gelbes, hygroskopisches, neutrales, stickstoffreies, in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist leicht lösliches, bitter schmeckendes Extrakt, dessen Lösung durch Gallustinktur, Quecksilberchlorid und basisch essigsaures Blei, aber nicht durch neutrales essigsaures Blei gefällt wird, und erregt in Gaben von 3 Granen Uebelkeiten, Ekel und Erbrechen.

Bueninum, Buenin.

Nach Buchner in der Rinde von *Buena hexandra* enthalten; ist braun, geruchlos, bitter schmeckend, in Wasser und Alkohol löslich und nicht durch Gallustinctur fällbar.

Californinum, Californin.

Von Winkler ganz neuerdings in der *China californica* durch Ausziehen des weingeistigen Extractes mit Wasser, Fällen der wässerigen Lösung mit Bleizucker, Verdampfen des vom Bleiüberschuß befreiten Filtrates zur Extractconsistenz, Auflösen des Rückstandes in Alkohol von 90%, Digeriren der Lösung mit thierischer Kohle und Fällen des Filtrates mit Aether dargestellt; ist trocken goldgelb, nicht krystallinisch, von salicinähnlichem Geschmack, löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe, ist gar nicht in Aether löslich, wird von Schwefelsäure nicht geröthet und aus seiner wässerigen Lösung weder durch Gallustinctur, noch durch die Chloride von Platin, Quecksilber und Eisen oder durch neutrales essigsaures Bleioryd niedergeschlagen.

Carduibenedictin, Carduibenedictin, Cardobenedictin, bitter, Centaurin.

Von Morin aus dem frischen Kraut von *Centaurea benedicta* durch Extraction mit Alkohol, Befreiung des Extractes vom Chlorophyll durch Aether, Auflösen des Restes in Wasser, Fällung der wässerigen Lösung mit Bleizucker, Verdampfen des vom Bleiüberschuß befreieten Filtrates, Lösen des Rückstandes mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung dargestellt; ein gelbbraunes, sehr bitteres, in Wasser, Weingeist und Aether lösliches Extract, dessen wässerige Lösung von Alkalien verdunkelt und von Bleiessig, aber nicht von Bleizucker und Quecksilberchlorid gefällt wird. Unter dem Namen *Cnicin* (von *Cnicus*, dem systematischen Gattungsnamen des Carduibenedictenkrautes) erwähnt ganz neuerdings Bouchardat in Beziehung auf die optischen Eigenschaften dieser Substanz, einen von Nativelle aus dem Cardobenedictenkraute dargestellten Stoff, welcher in weißen Nadeln krystallisirt und sich ungemein leicht verändert, also in dieser Beziehung sich dem von Brandes dargestellten und beschriebenen *Menyanthin* nähert; weitere Nachrichten fehlen noch. Der Bitterstoff der *Erythraea Centaurium* ist nur als dunkelbraunes Extract bekannt.

Cascarillinum, Cascarillin, Cascarillbitter.

Von Brandes durch Ausziehung des geistigen Extractes der Cascarillrinde mit Wasser und Verdampfen des Auszuges erhalten; ein gelbbraunes, sehr bitteres Extract, welches alkalischer Natur sein soll, wovon Trommsdorff aber nachwies, daß es, durch Ausziehen des wässerigen Extractes mit Weingeist erhalten, diese Alkalität nicht besitze.

Cassinum, Cassin.

Nach Caventou in dem Marke der Früchte von *Cassia Fistula* enthalten; ein nicht krystallisirbarer, sehr bitter schmeckender, in Wasser und Weingeist löslicher und aus seinen Lösungen durch Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure, aber nicht durch Essigsäure fällbarer Extractivstoff.

Colocynthinum, Colocynthin, Coloquintenbitter.

Dieser Stoff wurde schon von Bauquelin durch bloße Extraction des Coloquintenmarkes und von Meißner durch nochmaliges Lösen dieses Extractes in Wasser dargestellt; reiner lehrten ihn Braconnot und Her-

berger bereiten, indem ersterer das von den Kernen befreite Mark mit Wasser auszog, die Lösung verdunstete, den Rückstand in Alkohol aufnahm, das Filtrat verdampfte und den Rückstand mit wenig Wasser auswusch, letzterer ihn aber in vielem warmem Wasser löste, die Lösung mit Bleizucker fällte, das vom Bleiüberschuss befreite Filtrat concentrirte, dann mit Ammoniak fällte, den Niederschlag in Alkohol löste, die geistige Lösung mit thierischer Kohle digerirte und das Filtrat verdampfte. Das Colocynthin bildet eine gelbbraune oder röthliche, durchscheinende, pulverisirbare, intensiv bitter schmeckende, nach Braconnot schwach alkalisch reagirende, in der Hitze schmelzende, wie ein Harz brennende und ammoniakhaltige Producte gebende Masse, welche sich schon in 5 Theilen Wasser und auch in Alkohol und Aether löst, von Salpetersäure zersetzt und in ihrer wässerigen Lösung von Säuren und zerfließlichen Salzen als klebrige, in Wasser nicht mehr lösliche Masse, von Chlor weiß und auch von schwefelsaurem Eisenoryd und salpetersaurem Quecksilberoryd, aber nicht von Gallustinctur (das Braconnot'sche ist dadurch fällbar), Alkalien und Erden niedergeschlagen wird.

Colletium, Colletium.

Von Reuß aus dem geistigen und eingedampften Auszug der Colletia spinosa durch Wasser ausgezogen und daraus durch Fällen mit essigsaurem Blei, Behandeln des Filtrates mit Schwefelwasserstoff und des entstandenen Schwefelbleis mit Alkohol und Verdampfen der geistigen Lösung in kleinen spießigen Krystallen abgetrennt, deren Lösung von Aetzkali und Gallustinctur gefällt, von Platinchlorid und oralsaurem Kali getrübt und von anderen Metallsalzen nicht verändert wurde.

Corticium, Corticin.

Von Braconnot aus der Rinde von Populus tremula dargestellt, indem er das wässerige Extrakt derselben in Alkohol aufnahm, die geistige Lösung mit Magnesia behandelte, den Niederschlag erst mit verdünnter Essigsäure auswusch, dann in heißer concentrirter Essigsäure löste und die Lösung durch Wasser niederschlug; es bildet bräunlichgelbe Flocken, reagirt nicht sauer, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Essigsäure und Schwefelsäure und auch in Alkalien; die wässerige Lösung wird durch Säuren, Kochsalz, Blei-, Kupfer-, Silber- und Eisensalze gefällt.

Cytisinum und Cathartinum; Cytisin und Cathartin.

Chevallier und Lassaigue entdeckten in den Früchten des Bohnenbaumes (Cytisus Laburnum) eine gelbgrüne, bittere, durch Bleiesig und salpetersaures Silberoryd fällbare Substanz, die sie für eigenthümlich hielten, von der aber Peschier nachwies, daß sie mit dem von Lassaigue und Feneulle in den Senesblättern und Senesbälgen entdeckten Cathartin identisch sei und auch in Anagris foetida und Coronilla varia vorkomme. Man erhält letzteres nach Lassaigue und Feneulle, wenn man die helle Abkochung der Senesblätter mit Bleizucker fällt, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, das Filtrat eindampft, den Rückstand in Alkohol aufnimmt, die geistige Lösung verdampft, das vorhandene essigsaure Kali durch Vermischen und Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zersetzt, die Lösung filtrirt und nochmals mit Bleizucker fällt, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, das Filtrat concentrirt, mit Magnesia kocht, die helle Flüssigkeit mit thierischer Kohle digerirt und eindampft. Das Cathartin bildet ein gelbbraunes, nicht

krystallisirbares, hygroskopisches Extract, hat einen bitteren und ekelhaften Geschmack, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und wird in seiner wässerigen Lösung durch Gallustinctur, salpetersaures Silberoryd und basisches essigsaures Bleioryd gelb und von schwefelsaurer Thonerde braun gefällt, aber nicht von neutralem essigsaurem Bleioryd und Brechweinstein verändert; es wird in der Hitze unter Bildung von etwas Ammoniak zersezt, durch Chlor, aber nicht durch Jod zerstört und durch Alkalien dunkler gefärbt. Das Cathartin soll purgirend wirken, aber viel von dieser Eigenschaft durch längeres Kochen der wässerigen Lösung verlieren, Heerlein wies aber in der neuesten Zeit nach, daß es gar nicht purgirend wirke und zusammengesetzter Natur sei.

Diosminum, Diosmin.

Von Brandes in den Buccoblättern (von *Diosma crenata*) aufgefunden; eine hellbräunlich gelbe, sehr zähe und klebrige, etwas stechend und bitter schmeckende Substanz, welche sich wohl in Wasser, aber nicht in kochendem Alkohol und Aether löst.

Ergotinum, Ergotin.

Von Wiggers 1831 im Mutterkorn entdeckt; dieses wird im zerstoßenen Zustand erst mit Aether erschöpft, dann aber mit kochendem Alkohol ausgezogen, der geistige Auszug eingedampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei das Ergotin zurückbleibt. Es stellt nach dem Trocknen ein braunrothes, beim Erwärmen eigenthümlich widerlich aromatisch riechendes, scharf und bitterlich schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Aether unlöslich, in Weingeist mit rothbrauner Farbe, in concentrirter Essigsäure und alkalischen Laugen, aber nicht in verdünnten Säuren löslich ist; die weingeistige Lösung wird durch Wasser getrübt, die essigsaure graubraun und die alkalische durch Säuren gefällt. Es wird in der Hitze zersezt, ohne zu schmelzen, von warmer Salpetersäure ohne Bildung von Schleimsäure oder Dralsäure zersezt und von concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe gelöst und daraus durch Wasser graubraun niedergeschlagen. Es wirkt narcotisch giftig und langsam tödtend.

Die Vergiftungen mit Mutterkorn (s. Bd. 1. 585) können in manchen Jahren sehr häufig vorkommen und müssen, wenn die von Wiggers angegebenen Resultate über das Ergotin richtig sind, durch dieses bedingt werden; sie geben sich kund durch eine entzündliche Affektion der gastrischen Organe, besonders durch heftiges Erbrechen, heftige Schmerzen im Unterleibe und häufige Darmausleerungen, verbunden meist mit Speichelfluß und Heißhunger, und durch das Ergriffensein des Nervensystems, namentlich durch das Kriebeln und Gefühl von Ameisenlaufen, die verschiedenen Formen der Lähmungen und des Krampfes, und bei gänzlich gesunkenem Nerveneinfluß durch brandiges Absterben, Verdorren und Abfallen der Gliedmaßen. Man giebt bei zeitiger Erkenntniß Brech- und Abführungsmittel, hierauf schleimige und ölige Mittel, im Nothfall Milch, und zuletzt behufs der Belebung und Erhebung der deprimirten Nerventhätigkeit flüchtig reizende Mittel, wie Camphor, Ammonium, Aether und Naphtha. — Eine genaue chemische Nachweisung der Mutterkornvergiftung läßt sich bis jetzt noch nicht darlegen, da das Ergotin, wenn es wirklich der giftige Stoff des Mutterkorns ist, in seinen chemischen Eigenschaften noch zu wenig bekannt ist.

Faginum, Fagin.

Von Herberger in den Bucheckern aufgefunden; ein gelbliches, edelhaft bitteres, nicht für sich, aber scheinbar mit Wasser und Alkohol flüchtiges narfotisches Extrakt, welches sich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren löst, ohne mit letzteren krystallisirbare Verbindungen zu geben. Zanon erhielt durch Anstoßen der ausgepreßten Bucheckern mit Wasser, Filtriren der Emulsion, Fällen des Filtrates mit überschüssigem Kalkhydrat, Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten des geistigen Auszuges eine gelbe, klebrige Masse von süßlichem Geschmack, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst und mit Schwefelsäure eine neutrale, in kleinen grüngelben Prismen krystallisirende, in Wasser und Alkohol lösliche, bitter schmeckende Verbindung liefert; es ist sehr möglich, daß dieses Fagin wirklich alkalischer Natur ist, da es unmittelbar aus der Bucheckeremulsion auch durch Ammoniak, Kohlensäure, Alkalien und Magnesia niedergeschlagen wird.

Granatinum, Granatin.

Bereits Mitouard entdeckte in der Granatwurzelrinde neben Mannit eine krystallisirbare Substanz, die aber nicht näher beschrieben, aber von Wackenroder bei einer späteren Untersuchung dieser Wurzelrinde nicht aufgefunden wurde, während Latour de Trie Cenedella unter dem Namen Granadin das Mannit als eine eigenthümliche Substanz annehmen. Landerer stellte das wirkliche Granatin erst 1836 rein dar, indem er das warm bereitete wässerige Extrakt der Wurzelrinde mit Alkohol von 0,84 spec. Gewicht digerirte, die grünlich gelbe, widerlich bitter-schmeckende Lösung an der Sonne verdunsten ließ, den körnigen Rückstand mit schwachem Weingeist zu wiederholten Malen abwusch, dann in kochendem Alkohol löste, die Lösung durch thierische Kohle entfärbte und heiß filtrirte, wo sich beim Erkalten des Filtrates ein zartes Pulver und beim Verdunsten der hiervon abgehoffenen Flüssigkeit eine krystallinische, aus weißen, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten, kleinen Krystallen bestehende Masse abschied; das so gewonnene Granatin hatte keinen Geruch, beim Kauern einen sehr scharfen, dem unreinen Piperin ähnlichen Geschmack, löste sich in 200 Theilen Wasser, schmolz im Platinlöffel unter Bräunung und ließ sich in verschlossenen Gefäßen erhitzen, zum Theil verflüchtigen; die sublimirten Krystalle hatten aber nicht mehr einen scharfen, sondern einen feinen fast süßlichen Geschmack. Diese Eigenschaften unterscheiden das Granatin hinreichend von dem Mannit. Unter dem Namen Punicin hat Righini ganz neuerdings aus der Granatwurzelrinde einen Stoff auf die Weise dargestellt, daß er das durch Weingeist und Wasser erhaltene und getrocknete Extrakt mit $\frac{1}{2}$ Aegkali vermischte mit 8 Th. Wasser unter Umrühren im Wasserbad erhitzen, dann das Kali vorsichtig durch Schwefelsäure neutralisirte und die hierbei sich abscheidende ölig-harzige Substanz nach gehörigem Auswaschen bis auf -6°C . abkühlte, wobei er ein gelblich weißes, dem Veratrin ähnlich riechendes und scharf schmeckendes Pulver erhielt, welches sich in Säuren löste, daraus durch Ammoniak wieder niedergeschlagen wurde, und unter Ausblähen und Entwicklung reizender Dämpfe verbrannte.

Guacinum, Guacin.

Wurde von Fauré aus den Guacoblättern auf die Art dargestellt, daß er diese mit Aether auszog, den ätherischen Auszug verdunsten ließ,

den Rückstand mit Alkohol auszog, die geistige Lösung abdestillirte und dann mit kochendem Wasser behandelte, die wässerige, heiß filtrirte Lösung verdunstete und den Rückstand in absolutem Alkohol auflöste; beim Verdunsten dieser geistigen Lösung hinterbleibt das Guacin als eine gelbbraune, bröckliche Masse, welche sehr bitter schmeckt, sich nur wenig in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether löst, von concentrirter Salpetersäure mit gelber, von concentrirter Schwefelsäure mit acajouröther und von Salzsäure fast ohne Farbe gelöst, aus beiden letzteren Säuren durch Wasser wieder niedergeschlagen wird und bei $+ 100^{\circ}\text{C}$. schmilzt.

Guajacinum, Guajacin.

Von Trommsdorff aus dem Holz oder der Rinde des Guajacbaumes auf die Weise dargestellt, daß er mit Alkohol erschöpfte, den geistigen Auszug mit Wasser vermischt abdestillirte, von dem abgetrennten Harz die wässerige Flüssigkeit trennte, diese zur Trockene verdunstete, den Rückstand in Alkohol löste, die geistige Lösung verdampfte, die extraktartige Masse aufnahm und die wässerige Lösung so lange mit einer verdünnten Mineralsäure vermischte, als ein Niederschlag entstand, der ausgewaschen und getrocknet wurde. Es bildet eine feste dunkelgelbe Masse, die beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver giebt, ist luftbeständig und geruchlos, hat einen sehr tragenden, dem Senegin ähnlichen und bitteren Geschmack und löst sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether; die wässerige Lösung ist neutral und wird durch Alkalien nicht verändert, durch starke Säuren gelb und pulverig, bald harzartig zusammenbackend, aber nicht durch schwere Metallsalze und auch nur wenig von Bleießig niedergeschlagen; es bläht sich beim Erhitzen auf, entwickelt aromatisch riechende, ammoniakfreie Dämpfe, verbrennt an der Luft erhitzt und wird von Salpetersäure anfangs in ein gelbes Harz, später in Drallsäure verwandelt. Das Guajacin ist ein Bestandtheil des officinellen Guajakharzes und bedingt theilweise dessen medicinische Wirkungen und seinen tragenden Geschmack.

Ilicium, Ilicin, Stechapfenbitter.

Von Delesschamps aus den Blättern von *Ilex aquifolium* auf die Weise dargestellt, daß er den wässerigen Auszug der Blätter durch Bleießig fällte, das Filtrat verdunstete, den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol behandelte und die geistige Lösung der freiwilligen Verdunstung überließ, wobei sich braungelbe, durchscheinende, bitter schmeckende Krystalle abschieden, die sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser lösten; die Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. Das Ilicin ist als ein wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber und Wassersucht empfohlen worden.

Kaempferidum, Kämpferid.

Von Brandes aus der Galgantwurzel auf die Weise dargestellt, daß er diese im Deplacirungsapparat mit Aether auszog, den ätherischen Auszug verdunstete und den zurückbleibenden balsamischen, braunen, zähen Körper so oft in Alkohol löste und die Lösung freiwillig verdunstete, bis sich dabei kein brauner Stoff mehr abscheidet, während das Kämpferid in der Lösung bleibt und nach dem Verdunsten etwas gelblich, aber geruch- und geschmacklos ist, sich in 25 Theilen Aether, weniger leicht in Alkohol und sehr wenig in Wasser, aber leicht in heißer Essigsäure und in Ammoniak löst; die essigsaure Lösung wird anfangs durch Ammoniak gefällt, der

Niederschlag verschwindet aber bei mehr Zusatz von Ammoniak; in kohlenfauren Alkalien löst es sich unter Entwicklung von Kohlensäure, in ägenden Alkalien mit gelber Farbe und in concentrirter Schwefelsäure mit schön blaugrüner Farbe. Es ist von Brandes elementarisch zerlegt und stickstofffrei, nämlich aus 65,55 Kohlenstoff, 4,26 Wasserstoff und 50,59 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden worden.

Lapathinum, Lapathin.

Von Buchner und Herberger auf die beim Rhabarberin anzugebende Weise aus der Grindwurzel dargestellt; eine trockene, harte, firnisartige, nicht krystallisirbare Masse, welche an der Luft etwas feucht wird, sehr bitter schmeckt, den Speichel gelb färbt und sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Oelen löst und in der wässerigen Lösung durch Chlor flockig gefällt und durch Alkalien gebräunt, durch Säuren aber nicht wieder gelb wird; es schließt sich wahrscheinlich dem Rhabarberin an.

Lepidinum, Lepidin.

Nach Lerour in allen Lepidium - Arten, besonders während der Reife in den Spizen und Samen enthalten; man kocht diese mit schwefelfaurem Wasser aus, sättigt die Abkochung mit Kalk, verdampft das Filtrat bis zur Ausscheidung des Gypses und dann bis zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und verdunstet die Lösung, wobei das Lepidin als eine braune durchscheinende, nicht krystallisirbare, an der Luft unveränderliche Masse zurückbleibt; es ist fast geruchlos, schmeckt sehr bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Oelen, gar nicht in Aether, verbindet sich weder mit Alkalien noch mit Säuren und ist in der Wärme schmelzbar. Es soll fieberwidrig wirken.

Ligustrinum, Ligustrin.

Von Poler in der Rinde der Rainweide (*Ligustrum vulgare*) entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß er sie mit Alkohol erschöpfte, den Auszug abdestillirte, den Rückstand mit Wasser verdünnte, die vom Chlorophyll befreite Flüssigkeit mit Hefen in Gährung versetzte, nach beendigter Gährung filtrirte, mit Kalk digerirte, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisirte, dann etwas verdampfte, die concentrirte Flüssigkeit erst mit Drasäure und dann mit Bleiessig behandelte, dann die vom Bleiüberschuß befreite Flüssigkeit im Wasserbad vollständig eindampfte, den Rückstand in wenig kochendem Alkohol löste, das Mannit auskrystallisiren ließ, den noch vorhandenen Schleimzucker möglichst durch kalten Weingeist abschied und endlich eindampfte, wobei er das Ligustrin als eine mit Schleimzucker und essigsauren Salzen verunreinigte, hell honiggelbe, extraktartige Masse erhielt; es ist bitter und löst sich leicht in Wasser und schwachem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol und Aether; die wässrige Lösung wird durch Alkalien und Metallsalze nicht gefällt, aber durch concentrirte Schwefelsäure kornblumenblau bis schwarz indigoblau gefärbt und durch verdünnte Schwefelsäure beim längeren Kochen in eine weißröthliche, in Wasser nicht, in Weingeist lösliche, nicht mehr bitter, sondern scharf schmeckende, harzige Substanz verwandelt, welche jedoch durch concentrirte Schwefelsäure noch blau gefärbt wird.

Lolinum, Lolin.

Von Bley aus den Samen des Taumellolchs (*Lolium tremulentum*) auf die Weise dargestellt, daß er diese mit kaltem Wasser auszog, den Auszug eindampfte, das Extrakt in absolutem Alkohol aufnahm, die

geistige Lösung bis auf $\frac{1}{2}$ abdestillirte, den Rückstand mit Wasser auszog, die filtrirte Lösung zur Trockene verdunstete, das Hinterbleibende in Alkohol auflöste und die Lösung mit Aether fällte, den Niederschlag aber mit Aether auswusch und trocknete, wo es eine schmutzigweiße, leichte, blättrig-pulverige Substanz darstellt, die sich in Wasser und heißem Alkohol, aber nicht in kaltem Alkohol und in Aether löst, in der Hitze schmilzt und durch concentrirte Säuren zersezt wird; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, reducirt Goldchlorid und wird von Kali stark weiß, von Bleizucker, Leimlösung und Gallustinctur wenig gefällt, von salpetersaurem Silberoryd getrübt und von den Chloriden des Platins, Quecksilbers und Eisens, Kalkwasser, Ammoniak und Jodtinctur nicht verändert. Das Lolin soll der energisch wirkende, narfotische Stoff des Taumellolchs sein.

Lobelinum, Lobelin.

Von Reinsch in dem Kraut von *Lobelia inflata* aufgefunden und auf die Weise dargestellt, daß er das weingeistige Extract desselben mit Aether erschöpfte, das darin Unlösliche in Alkohol von 94% aufnahm, die geistige Lösung verdampfte, den Rückstand mit Wasser auszog und die sauer reagirende, gelblich braune, schwach bitter und hintennach äußerst fragend und tabackähnlich schmeckende Lösung verdunstete, wobei das Lobelin als eine glänzende, schwach gelblich gefärbte, hygroskopische, gummiartige Substanz zurückblieb; es schmilzt leicht unter Entwicklung eines stechenden, eigenthümlich riechenden Dampfes und verbrennt mit heller Flamme, löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, und die wässerige Lösung wird durch Jodtinctur gebräunt, durch essigsaures Eisenoryd dunkelbraun gefärbt und durch Gallustinctur voluminös weiß, durch salpetersaures Quecksilberorydul hellgelb und durch salpetersaures Silber weiß gefällt.

Lupininum, Lupinin.

Nach Cassola in den Samen der gewöhnlichen Feigbohne enthalten und auf die Weise darzustellen, daß man das Mehl derselben mit Alkohol von 40° B. auszieht, die geistige Lösung verdunstet, den Rückstand in Wasser löst, die Lösung mit thierischer Kohle entfärbt und das Filtrat zur Syrupsdicke verdunstet, wobei sich das Lupinin in kleinen, nicht krystallinischen, weißen, durchscheinenden, an der Luft zerfließlichen, sehr bitteren Körnern absetzt, die sich leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol und Aether lösen und von Säuren und Alkalien nicht verändert zu werden scheinen.

Lycopinum, Lycopin.

Nach Geiger in den Blättern von *Lycopus europaeus* enthalten, welche man mit Weingeist auszieht, die Tinctur mit Wasser vermischt, filtrirt, eindampft und den Rückstand durch wiederholte abwechselnde Lösung in Wasser und Aether reinigt; es bildet eine blasgelbe oder fast farblose, spröde, durchsichtige, in der Wärme zu öligen Tropfen schmelzende Masse, schmeckt bitter und löst sich schwierig in Wasser, Alkalien und Säuren, leicht in Weingeist, Aether und Essigsäure.

Mercurialinum, Mercurialin, Bingelkrautbitter.

Von Feneulle aus dem eingedickten Saft von *Mercurialis annua* auf die Weise dargestellt, daß er ihn mit Wasser auszog, die Lösung mit Bleizucker fällte, das Filtrat vom Bleiüberschuß befreite, eindampfte und nochmals so behandelte; beim Verdampfen hinterbleibt eine gelbliche,

bittere, purgirend wirkende, extraktartige Masse, deren Lösung in Wasser sowohl durch Quecksilberchlorid und Gallustinktur, als auch durch basisches essigsaures Blei gefällt wird.

Menyanthinum, Menyanthin, Bitterkleeblätter.

Von Trommsdorff im unreinen, von Brandes im reineren Zustand durch Ausziehen des wässerigen Extractes von *Menyanthes trifoliata* mit Alkohol, Fällen der Lösung mit Bleiessig, Zerlegen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten und im Jahr 1842 noch reiner auf die Weise dargestellt, daß er das trockene Kraut im Deplacirungsapparat mit Alkohol von 70 bis 75 % auszog, den Auszug abdestillirte, den wässerigen Rückstand filtrirte, mit Hefen in Gährung versetzte und die gegohrne und filtrirte Flüssigkeit auf je 1 Pfund Kraut mit 2 Unzen in Wasser vertheiltem Bleiorxydhydrat unter öfterem Umschütteln so lange stehen ließ, bis die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelb und grünlich schillernd erschien, worauf er sie filtrirte, durch Schwefelwasserstoffgas das aufgelöste Bleiorxyd entfernte, das Extract mit Alkohol von 95 % übergoss, damit einige Tage stehen ließ, die bräunlich gelbe Lösung abgoss, diese mit thierischer Kohle schüttelte, filtrirte, im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstete, die zurückbleibende, weingelbe, syrupdicke Masse in so viel Wasser löste, als noch eine weißliche Abscheidung statt fand, die sich in ölig-harzigen Tropfen vereinigende ausgeschiedene Substanz entfernte und endlich wieder im luftleeren Raume verdampfte. Das so erhaltene Menyanthin bildet eine gelblichweiße, theils körnig-krySTALLINISCHE, theils amorphe Masse, bräunt sich an der Luft sehr schnell unter Aufnahme von Sauerstoff, hat einen rein bitteren Geschmack und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und alkoholhaltigem Aether, aber nicht in reinem Aether; die wässerige Lösung wird durch die Anwesenheit von Kaltsalzen von fixen Alkalien getrübt, von Ammoniak, Chlorbarium und essigsaurem Blei nicht verändert, von Zinnchlorid und Gallustinktur schwach getrübt und von Platinchlorid unbedeutend gelblich, von salpetersaurem Silberoxyd schwach weiß, von Quecksilbersalzen und schwefelsaurem Kupferoxyd weiß und von schwefelsaurem Eisenoxydul weiß (aber als Gyps, vom Kalk herrührend) niedergeschlagen. Das Menyanthin zerfällt leicht in der Hitze und verbrennt mit Hinterlassung von etwas Kalk.

Mudarinum, Mudarin.

Wurde von Duncan als der brechenenerregende Stoff der Wurzel von *Calotropis Mudarii* erkannt und im unreinen Zustand auf die Weise dargestellt, daß er sie mit Alkohol erschöpfte, den Auszug verdunstete, das Extract in Wasser aufnahm und die Lösung verdunstete, wobei er eine hellbraune, durchsichtige, zersprünge Masse erhielt, die geruchlos war, eckelhaft bitter schmeckte, und sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Delen löste; die in der Kälte gesättigte Lösung in Wasser trübt sich beim Erwärmen, gelatinirt und scheidet endlich ein pechartiges Coagulum ab, welches sich zwar nicht wieder beim Abkühlen, aber doch in frisch aufgegossenem kaltem Wasser oder bei Zusatz von Alkohol löst, welcher überhaupt diese Erscheinung verhindert.

Narcitinum, Narcitin.

Von Jourdain in allen Theilen der Wiesenmarcisse (*Narcissus Pseudo-Narcissus*) in großer Menge, so wie auch in anderen Narcissen aufgefunden, bildet eine weißliche, durchscheinende, zerfließliche, schwach-

riechende und schmeckende, brechennerregende, in Wasser, Alkohol und Säuren lösliche Substanz.

Nigellinum, Nigellin.

Von Reinsch aus den Schwarzkümmelsamen durch Ausziehen mit 78procentigem Weingeist, Abdestillation des Weingeistes, Verdampfen der dunkelrothbraunen, von der grünen öligen Substanz getrennten Flüssigkeit bis zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit Aether, bis dieser nichts mehr löst, Auflösen in der zwölffachen Gewichtsmenge Wasser, Verdampfen der wässerigen Lösung, nochmaliges Lösen des Extraktes in Wasser, Fällen durch Bleiessig, Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoffgas, Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit, Lösen des Rückstandes in 90procentigem Alkohol und Verdampfen der geistigen Lösung im Wasserbad dargestellt. Das so erhaltene Nigellin bildet eine nicht krystallisirbare, gelbliche, syrupartige dem venetianischen Terpenthin ähnliche, an der Luft zerfließende Masse, hat einen anhaltend bitteren und kratzenden Geschmack, auch einen schwachen, dem Schwarzkümmel ähnlichen Geruch, reagirt vorübergehend sauer (durch einen Rückhalt an Essigsäure) und löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether; die wässerige Lösung (in sehr verdünntem Zustand) wird durch Zusatz von wenig Ammoniak etwas dunkler und schillert bald darauf im reflectirten Lichte prächtig grün; sie wird durch Aetzkali dunkler gefärbt, von Gallustinktur nach einiger Zeit in gelben Flocken und von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid in reichlichen weißen Flocken gefällt, von salpetersaurem Silberoxyd nur am Licht dunkelbraun unter Reduction von etwas Silber, von Eisenchlorür erst nach einiger Zeit in wenigen weißen Flocken gefällt und nicht von Jodtinktur, Brechweinstein, essigsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul verändert. Das Nigellin schmilzt in der Hitze zu einer braunen Flüssigkeit, bläht sich scharf auf und brennt stark erhitzt mit heller nicht rußender Flamme und unter Verbreitung eines scharfen unangenehmen Geruches, ist nicht flüchtig und wird durch concentrirte Schwefelsäure in eine rothbraune, durch kohlenensaures Kali anfangs rosenroth, durch mehr aber farblos und grün schillernd werdende Flüssigkeit, durch erhitzte Salpetersäure in viel Drallsäure und eine stickstoffhaltige gelbe Säure und erhitzte Kalilauge in eine unauf lössliche, humusähnliche Substanz verwandelt.

Picrinum, Picrin.

Der von Le Royer in der Digitalis purpurea entdeckte, angeblich alkalische Stoff (s. Digitalin) ist von Radig als ein Bitterstoff erkannt und auf die Weise reiner dargestellt worden, daß er die wässerige Lösung des wässerigen Digitalisextraktes wiederholt mit Aether schüttelte, die ätherischen Lösungen mit Wasser vermischt der Destillation unterwarf, den sauren wässerigen vom abgeschiedenen Chlorophyll abfiltrirten Rückstand mit Bleiorxyd digerirte, das Filtrat eindampfte, den Rückstand mit Aether auszog und die Lösung verdunsten ließ, wobei er eine gelbbraune, krystallinische, hygroskopische, stark bitter-schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse erhielt, deren wässerige Lösung von essigsaurem Bleiorxyd und Quecksilberchlorid, aber nicht von kohlenensaurem Kali und Kupfervitriol gefällt wurde. — Radig fand auch einen kratzend schmeckenden Stoff in der Digitalis, den er Scaptin nannte.

Rhamninum, Rhamnin, Rhamnusbitter.

Nach Gerber in der Rinde von Rhamnus frangula enthalten und

bildet eine rothgelbe, durchsichtige, glänzende, sehr hygroskopische Masse, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigsäure, aber nicht in Aether löst; die wässrige Lösung reagirt sauer und wird durch Gallustinktur, Salzsäure, Schwefelsäure, salpetersaures Quecksilberoryd und salpetersaures Silberoryd gefällt und durch Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt. — Mit dem Namen Rhamnin bezeichnet auch Fleury eine Substanz, welche sich in dem Saft und dem Marke der Kreuzbeeren findet und sich sogleich oder bald nach seiner Bereitung in dicken Klumpen abscheidet und sich mitunter auch in dem Kreuzdornsyrop findet; sie bildet bald leichte, beim Trocknen nicht zusammenballende Flocken, bald kleinere Körner oder blumenföhlartige Massen, bald auch feine, in Büscheln vereinigte Nadeln, ist blaugelb, hat zwar einen eigenthümlichen, aber wenig hervorstechenden, dem Mehlteig ähnlichen Geschmack, ist nicht gährungsfähig, löst sich gar nicht oder nur wenig in Wasser, quillt in kochendem Wasser bedeutend auf und löst sich nicht in kaltem Alkohol und Aether, leicht in kochendem Alkohol zu einer beim Erkalten durchaus krystallisirenden Flüssigkeit, mit gelber, beim Zusatz von Säuren unter Abscheidung des aufgelösten Stoffes verschwindender Farbe in den reinen und kohlenfauren Alkalien, mit dunkelbrauner Farbe in kalter Salpetersäure und mit safrangelber in Schwefelsäure und Salzsäure; die sauren Lösungen werden durch Alkalien gefällt und entfärbt; von erhitzter Salpetersäure wird es erst mit dunkelbrauner, zuletzt mit gelber Farbe gelöst, indem sich Oxalsäure und eine in schön gelben, sehr kurzen, farrenkrautartig gruppirteten Nadeln krystallisirende Substanz bildet, die sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol löst, auch in Ammoniak löslich ist und damit beim Verdampfen an der Sonne lange goldgelbe Nadeln, zum Theil auch eine orangengelbe nicht krystallinische Masse giebt; die wässrige Lösung wird weder durch die Salze der Alkalien und alkalischen Erden, noch durch die der Metallsalze verändert. Man soll nach Fleury dieses Rhamnin, welches sich mehr den Farbstoffen nähert (vergl. über Rhamnin in der folgenden Abtheilung) aus dem Saft der noch etwas grünen Beeren auf die Weise darstellen, daß man diesen mehrere Male mit Wasser kocht und das Ganze vorsichtig noch heiß colirt; aus dem hell Durchgeseihten scheidet sich nach einigen Tagen das Rhamnin ab, welches auf ein Colirtuch gebracht, ausgepreßt, in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung noch heiß filtrirt und der Abkühlung überlassen, dann die krystallisirte Masse erst mit kaltem Wasser, dann mit schwachem Weingeist gewaschen und dann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Scordium, Scordium, Scordiumbitter.

Von Winkler aus dem Kraute von *Teucrium Scordium* auf die Weise dargestellt, daß er den geistigen mit Wasser verdünnten Auszug desselben der Destillation unterwarf, den wässrigen, noch mehr mit Wasser verdünnten filtrirten Rückstand mit Bleizucker fällte, das Filtrat vom Blei befreiete, eindampfte, den Rückstand mit warmem, alkoholfreiem Aether auszog und die Lösung verdunsten ließ, wobei er eine honiggelbe, fast durchsichtige, nach mehr Eintrocknen zu einem fast weißen Pulver zerreibliche Masse erhielt, welche stark bitter und aromatisch schmeckte, sich gar nicht in kaltem und nur wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether, unverändert in Salpetersäure und mit braungelber Farbe in

den Alkalien löste, in der Wärme schmolz, stärker erhitzt zerlegt wurde und sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe löste.

Scutellarinum, Scutellarin.

Von Cadet de Gassicourt in dem Kraute von *Scutellaria lateriflora* aufgefunden; ein hellbrauner, hygroskopischer, scharf bitter schmeckender Extraktivstoff, welcher sich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren löst, und in seiner wässerigen Lösung durch Alkalien geröthet wird.

Serpentinum, Serpentin.

Von Chevallier und Lassaigne aus der Schlangenzwurzel durch Fällung der hellen Abkochung mit Bleizucker, Auskochen des gewaschenen und getrockneten Niederschlages mit Alkohol, Verdunsten der geistigen Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Verdampfen als ein goldgelbes, scharf und bitter schmeckendes, von Alkalien braun gefärbt werdendes und in seiner wässerigen Lösung nur durch Bleiessig, aber nicht durch andere Metallsalze fällbares Extrakt dargestellt, welches das wirksame Prinzip der *Serpentaria* enthalten soll.

Simarubinum, Simarubin.

Nach Morin ist der Bitterstoff der Wurzelrinde von *Quassia Simaruba* von dem des Holzes verschieden; er wird durch Fällen des weingeistigen Auszuges der Wurzelrinde mit Bleizucker und Verdampfen der durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei geschiedenen Flüssigkeit als ein sehr bitteres, in Wasser und Alkohol lösliches Extrakt gewonnen, dessen Lösung durch Alkalien verdunkelt und durch Bleisalze, Eisensalze und Quecksilberchlorid nicht verändert wird.

Spigelinum, Spigelin.

Von Feneulle durch Fällen der Abkochung der Wurzel von *Spigelia anthelmia* mit Bleizucker, Verdampfen der vom Blei durch Schwefelwasserstoff geschiedenen Flüssigkeit, Behandeln des Rückstandes mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, nochmaliges Fällen mit Bleizucker und Behandeln der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, Kochen mit Magnesia und thierischer Kohle und Verdampfen als eine braungelbe, extraktartige Masse dargestellt, welche bitter und ekelhaft schmeckt, zugleich purgirend und narkotisch wirkt, stickstofffrei ist, sich in Wasser und Alkohol, aber kaum in Aether löst, in der wässerigen Lösung durch Bleiessig gefällt wird, sich in Salpetersäure mit gelber Farbe löst und von Schwefelsäure verkohlt wird.

Stictinum, Stictin.

Nach Weyden aus der zerkleinerten *Sticta pulmonacea* durch Behandlung mit 80procentigem Weingeist bei + 75 bis 100° C. auszu ziehen, den heiß colirten Auszug der Abkühlung zu überlassen, den gallertartigen Niederschlag abzufiltriren und getrocknet mit Aether zu behandeln, das darin Unlösliche in heißem Alkohol aufzunehmen, die Lösung mit thierischer Kohle zu behandeln und das heiße Filtrat der Abkühlung zu überlassen, wobei sich das Stictin gallertartig ausscheidet und beim Eintrocknen ein nicht vollkommen weißes Pulver darstellt, welches sich wenig in Wasser, kaum in Aether, aber sehr leicht in kochendem Alkohol löst und in seinen weingeistigen Lösungen sauer reagirt und von Wasser, Säuren, essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber niedergeschlagen, von Alkalien aber nur braun gefärbt wird.

Tremellinum, Tremellin.

Von Brandes aus der *Tremella mesenterica* dargestellt; eine hell-

röthlichbraune, anfangs fast geschmacklose, hintennach aber etwas scharfschmeckende Substanz, welche sich in Wasser, Alkohol, und Aether löst und aus letzterem in gelbröthlichen, glänzenden Körnern krystallisirt.

Als sehr unreine Extractiv- und Bitterstoffe sind noch zu erwähnen:
 Ballotin, nach Zori in den Blättern von *Ballota lanata*;
 Coriarin, nach Peschier und Esenbeck in den Blättern von *Coriaria myrtifolia*;
 Cynodin, nach Semmola in der Wurzel von *Digitaria Dactylon*;
 Eryonimin, nach Niederer in den Früchten von *Eronimus europaeus*;
 Geranin, nach Müller in den Geraniaceen;
 Hyssopin, nach Trommsdorff in *Hyssopus officinalis*;
 Juglandin, nach Buchner in den grünen Schalen der Früchte von *Juglans regia*;
 Pseudotorin, nach Brandes in *Atropa Belladonna*;
 Pyrethrin, nach Parisel in der Wurzel von *Anthemis Pyrethrum*;
 Spartiin, in *Spartium monospermum*;
 Tararacin, nach Poler in *Leontodon Taraxicum*;
 Zedoarin, nach Trommsdorff in der Wurzel von *Curcuma aromatica*.

2. F a r b s t o f f e.

Alcanninum.

Acidum anchusicum; Alcannin, Alcannaroth, Pseud-Alcamin, Anchusäure.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff der falschen Alcannawurzel wurde zuerst von John und später von Pelletier untersucht; letzterer ermittelte seine elementaren Bestandtheile und rechnete ihn zu den sauren Pflanzenstoffen. Man erhält ihn entweder durch unmittelbares Ausziehen der Wurzel mit Aether und freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung oder auf die Weise, daß man sie zuerst mit reinem Wasser erschöpft, dann mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Alkali auszieht und den alkalischen Auszug durch eine Säure fällt. — Das Alcannin bildet eine dunkelbraunrothe, feste, leicht schmelzbare Masse von harzigem Bruch, ist geruchlos und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser, aber leicht und mit rother Farbe in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen; die weingeistige Lösung wird durch Wasser nicht gefällt, aber beim längeren Kochen damit blaugrün und hinterläßt dann beim Verdampfen eine schwarze Masse, welche sich in Wasser und nur wenig in Alkohol mit Lilifarbe, in Terpenhöl mit blauer Farbe und schwierig in Alkalien löst und in ihren Lösungen durch Chlor roth, durch Alkalien blau gefärbt wird. Die weingeistige Lösung des Alcannin wird durch Zinnauflösung carmoisinroth, durch Bleizucker blau, durch Sublimat fleischfarbig und durch Eisenvitriol violett niedergeschlagen. In den überschüssigen Alkalien löst sich das Alcannin mit blauer Farbe; sind diese aber nicht im Ueberschuß, so bilden sich in Wasser schwer, aber in Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindungen. Selbst die Verbindung mit Magnesia ist in beiden Flüssigkeiten

löslich), aus welchen der Farbstoff durch Säuren wieder roth abgeschieden wird. Das Alcannin ist beim vorsichtigen Erhitzen nur zum Theil in violetten, den Joddämpfen ähnlichen, stechend riechenden Dämpfen flüchtig, wird aber zum großen Theil zersetzt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit amethystrother Farbe und wird von Salzsäure nicht merklich angegriffen, von kochender Salpetersäure aber in Dralsäure und eine bittere Substanz verwandelt. — Das Alcannin besteht aus 71,2 Kohlenstoff, 6,8 Wasserstoff und 22,0 Sauerstoff; es dient in den Apotheken zum Färben von Salben und Oelen und wird mitunter auch als Reagens auf Alkalien benutzt.

Bixinum.

Orellinum, Birin, Drellin, Orleangelb.

Allgemeines. In dem unter dem Namen Orlean bekannten eingedampften Saft fand Chevreul zwei Hauptstoffe, von denen der eine roth, wenig löslich in Wasser und mit orangerother Farbe in Alkohol und Aether löslich, der andere aber gelb und leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber schwer löslich in Aether ist und sich leicht auf gebeizte Zeuge mit gelber Farbe befestigen läßt. Preisser, welcher sich in der neuesten Zeit viel mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Farbstoffe beschäftigte und dabei die schon früher von anderen Chemikern aufgestellte Meinung bestätigt fand, daß die Farbstoffe das Produkt der Einwirkung von Sauerstoff (oder Ammoniak) auf farblose Stoffe seien, untersuchte auch in dieser Beziehung den Orlean und fand, daß er bei Behandlung desselben mit einer sehr verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, Digestion des Auszuges mit Bleioxydhydrat, Zersetzen des in Wasser vertheilten Niederschlages mit Schwefelwasserstoffgas und Verdampfen des Filtrates im Vacuo eine in weißen Nadeln krystallisirende Substanz erhielt, die er Birin nannte; es hat einen unangenehmen bitteren Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in Wasser und ist für sich sublimirbar; es löst sich mit gelber Farbe in Schwefelsäure, wird von Chromsäure und chromsaurem Kali nur langsam in einen orangegelben krystallinischen Körper verwandelt und geht bei gemeinschaftlichem Einfluß von Luft und Wasser in den dunkelrothen Farbstoff des Orleans über, welcher Birein benannt worden ist und nach Preisser ein dunkelrothbraunes, durch concentrirte Schwefelsäure blau werdendes Pulver darstellt.

Brasilinum.

Brasilin, Fernambukroth.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff des Fernambukholzes und rothen Brasilienholzes ist schon lange im unreinen Zustand als eine feste, dunkelrothgelbe, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Masse bekannt, deren röthlichgelbe wässrige Lösung an der Luft roth, durch wenig Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure blässer, durch mehr Säure unter Abscheidung von Flocken röther, durch Hydrothinsäure und schwefelige Säure entfärbt (aber durch Säuren wieder roth gefärbt), durch Alkalien

violett gefärbt und durch Bleiessig roth gefällt wird. Chevreul stellte zuerst den reinen Farbstoff durch Ausziehen des Holzes mit Wasser, Verdampfen des sauren Auszuges, Wiederauflösen in Wasser, Schütteln mit Bleioryd, Verdunsten der filtrirten Auflösung, Lösen des Rückstandes in Alkohol, Fällen des Gerbstoffes durch Leimlösung, Verdampfen des Filtrates, Wiederauflösen in Alkohol und langsames Verdunsten der filtrirten Lösung dar. Das dargestellte Fernambukroth bildet orangefarbige, nadel-förmige Krystalle und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; die wässrige Lösung zeigt mit den oben angeführten Reagentien die angeführten Erscheinungen; es ist in der Hitze nur in sehr geringer Menge flüchtig, während der größere Theil zersezt wird. Preissfer stellte auch den wirklichen Grundstoff des Fernambukrothes durch die beim Birin angegebene Weise dar und benannte ihn Brasilin. Dieses bildet kleine, farblose, vierseitige Nadeln, hat einen süßen, schwach bitterlichen Geschmack und löst sich leicht in Alkohol und Aether; die farblose wässrige Lösung wird an der Luft langsam gelb und an dem Rand roth, rascher beim Erhitzen und hinterläßt bei der freiwilligen Verdunstung an der Luft schön rothe Nadeln; für sich erhitzt verkohlt das Brasilin ohne Spur von Ammoniak (das Chevreul'sche Fernambukroth entwickelt Ammoniak); durch Salzsäure und Salpetersäure wird es an der Luft lebhaft roth gefärbt, durch letztere beim Erhitzen in Dralsäure verwandelt und durch Schwefelsäure erst gelöst und dann verkohlt. Im feuchten Zustand färbt sich das Brasilin in einer Atmosphäre von reinem Ammoniak nicht, so wie aber atmosphärische Luft Zutritt, oder beim Uebergießen mit Ammoniakflüssigkeit augenblicklich purpurroth; in den alkalischen Lagen löst sich das Brasilin an der Luft mit blutrother Farbe und die wässrige Lösung des reinen Brasilins wird durch Kalkwasser an der Luft roth gefärbt und durch essigsaures Blei gelblich weiß, an der Luft braun werdend, gefällt und reducirt in der Siedehitze salpetersaures Silberoryd und Goldchlorid; beim Erhitzen der Brasilinlösung mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich ohne weitere Gasentwicklung Ameisensäure und in der Flüssigkeit ist nach der Entfernung des schwefelsauren Manganoryduls ein veränderter rother Farbstoff enthalten; dieser bildet sich auch, wenn die Brasilinlösung mit Chromsäure oder gepulvertem saurem chromsaurem Kali in Berührung kommt, unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure und starkem Aufbrausen, und es scheidet sich aus der Flüssigkeit eine Verbindung des veränderten Farbstoffes, welches Brasilein benannt worden ist, mit Chromoryd als dunkel-carmoisinrother Lack ab, welcher sich schon beim Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser unter Abscheidung von Chromoryd zersezt. Dieses Brasilein unterscheidet sich von dem Brasilin dadurch, daß es nach der von Preissfer ausgeführten elementaren Zerlegung der Bleiorydverbindungen 2 Äquivalente Sauerstoff mehr enthält, als dieses; denn das Brasilin ist in der genannten Verbindung nach der Formel $C_{36}H_{14}O_{12}$, das Brasilein aber nach der Formel $C_{36}H_{14}O_{14}$ zusammengesetzt.

Carminum.

Carmin, Carminstoff, Coccusroth.

Allgemeines. Der reine Farbstoff des Carmins, womit sich auch der Farbstoff anderer Coccus-Arten identisch verhält, wurde von Belle-

tier und Caventou im Jahr 1818 auf die Weise dargestellt, daß sie zuerst die Cochenille durch Behandlung mit Aether vom Fett befreien, dann durch Alkohol kochend erschöpfen, den Weingeist größtentheils abdestilliren, den Rückstand in einem flachen Gefäße langsam verdunsteten, dann in kaltem absolutem Alkohol aufnahmen und die filtrirte Lösung mit ihrem gleichen Volumen Aether vermischten, wobei der Farbstoff niedergeschlagen wird und nach dem Trocknen eine hochrothe, syrupartige Masse oder purpurrothe, krystallinische Körner bildet und sich leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löst; die wässrige Lösung wird durch Säuren rothgelb und durch Alkalien violett gefärbt, aber nicht gefällt, und durch Alaunerdehydrat als ein schöner Laß niedergeschlagen. Preißer stellte den Grundstoff des Coccusrothes aus dem ätherischen (?) Auszug der Cochenille durch Behandeln mit Bleiorhydrat u. s. w., wie beim Virin angegeben worden ist, dar und erhielt ihn in blaßgelben Nadeln, welche durch wiederholtes Waschen mit Aether und Auspressen zwischen Filtrirpapier ganz farblos wurden; sie haben einen widerlichen Geschmack und lösen sich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether; sie färben sich schon an der Luft langsam, schneller beim Kochen der Lösung roth, welche letztere dabei rothe Flocken von Carmin fallen läßt; die Lösung im farblosen Zustand wird durch Alkalien unter Bildung eines Niederschlages violett gefärbt und von essigsäurem Blei anfangs weiß, an der Luft aber blau und violett werdend, niedergeschlagen; wird die farblose Carminlösung mit Chromsäure oder saurem chromsaurem Kali erhitzt, so bildet sich eine schön rothe Lösung, welche einen rothen Niederschlag abscheidet; in Mineralsäure löst sich das Carmin mit schön rother Farbe. Das Carmin, wie das Carmin, ist stickstoffhaltig, was auch schon Pelletier bei der elementaren Zerlegung des Coccusrothes fand, nämlich auf 49,33 Kohlenstoff, 6,66 Wasserstoff und 40,45 Sauerstoff auch 3,56 Stickstoff. — Es gehört eigentlich als animalischer Stoff in einen folgenden Abschnitt, ist aber wegen seiner Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen Virin und Brasilin, so wie noch einiger anderen folgenden Farbstoffe, deren Grundstoffe ebenfalls farblos sind, hier angereicht worden.

Carotinum.

Carotin.

Allgemeines. Dieser Farbstoff wurde von Wackenroder durch Ausziehen der gelben Rüben mit Aether, Verdampfen des ätherischen Auszuges, wiederholtes Auspressen zwischen Filtrirpapier und Auswaschen mit Ammoniak, nochmaliges Lösen in alkoholhaltigem Aether und gelindes Verdunsten dargestellt. Auch kann man es auf die angegebene Weise aus dem beim Erhitzen des frisch ausgepressten Möhrensaftes sich abscheidenden Coagulum ausziehen und reinigen. Es stellt kleine, rubinrothe, unter dem Mikroscope als vierseitige Tafeln sich zeigende Krystalle dar, hält sich selbst am Sonnenlicht lange unverändert, ist neutral, geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol und auch nur in Aether, wenn es noch ölhaltig ist, weshalb die letzte Krystallisation aus Aether, wenn der Carotin ganz rein sein soll, noch mit Ammoniak gewaschen werden muß; sehr leicht und mit schön gelber Farbe löst es sich in den Oelen, die Lösungen werden aber sehr

schnell durch den Einfluss des Lichtes oder durch das Ranzigwerden des Oeles zerstört; in Essigsäure und den Alkalien ist es nicht löslich, so wie es auch nicht flüchtig ist.

Carthaminum.

Carthamin, Saflorroth, Carthaminsäure.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff des Saflors wurde zuerst von Dufour und Marchais, später von John und J. W. Döbereiner genauer untersucht und wird auf die Weise isolirt, daß man den Saflor erst mit essigsaurem Wasser so lange behandelt, als dieses noch gelben Farbstoff löst, dann aber mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron auszieht, hierauf in die alkalische Flüssigkeit farbloses und gut ausgewaschenes Baumwollenzeug legt und Citronensaft zusetzt, welcher den Farbstoff niederschlägt, der sich mit der Faser der Baumwolle verbindet; nach dem Auswaschen des Zeuges mit Wasser bringt man es in einer reinen verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, welche den Farbstoff wieder aufnimmt, der nun wieder mit Citronensaft niedergeschlagen, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet wird. Er stellt eine feste pulverige Substanz dar, welche in Masse auf der Oberfläche schön grün und metallglänzend schimmernd, in dünnen Lagen aber schön purpurroth erscheint, im feuchten Zustand sauer reagirt und sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und noch schwieriger in Aether, aber leicht in Alkalien löst, und damit farblose oder gelbe Lösungen bildet, die beim Verdampfen zum Theil krystallisirbar sind und durch Säuren rosenroth gefällt werden. Mit Talkpulver angerieben, giebt das Carthamin die schönste rothe Schminke, welche unter dem Namen Rouge en feuilles, d'Espagne, de Portugal oder végétale bekannt ist. — Das Saflorgelb erhält man im unreinen Zustand, wenn der eingedampfte wässrige Auszug des Saflors in Weingeist aufgenommen, die filtrirte Lösung verdampft und der Rückstand noch einige Male in Weingeist und zuletzt in Aetherweingeist aufgelöst wird; beim Verdampfen dieser letzteren, filtrirten Lösung bleibt der Farbstoff als eine weiche, dunkelbraungelbe, stechend salzig und bitter schmeckende Masse zurück, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether löst; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, wird durch Säuren etwas entfärbt, durch Alkalien rothgelb und durch salzsaures Eisenoryd stark verdunkelt und durch Zinnauflösung und Bleizucker gelb und durch Kupfervitriol olivengrün niedergeschlagen, durch Chlor entfärbt und geht leicht unter Entwicklung eines unangenehmen knoblauchartigen Geruches in die saure Gährung über. — Preissler hat den Grundstoff des Saflorpigmentes ebenfalls isolirt, indem er den schwach alkalischen Auszug des zuvor mit Wasser behandelten Saflors mit Bleiorydhydrat digerirte, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzte und die Flüssigkeit im Vacuo verdampfte; er bildet weiße, bitterlich schmeckende, prismatische Nadeln, und löst sich nur sehr wenig in Wasser, etwas mehr in Weingeist; er wird in der Kälte von Salzsäure weder gelöst, noch gefärbt, von Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst, giebt in seiner wässrigen Lösung mit essigsaurem Blei einen weißen, an der Luft gelb und rosenroth werdenden Niederschlag und wird in Verbindung mit Sauerstoff nur gelb, bei gleichzeitiger Einwirkung von Al-

falien aber roth; Preisser nennt diesen farblosen Stoff, welcher für sich erhitzt schmilzt, aufbläht und unter Entwicklung eines stechenden Geruches zersetzt wird, Carthamin, den aber bei der Einwirkung von Citronensäure aus der rothen alkalischen Flüssigkeit in rothen Flocken sich abscheidenden Stoff Carthamin, welches sich nach der von dem Entdecker angestellten Elementaranalyse von dem Carthamin nur dadurch unterscheidet, daß es 2 Aequivalente Sauerstoff mehr enthält, denn ersteres ist nach der Formel $C_{26}H_8O_8$, letzteres nach der Formel $C_{26}H_8O_9$ zusammengesetzt. Den gelben Farbstoff des Saflors konnte Preisser, nach der angegebenen Methode reducirt, nicht krystallisirbar erhalten; er wird auch in seiner Lösung weder durch Chromsäure, noch durch Schwefelsäure und Braunstein oder Bleihyperoxyd roth und nach der von Preisser angestellten Elementaranalyse kann er als Grundstoff des Saflorrothes betrachtet werden, dem durch Einwirkung von Sauerstoff eine gewisse Menge Kohlenstoff und Wasserstoff entzogen worden ist, da seine Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_8O$ entspricht. — Das Saflorgelb ist als Arzneimittel vorgeschlagen worden.

Chicinum.

Chicin, Chikaroth.

Allgemeines. Dieses wurde von Boussingault durch Ausziehen des Chikafastes (s. Bd. 1. S. 557) mit Weingeist und Verdampfen als ein glänzendes krystallinisches Pulver erhalten, welches sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und schwierig in Oelen mit rubinrother, in Essigsäure mit dunkelgelber, in Salzsäure mit gelber, in Ammoniak mit pomeranzengelber, in kohlenfauren Alkalien mit rother Farbe löst und in der Hitze und durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt wird.

Curcuminum.

Curcumin, Curcumagelb.

Allgemeines. Der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel wurde von Vogel und Pelletier auf die Weise gewonnen, daß sie die gepulverte Wurzel mit kochendem Alkohol auszogen und den verdampften Auszug mit Aether behandelten, in welchem er sich löst und beim Verdampfen als eine braungelbe harzige Masse zurückbleibt. Im reineren Zustand lehrte diesen Farbstoff im Jahr 1842 A. Vogel darstellen; man soll nämlich die gepulverte Wurzel durch wiederholtes Behandeln mit kochendem Wasser von allen schleimigen und gummösen Theilen, so wie auch zum Theil vom Extraktivstoff befreien, dann nach dem Trocknen mit Alkohol von 80% auszuziehen, die tiefdunkelbraunrothe Tinktur zur Trockene verdunsten, den dunkelbraunen klebrigen, ätherischen Del, Extraktivstoff, eine Spur von Chlorcalcium und das Curcumin enthaltenden Rückstand mit Aether auszuziehen, in welchem sich nur ersteres und letzteres löst, die Lösung verdunsten, den braunrothen Rückstand, welcher sich durch bloßes Erwärmen nicht vollständig von dem Del trennen läßt, in Weingeist auflösen, die Lösung mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker fällen, den gelbrothen Niederschlag von Curcumin-Bleioxyd mit Wasser vertheilt durch

Schwefelwasserstoff zersetzen, das Filtrat eindampfen und den Rückstand durch Auflösen in Aether und Verdampfen der filtrirten Lösung reinigen. Das so dargestellte Curcumin stellt eine amorphe, nur bei sehr niedriger Temperatur zerreibliche, bei gewöhnlicher Temperatur schon wieder zusammenklebende, zimtbraune Masse dar, welche in dünnen Lagen durchsichtig und bei durchfallendem Lichte tiefroth ist, zerrieben aber ein schön farbiges Pulver darstellt: es scheint nicht krystallisirbar zu sein, schmilzt schon bei $+ 40^{\circ}$ vollkommen, ist aber nicht flüchtig, wird am Sonnenlicht bleicher und bei lang andauernder Einwirkung der Lichtstrahlen gelblich weiß und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether, auch mit carmoisinrother Farbe in concentrirten, aber nicht in verdünnten Säuren, und sehr leicht und mit brauner Farbe in den Alkalien, aus welchen es durch Säuren als ein gelber Niederschlag wieder abgetrennt wird; schon aus der Wurzel ziehen Alkalien den Farbstoff aus und lassen ihn beim Vermischen mit Säuren sehr rein fallen. Die weingeistige Lösung des Curcumins auf Papier gebracht giebt das als Reagens gebräuchliche Curcumapapier, Charta exploratoria Curcumae, welches man gewöhnlich auf die Weise bereitet, daß man durch einen Auszug von 1 Theil Curcumawurzel mit 6 Theilen Weingeist Streifen von kaltem freiem Papier zieht und diese an der Luft trocknet; es zeigt die eigenthümliche Reaction der in Wasser gelösten Alkalien und alkalischen Erden, so wie der Borsäure, des Bleizuckers und einiger anderen Metallsalze auf das Curcumin, nämlich dasselbe zu bräunen, sehr deutlich und wird daher, besonders sehr häufig auf Alkalien, als Reagens gebraucht; Vogel schlägt das Curcumapapier als Unterscheidungsmittel für Blei- und Uransalze vor, da letztere dasselbe noch mehr verdunkeln und fast schwarzbraun färben. Wird die weingeistige Lösung des Curcumins mit einer weingeistigen Lösung von Borsäure vermengt, so tritt keine Veränderung ein, beim Verdampfen setzt sich aber eine carmoisinrothe Verbindung ab. Durch erhitzte Salpetersäure wird das Curcumin in eine gelbe, in Wasser lösliche Substanz und eine unauflöslche harzartige, gelbe Masse verwandelt. Man benutzt das Curcumin in der Seiden- und Wollensfärberei und in der Pharmacie und Kochkunst zum Färben, besonders der Fette und Oele, in welchen es auflöslich ist.

Fustinum.

Fustin.

Allgemeines. Der Grundstoff des gelben Farbstoffes des Fiset- oder Justikholzes (von *Rhus cotinus*) wurde von Preisser auf die Weise dargestellt, daß er die wässrige Lösung des Holzes durch Leimlösung vom Gerbstoff befreite, das Filtrat zur Trockene verdunstete, den Rückstand mit Aether auszog, die ätherische Lösung verdampfte, mit Wasser vermischte, mit Bleiorxydhydrat digerirte, die Bleiorxydverbindung mit Schwefelwasserstoffgas behandelte und das Filtrat im luftleeren Raume verdunstete, wobei er als kleine, weiße Krystalle das Fustin erhielt, welches bitterlich schmeckt, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und von Schwefelsäure mit hellgelber Farbe gelöst wird. Die wässrige Lösung wird an der Luft gelb, von Salpetersäure gelb und von Alkalien

roth gefärbt und von schwefelsaurem Eisenoryd dunkelolivengrün und von Bleizucker weiß gefällt.

Gentisinum.

Gentisin, Gentisinsäure, Gentianin (zum Theil; vergl. auch dieses).

Allgemeines. Der Farbstoff der rothen Enzianwurzel wurde zuerst von Trommsdorff als ein vom Gentianin verschiedener Körper entdeckt und dieses von Lecomte bestätigt; man erhält ihn, wenn man den eingedampften ätherischen Auszug der Wurzel mit Alkohol von 80% behandelt, den filtrirten Auszug abdestillirt und weiter verdunstet, den krystallinischen Rückstand mit kleinen Mengen Aether auswäscht und so oft aus Alkohol umkrystallisirt und mit Aether und Alkohol wäscht, bis man geschmacklose Krystalle erhält (Trommsdorff); oder man zieht die Wurzel mit Alkohol aus, verdunstet die Tinctur, behandelt den Rückstand mit Wasser, trocknet das hierin Unlösliche, löst dieses in der geringsten Menge kochendem Alkohol, wäscht den auskrystallisirten Stoff mit Aether und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Das Gentisin bildet seibenglänzende, schwefelgelbe Nadeln, ist geschmacklos und neutral, löst sich nach Trommsdorff wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nach Lecomte in 5000 Theilen kaltem Wasser, in 500 Theilen kaltem und 90 Theilen kochendem Alkohol von 30° und in 2000 Theilen Aether, in verdünnten Säuren und in Alkalien und giebt mit diesem goldgelbe, krystallisirbare, leicht lösliche Verbindungen; das Gentisin soll nach Trommsdorff die kohlen-sauren Alkalien zersetzen, während nach Lecomte die alkalischen Lösungen des Gentisins durch Kohlen-säure zersetzt werden und dieses sich in weißen, nach dem Trocknen gelb werdenden Flocken ausscheidet. Nach Trommsdorff ist das Gentisin unzersezt flüchtig, nach Lecomte aber bei + 250° noch nicht zersezbar, bei + 300° nur zum Theil flüchtig, während der größere Theil schmilzt und zersezt wird; von den starken concentrirten Mineralsäuren wird es nur schwierig angegriffen.

Haematoxylinum.

Haematinum; Hämatorylin, Hämatin, Blauholzroth.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff des Campecheholzes wurde zuerst von Chevreul untersucht und auf die Weise dargestellt, daß er das geraspelte Holz mit lauwarmem Wasser erschöpfte, den wässrigen Auszug verdunstete, den Rückstand mit Alkohol von 0,803 spec. Gewicht auszog, die filtrirte Lösung abdestillirte, den Rückstand mit Wasser verdünnte und die Flüssigkeit der Krystallisation überließ, die gebildeten Krystalle aber mit kaltem Alkohol abwusch und durch Umkrystallisation reinigte. Erdmann, welcher das Hämatin noch näher untersuchte und auch elementarisch zerlegte, zieht das käufliche Campecheholzertract, welches zuvor zur Verhütung des Zusammenballens mit einer bedeutenden Quantität Sand vermengt wird, in mehrtägiger Digestion mit dem 5- bis 6fachen

Volumen Aether aus, destillirt die helle ätherische Lösung bis auf einen kleinen Theil ab, vermischt den syrupdicken Rückstand mit einer gewissen Quantität Wasser (da er für sich zu einer gummiartigen Masse eintrocknet) und läßt die Flüssigkeit in einer lose bedeckten Schale einige Tage stehen, wo dann beim richtigen Verhältniß des zugefügten Wassers des Hämatorolin sich in Krystallen abscheidet, die man durch Auspressen und Waschen mit kaltem Wasser reinigt. Sowohl die Mutterlauge und das Waschwasser giebt beim Verdunsten noch eine Quantität Hämatorolin, als auch das ausgezogene Extrakt, welches mit dem abdestillirten Aether so oft extrahirt und weiter behandelt wird, als die Ausbeute noch lohnend ist.

Chevreul beschreibt das Hämatorolin als eine in kleinen, glänzenden, gelbrothen Schüppchen und Körnern krystallisirende Substanz, und betrachtet es als einen wirklichen Farbstoff, der in dem Holze mit der Faser auf dieselbe Weise verbunden sei, wie er sich beim Färben der Zeuge mit der Faser verbindet; aber schon Kuhlmann wies durch ein höchst sinnreiches und doch ganz einfaches Experiment nach, daß er ein Drydationsprodukt sei, wie sich schon aus der sich vermehrenden Verdunkelung des Campecheholzes an der Luft ergibt; er setzte nämlich eine concentrirte Abkochung des Holzes mit Zink und Salzsäure in Berührung, wobei sich bei allmählicher Uebergehung der Farbe der Abkochung in Braun und Gelb kleine weißgraue Krystalle abschieden, die an der Luft braunroth wurden; auch die Flüssigkeit färbte sich unter Sauerstoffabsorption wieder roth und setzte Krystalle ab. Die Ungewißheit, ob die sich zuerst abscheidenden Krystalle der reducirte Farbstoff oder eine Zinkoxydverbindung sei, wurde nicht beseitigt, aber durch die späteren Untersuchungen Erdmanns, welcher das Hämatorolin im reinen Zustand nur für eine Farbstoff gebende Substanz erklärte, die durch die gleichzeitige Einwirkung von Basen und Sauerstoffgas die schönen Farben erzeuge und endlich in eine braune, in Wasser lösliche Substanz verwandelt werde, und durch die neuesten Untersuchungen Preissers über das Brasilin, Santalin, Carthamin u. s. w. ist es wohl gewiß worden, daß Kuhlmann auf die angegebene Weise reducirtes Hämatorolin erhielt.

Die Eigenschaften des Hämatorolins sind am genauesten von Erdmann ermittelt worden; nach diesem krystallisirt es in blasgelben oder honiggelben, aber von aller Beimischung von Roth freien, durchsichtigen, stark glänzenden, einige Linien langen, vierseitigen, rechtwinkligen Säulen mit schiefer Endfläche oder zweiflächiger Zuschärfung, welche im zerriebenen Zustande ein weißes oder blasgelbes Pulver darstellen; es hat einen intensiv süßholzartigen, sehr lange anhaltenden, aber gar nicht abstringirenden oder bitteren Geschmack, wie Chevreul angiebt, und entläßt schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystallwasser, wird besonders in der Nähe von Schwefelsäure trübe und giebt nach und nach den größten Theil seines gebundenen Wasser ab; wird es sogleich auf $+ 100^{\circ}$ erhitzt, so schmilzt es in dem Krystallwasser zu einer röthlichen Masse, die nach dem Erstarren beim Zerreiben ihre Farbe fast gänzlich wieder verliert; es kann überhaupt zwei Hydrate bilden, nämlich bei der gewöhnlichen Krystallisation nimmt es 8 Misch.-Gew. Wasser und beim Erkalten einer in der Siedhize gesättigten Lösung des Hämatorolins in einer verkorkten Flasche nur 3 Misch.-Gew. Wasser auf. Am Sonnenlicht und selbst in hermetisch verschlossenen Röhren oder im luftleeren Raum wird das Hämatorolin röthlich, beson-

ders wenn es zerrieben ist, ohne dabei in seiner Zusammensetzung verändert zu werden; noch schneller wirkt das Licht auf dasjenige Hämatorilin, welches nur 3 Misch.-Gew. Wasser enthält, indem dieses sich schon am gewöhnlichen Tageslicht bald fleischfarben und am Sonnenlicht in wenigen Minuten färbt. Das Hämatorilin löst sich nur sehr langsam und wenig in kaltem Wasser, sehr leicht und in großer Menge aber in siedendem Wasser, auch in Alkohol, weniger in Aether; die kalt bereitete wässerige concentrirte Lösung hat eine blasse Strohfarbe, die heiß bereitete eine gelbe Farbe und beide Lösungen sind sehr empfindlich gegen ammoniakalische Dämpfe, welche sie schon in der geringsten Menge purpurfarbig oder roth färben, während reines Sauerstoffgas gar nicht darauf wirkt; auch andere basische Körper färben schon in sehr geringen Mengen die Lösungen des Hämatorilins dunkel, wie z. B. das gewöhnliche Filtrirpapier wegen eines geringen Gehaltes an einem alkalischen Körper dieses veranlaßt; diese gefärbten Lösungen geben beim Krystallisiren mehr oder minder rothgelb oder braungelb gefärbte, nach vorheriger Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas aber ungefärbte Krystalle; am Licht färbt sich die Lösung nur tiefer gelb, aber nicht roth. Von den Säuren, mit Ausnahme der stark oxydirend wirkenden, wird das Hämatorilin nur wenig verändert, so daß sich seine gelbrothe Lösung in verdünnter Schwefelsäure und die purpurrothe in Salzsäure verdampfen lassen und beim Krystallisiren fast unverändertes Hämatorilin geben; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braungelber Farbe und bei sofortiger Verdünnung mit Wasser bildet sich eine Flüssigkeit, welche noch das eigenthümliche Verhalten der wässerigen Lösung gegen Kali (s. unten) zeigt; beim längeren Stehen der schwefelsauren Lösung, besonders in gelinder Wärme, giebt sie beim Sättigen mit Kali einen bräunlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, und beim stärkeren Erhitzen wird es in eine schwarze, in verdünnter Schwefelsäure unlösliche, in reinem Wasser aber etwas und mit brauner Farbe lösliche Substanz verwandelt; Hautblasenlösung giebt mit Hämatorilinlösung eine schwach weißliche Fällung, die beim Erhitzen verschwindet, bei der Abkühlung aber wieder grauweiß hervortritt. In Chromsäure löst sich das Hämatorilin unter heftigem Aufbrausen zu einer braunen Flüssigkeit, die nichts mehr von jenem enthält; durch Chlor wird die wässerige Lösung des Hämatorilins gelblich braun gefärbt und beim Verdampfen der Flüssigkeit wird diese dunkelbraungelb und setzt schwarze Häute ab, die sich in Ammoniak und Kali lösen, daraus aber nicht durch Säuren niedergeschlagen wird. Mit mehreren Basen giebt das Hämatorilin bei Abschluß der Luft ungefärbte Verbindungen, bei Zutritt der Luft färben sie sich aber blau oder roth; so giebt Barytwasser in einer Lösung des Hämatorilins in luftfreiem Wasser im ersten Augenblick einen weißen oder blaßblauen Niederschlag, der an der Luft bald dunkelblau und später braunroth wird und keine Kohlensäure enthält; Kali bringt bei Luftabschluß nur eine helle veilchenblaue Färbung der Lösung hervor, bei gleichzeitigem Zutritt der Luft wird diese aber zuerst von den Rändern aus purpurroth, dann braungelb und zuletzt schmutzig braun; die blaue Kaliverbindung ist in absolutem Alkohol unlöslich und scheidet sich in schwarzblauen Flocken ab, wenn man die beiden Lösungen von Kali und Hämatorilin in absolutem Alkohol zusammengießt; minder kräftig, aber dem reinen Kali ähnlich wirkt das kohlen-saure Kali; neutrales und basi-

sches essigsaures Bleioryd geben in den Hämatoryllösungen weiße, an der Luft bald blau werdende und beim Trocknen dunkelblau erscheinende Niederschläge; salpetersaures Silberoryd wird fast augenblicklich und schon in niederer Temperatur, Goldchlorid nur allmählig, in der Hitze aber rasch, salpetersaures Quecksilberorydul und reines Quecksilberoryd nur theilweise und Bleioryd beim längeren Stehen von der Hämatoryllösung reducirt, aber nicht Platinchlorid und Quecksilberchlorid; schwefelsaures und essigsaures Kupferoryd bilden in der Lösung anfangs schmutzig grünlich graue, aber schnell schön dunkelblau und kupferglänzend, beim Trocknen bronzefarbig und metallglänzend werdende Niederschläge, Zinnchlorür einen rosenrothen, nicht veränderlichen, Eisenalaun erst nach einiger Zeit einen geringen, schwarz violetten und Chlorbarium erst nach einiger Zeit einen rothen Niederschlag mit rother Färbung der Flüssigkeit, was auch Alaun, aber keinen Niederschlag verursacht. Wird das Hämatoryllin unter einer geräumigen Glocke neben eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit gestellt, so färbt es sich ohne bedeutende Vermehrung seines Gewichtes dunkelpurpuroth; diese Veränderung erfolgt vollständiger, wenn man das Hämatoryllin mit Ammoniakflüssigkeit übergießt, wobei es sich anfangs mit rosenrother, später mit prachtvoller Purpurfarbe löst und diese Farbe bei Luftabschluß unverändert erhält; beim Verdampfen dieser Lösung im luftleeren Raum krystallisirt unverändertes Hämatoryllin heraus und eine tief rothgefärbte Mutterlauge bleibt zurück; die rein purpurfarbene Lösung in Ammoniak wird durch Essigsäure nur gelb gefärbt, aber nicht gefällt. Setzt man aber die ammoniakalische Lösung der Einwirkung der Luft aus, so wird sie unter Absorption von Sauerstoffgas immer tiefer roth und zuletzt fast undurchsichtig schwarzroth und wird sie in dem dunkelkirchrothen Zustand mit Essigsäure vermischt, so erhält man einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenorydhydrates und giebt beim Verdampfen dieser Lösung unter vorsichtigem Ersatz des entweichenden Ammoniaks violett schwarze Körner, die sich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe lösen und in dieser Lösung durch Essigsäure braunroth gefällt werden; sie sind eine Verbindung von Ammoniak mit verändertem Hämatoryllin, Hämatein von Erdmann benannt; dieselbe Veränderung erleidet das Hämatoryllin mit kohlensaurem Ammoniak. Das Hämatein wird beim Trocknen dunkelgrün und metallisch glänzend, ist in dünnen Schichten roth durchscheinend, wird durch Zerreiben heller und rein roth und löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser mit gelbbrauner Farbe; beim schnellen Verdunsten der kochend bereiteten Lösung scheidet sich das Hämatein in metallisch glänzenden, schmutzig grünen Blättchen ab, welche beim Umrühren unter sinken und durch neue ersetzt werden; beim Verdampfen auf einem kleinen Raum scheidet sich der Hämatein entweder in krystallinischen Körnern aus oder erstarrt zu einer gallertartigen rothbraunen Masse, welche beim Zertheilen im Wasser in kleine, glimmernde, krystallinische Blättchen zerfällt; es löst sich auch in Alkohol, weniger in Aether mit bernsteingelber Farbe. Von Kalilauge wird das Hämatein anfangs mit blauer, später roth und braun werdender und in Ammoniak mit purpurrother, an der Luft braun werdender Farbe gelöst; von Salpetersäure wird es anfangs mit purpurrother, bald gelb werdender Farbe, von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure mit rother, beim Verdünnen mit Wasser gelb werdender Farbe und von concentrirter

Schwefelsäure mit braunrother Farbe aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser aber größtentheils wieder als ein gelbbraunes Pulver abgeschieden; am reichlichsten löst es sich in Essigsäure; aus seiner Lösung in Wasser, wird es, selbst bei Gegenwart von Essigsäure von den Blei- und Kupfersalzen blau niedergeschlagen. Das Hämatorysin und Hämatein werden beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen zerseht, entwickeln keine ammoniakalischen Produkte und hinterlassen eine voluminöse Kohle; beide unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung dadurch, daß ersteres mehr Wasserstoff und weniger Sauerstoff enthält und letzteres aus diesem dadurch gebildet wird, daß 3 Äquivalente Sauerstoff aufgenommen werden, von denen aber 2 Äquiv. sich mit Wasserstoff zu Wasser verbunden haben; hierin unterscheiden sich beide Stoffe von den von Preißer an dem Brasilin und Brasilein, Quercitrin und Quercitrin gemachten Beobachtungen, bei deren Umänderung, resp. Bildung immer nur Sauerstoff gebunden, aber kein Wasser abgeschieden wird und die Umwandlung des Hämatorylins in Hämatein ein dem Essigsäurebildungsproceß ähnlicher ist, in welchem das Ammoniak die Stelle des Platinmohrs vertritt (Fr. Döbereiner). Es geht hieraus hervor, wie es auch schon Erdmann beobachtete, daß eine durch Ammoniak und Sauerstoff geröthete Lösung von Hämatorysin durch Schwefelwasserstoffgas entfärbt und beim Verdunsten der Flüssigkeit reines Hämatorysin wieder krystallisirt erhalten wird, daß aber Hämatein durch Schwefelwasserstoff nicht in Hämatorysin verwandelt werden kann. — Erdmann giebt für die Zusammensetzung des Hämatorylins und des Hämateins folgende Formeln:

Hämatorysin, bei + 100° getrocknet	= C ₄₀ H ₁₇ O ₁₅
„ krystallisirt und lufttrocken	= C ₄₀ H ₁₇ O ₁₅ + 8 HO
„ über Schwefelsäure getr.	= C ₄₀ H ₁₇ O ₁₅ + 3 HO
Hämatein	= C ₄₀ H ₁₅ O ₁₈
Hämateinammoniak	= C ₄₀ H ₁₅ O ₁₆ + 2H ₃ N + HO.

Luteolinum.

Luteolin, Waugellb.

Allgemeines. Ist in allen Theilen von Reseda Luteola enthalten und wurde zuerst von Chevreul durch Sublimation in theils langen, durchsichtigen, blaßgelben, theils kürzeren dunkelgelben Nadeln erhalten, löst sich mit blaßgelber Farbe in Wasser, Alkohol und Aether, mit goldgelber Farbe in Alkalien und Kalkwasser und mit Orangefarbe in concentrirter Salpetersäure, wird in seiner wässerigen Lösung von Bleizucker, essigsaurem Kupferoxyd und Alaun gelb und von schwefelsaurem Eisenoxyd grünlich braun niedergeschlagen, in seiner Lösung in Alkalien bald grünlich und bräunlich gefärbt und ist ein Bestandtheil des Schüttgelbes. — Behandelt man nach Preißer das Waudekock mit Bleiorxydhydrat, zerseht die in Wasser vertheilte Bleiorxydverbindung mit Schwefelwasserstoffgas und verdunstet das Filtrat im luftleeren Raum, so erhält man das Luteolin in weißen, anfangs süßlich, hinterher bitterlich schmeckenden Schüppchen, welche sich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether lösen und beim Erhitzen in goldgelben Nadeln krystallisiren; durch Alkalien und alkalische Erden wird die farblose Lösung des Luteolins dunkelgelb gefärbt und allmählig sezt sich der gelbe Farbstoff ab; durch Eisenvitriol wird ein blaßgrün-

licher, an der Luft bräunlich olivengrün und durch essigsaures Blei ein weißer, an der Luft gelb werdender Niederschlag in der Luteolinlösung erzeugt; es löst sich mit gelber Farbe in Schwefelsäure und wird durch Salpetersäure dunkel gefärbt. Wird der Baudekott mit etwas Chromsäure, oder saurem chromsaurem Kali behandelt, so setzt sich beim Erkalten die goldgelbe Umänderung des Luteolins, das Luteolein ab.

Morinum.

Morin, Gelbholzgelb.

Allgemeines. In dem Holze von Morus oder Broussonetia tinctoria entdeckte schon Chevreul zweierlei Farbstoffe; wird nämlich der wässerige Auszug des Gelbholzes concentrirt und der Ruhe überlassen, so scheiden sich Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden, wo sie gelbe, kurze, zusammengehäufte Nadeln bilden, bitter schmecken, mit Kalkwasser gebräuntes Curcumapapier wieder gelb färben und sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether lösen; die heiß bereitete wässerige Lösung läßt beim Erkalten krystallinische Flocken fallen und wird durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases roth, durch concentrirte Schwefelsäure intensiver gelb, durch Salpetersäure unter Trübung röthlich und durch Alkalien und alkalische Erden schön gelb gefärbt, durch Alaunlösung grünlich gelb, durch Leimlösung getrübt und durch schwefelsaures Eisenoryd graugrün gefärbt und gefällt, aber nicht durch essigsaures Kupferoryd verändert; in verschlossenen Gefäßen erhitzt, schmelzen die Krystalle und es destillirt anfangs eine gelbe Flüssigkeit über, (die beim Erkalten in rothgelben Nadeln anschießt und durch schwefelsaures Eisenoryd rein grün gefärbt wird), später entwickeln sich Wasserdämpfe, brenzliches Del und Gasarten und es hinterbleibt sehr wenig Kohle; durch kochende Salpetersäure werden sie in Dralsäure verwandelt. Aus dem in dem Inneren des Gelbholzes vorkommenden fleischfarbigen Pulver zog Chevreul durch Aether eine Substanz aus, die beim Verdampfen des Aethers ebenfalls krystallisirte, durch Waschen mit Wasser aber fast farblos erhalten werden kann und durch schwefelsaures Eisenoryd granatroth gefärbt wird. Preißer erklärt diese farblosen Krystalle für wirkliches Morin, die goldgelben aber für Morein und stellte ersteres auf dieselbe Weise wie das Lutolin dar, wobei er glänzende, weiße oder nur schwach gelbliche, blätterige Krystalle von süßlich bitterem Geschmack erhielt; es löst sich in Wasser und wird in dieser Lösung an der Luft durch Sauerstoffabsorption gelb, auch mit gelber Farbe in Mineralsäuren und wird durch Eisenvitriol granatroth gefärbt und durch essigsaures Blei weiß gefällt; bei der Erhitzung sublimirt es in gelben Nadeln. Beim längeren Kochen seiner wässerigen Lösung an der Luft, noch schneller aber durch Behandlung mit Chromsäure, scheidet sich beim Erkalten Morein ab, welches goldgelbe, sublimirbare, deutlich sauer reagirende, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und auch in Säuren mit dunklerer Farbe lösliche, durch Alkalien orange gefärbt, von Eisenvitriol dunkelgrün und von Bleizucker gelb gefärbt werdende Schüppchen bildet, die allmählig noch mehr Sauerstoff absorbiren und rothbraun werden.

Quercitrinum.

Quercitrin, Quercitrongelb, Quercitronsäure.

Allgemeines. Auch der Farbstoff der Quercitronrinde wurde von Chevreul zuerst dargestellt, von Bolley näher untersucht und elementarisch zerlegt, seine wahre Natur jedoch von Preisser ermittelt. Nach Chevreul soll man die Quercitronabkochung erst durch Leimlösung von dem eisengrünenden Gerbstoff und dem braunen Farbstoff befreien und dann das Filtrat vorsichtig concentriren, wobei sich kleine, leichte, glänzende, dem Musivgold ähnliche, blasigelbe Schuppen absetzen, die schwach sauer reagiren, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber wenig in Aether lösen, von Schwefelsäure mit grünlich gelber Farbe gelöst werden und beim Erhitzen zum Theil flüchtig sind; die wässrige Lösung röthet sich an der Luft und wird von Schwefelsäure orangeroth, von Alkalien grünlich und von Alaun schön gelb gefärbt und unter olivengrüner Färbung der Flüssigkeit von schwefelsaurem Eisenoryd olivengrün und von Zinnchlorür, eisigsäurem Kupferoryd, Bleizucker und kohlenensaurem Kali (wenn sie zuvor mit Maunlösung vermischt war) gelb niedergeschlagen, aber nicht von Hausenblasenlösung verändert. Bolley zieht die Rinde mit Alkohol von 0,84 spec. Gewicht im Verdrängungsapparat aus, fällt den Gerbstoff durch Leim oder Kalk, verdampft das Filtrat und reinigt den Farbstoff durch wiederholtes Auflösen in Weingeist, Vermischen der Lösung mit Wasser und Verdampfen, wobei er ein schwefel- oder chromgelbes, zum Theil krystallinisches, an der Luft unveränderliches Pulver erhielt, das geruchlos und schwach-bitter ist, sich in 400 Theilen kochendem Wasser und 4 bis 5 Theilen absolutem Alkohol löst, in der Auflösung sauer reagirt, Barytwasser neutralisirt, beim Verdampfen dieser Lösung aber zerfällt wird, in der Hitze sich wie der von Chevreul dargestellte Farbstoff verhält und mit Braunstein und schwefelsäurehaltigem Wasser erhitzt Ameisensäure entwickelt. Preisser fällt die wässrige Abkochung der Quercitronrinde mit Leim und behandelte das Filtrat erst mit wenig Bleiorxydhydrat, so lange noch eine schmutzigbraune Verbindung entsteht und bis die Flüssigkeit rein goldgelb ist, dann aber mit mehr Bleiorxydhydrat, und die neu entstehende glänzend gelbe Verbindung nach dem Auswaschen mit Wasser und Vertheilen in reinem Wasser mit Schwefelwasserstoffgas, worauf er das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet. Das so dargestellte Quercitrin bildet weiße Nadeln, hat einen süßlichen, hintennach bitterlichen Geschmack, und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, die wässrige Lösung färbt sich an der Luft langsam hellgelb, setzt krystallinische, gelblich weiße Flocken ab und wird zuletzt ganz dunkelgelb und im farblosen Zustand durch Mineralsäuren gelb und durch Alkalien und alkalishe Erden dunkelbraungelb gefärbt und durch Bleizucker weiß gefällt; dieser Niederschlag läßt sich in sauerstoffreicher Luft unverändert trocknen, wird aber an der Luft bald gelb. Beim längeren Kochen der wässrigen Lösung wird das Quercitrin in Quercitrein verändert, welches sich in vielen kleinen gelben Krystallen abscheidet, weit schwerlöslicher in Wasser ist und durch eisigsäures Bleiorxyd orange gelb niedergeschlagen wird. Das Quercitrein enthält 4 Aequiv. Sauerstoff mehr als das Quercitrin und verbindet sich mit einem ganzen Aequivalent Bleiorxyd, während das Quercitrin auf eine gleiche Anzahl Kohlenstoff- und

Wasserstoffäquivalente nur 1 Aequiv. Bleioryd aufnimmt. Preiffer fand nämlich das Quercitrin nach der Formel $C_{32}H_{15}O_{14}$, das Quercitrein aber nach der Formel $C_{32}H_{15}O_{13}$ zusammengesetzt, welche letztere Formel der von Bolley gefundenen sich nähert, welcher die Zusammensetzung des Farbstoffes der Quercitronrinde durch $C_{15}H_8O_4 + HO$ ausdrückt.

Rhamninum.

Rhamnin, Rhamnusgelb.

Allgemeines. In den Früchten der Rhamnus-Arten ist ein gelber Farbstoff enthalten, den Chevreul zuerst genauer untersuchte und ihn flüchtiger Natur hielt. Kane fand im Jahr 1843 bei den Untersuchungen der persischen Beeren (von Rhamnus tinctoria) zweierlei Farbstoffe, von denen der eine, das Chrysothammin, in der größten Menge in den größeren, volleren, olivengrünen, wahrscheinlich vor der völligen Reife gepflückten Beeren, der andere aber, das Kanthorhammin, in den kleineren, dunkelbraunen, zusammengeschrumpften, wahrscheinlich zu stark getrockneten oder überreif gesammelten Beeren vorkommt und ein Oxydationsprodukt des Chrysothammins verbunden mit Wasser ist. — Das Chrysothammin wird auf die Weise gewonnen, daß man die unreifen Beeren mit Aether auszieht und die ätherische Lösung verdunsten läßt. Es krystallisirt in goldgelben, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten Nadelchen, löst sich wenig in heißem Wasser, leichter in Alkohol und sehr reichlich in Aether und ist neutral; so wohl die wässrige, wie die weingeistige Lösung wird beim Kochen zerfällt, indem sich Kanthorhammin bildet; die geistige Lösung giebt mit Bleizucker einen reichlichen gelben Niederschlag, der 2 Aequiv. Bleioryd enthält und durch Bleiessig einen andern Niederschlag, der 3 Aequiv. Bleioryd auf dieselben Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffelemente enthält. Das Kanthorhammin wird entweder durch Kochen der wässrigen Lösung des Chrysothammins erhalten oder durch Extraktion der Beeren mit kochendem Wasser dargestellt; es löst sich in Wasser mit dunkelolivengelber Farbe und bleibt beim Verdampfen als eine dunkle extraktartige, in Weingeist, aber nicht in Aether lösliche Masse zurück, deren Wassergehalt sich schwierig bestimmen läßt, da sie über Schwefelsäure im Vacuo scheinbar ganz trocken und pulverisirt wird, beim Erhitzen bis zu $+100^\circ$ schmilzt und fortwährend Wasser abgiebt und endlich bei $+175^\circ$ die Zerlegung eintritt. Kane fand das Kanthorhammin bei $+160^\circ$ getrocknet aus Chrysothammin $+2$ Aequivalente Sauerstoff und 1 Aequiv. Wasser, bei $+100^\circ$ getrocknet $+2$ Aeq. Wasser und nur im Vacuo getrocknet $+15$ Aequiv. Wasser und die zweifachbasische Bleiorydverbindung $+3$ Aequiv. Wasser, die dreifachbasische aber $+6$ Aequiv. Wasser zusammengesetzt, wie sich aus folgenden von Kane ermittelten Formeln ergibt:

Chrysothammin,	bei $+100^\circ$ C. getrockn.	= $C_{25}H_{11}O_{11}$.
"	mit Bleizucker gefällt	= $C_{25}H_{11}O_{11} + 2P6O$.
"	mit Bleiessig gefällt	= $C_{25}H_{11}O_{11} + 3P6O$.
Kanthorhammin,	bei $+160^\circ$ C. getrockn.	= $C_{25}H_{12}O_{14}$.
"	bei $+160^\circ$ C. "	= $C_{25}H_{12}O_{14} + HO$.
"	im Vacuo "	= $C_{25}H_{12}O_{14} + 15HO$.
"	mit Bleizucker gefällt	= $C_{25}H_{12}O_{14} + 2P6O + 3HO$.
"	mit Bleiessig gefällt	= $C_{25}H_{12}O_{14} + 3P6O + 6HO$.

Preisser digerirte die persischen Beeren im zerstoßenen Zustand mit Aether, destillirte den grüngelben Auszug bis auf $\frac{1}{3}$ ab, vermischte den Rückstand mit Wasser, fällte mit wenig Bleiorydhydrat erst eine braungelbe Verbindung und, nach Abscheidung dieser, mit mehr Bleioryd, zersetzte den ausgewaschenen glänzend gelben Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas und verdampfte das Filtrat im luftleeren Raum, wobei er ein gelblich weißes, krystallinisches Pulver erhielt, welches nach dem wiederholten Auswaschen mit Aether und Auspressen zwischen Filtrpapier fast völlig weiß wurde; dieser Stoff, welcher Rhamnin benannt wurde, hat einen bitteren Geschmack und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und wird sowohl in seiner Lösung an der Luft, als auch durch Säuren gelb und durch Alkalien und alkalische Erden dunkelbraun gefärbt, durch Einwirkung von Salpetersäure, Chromsäure, saures chromsaures Kali oder Schwefelsäure und Braumstein in Rhamnein verwandelt, welches sich als dunkelgelbes krystallinisches Pulver absetzt, sauer reagirt und mit Bleioryd, Kalk, Thonerde u. s. w. orangegelbe Salze bildet, an der Luft aber unter allmählicher Aufnahme von Sauerstoff roth und braun wird.

Rheinum.

Rhein, Rhabarberstoff, Rhabarbersäure; Rhabarbergelb.

Allgemeines. Die Rhabarber ist der Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen, um das wirksame Princip derselben darzustellen und in seinen Eigenschaften zu untersuchen, jedoch ist man bis jetzt nur so weit gekommen, daß sie wie die Enzianwurzel ein gefärbtes bitteres Princip und einen geschmacklosen krystallisirbaren Farbstoff enthalte. Trommsdorff war der erste, der auf ein besonders wirksames Princip der Rhabarber hindeutete, jedoch lieferte erst Pfaff eine genauere Untersuchung dieser Wurzel und erhielt durch Auflösen des wässerigen, zuvor durch nochmaliges Lösen in Wasser und Verdampfen gereinigten Extractes in absolutem Alkohol und Verdampfen der geistigen Lösung eine dunkelbraune, glänzende, widerlich riechende Masse, die er Rhabarberstoff nannte; auch Ridolfi erhielt durch Fällen der geistigen Rhabarberinktur mit Bleizucker, Kochen der vom überschüssigen Blei getrennten Flüssigkeit mit Magnesia, Abdampfen, Ausziehen mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung einen eigenthümlichen Stoff, der jedoch nicht näher beschrieben ist; Hornemann zeigte 1822, daß der von Pfaff dargestellte Rhabarberstoff noch eine geringe Menge Harz und Gerbsäure, die ihm durch Aether entzogen werden könnten, und außerdem noch Schleimzucker und gerbstoffhaltigen Extractivstoff enthalte, so wie auch der von Henry unter dem Namen Rhabarbarin oder Caphopikrit beschriebene Stoff sich nicht vollständig in Aether löse und durch Behandlung der eingedampften ätherischen Lösung mit gewöhnlichem Weingeist ein Harz aufgelöst werde, während eine nur in absolutem Alkohol und Aether lösliche neutrale Substanz zurückbleibe, die er Rheumin nannte. Nani und Carpenter zogen durch Behandlung der Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Versetzen der Abkochung mit wenig überschüssigem Aeskali, Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol, Verdampfen der Lösung, Neutralisiren des Rückstandes mit Schwefelsäure und Abdampfen zur Trockene eine Substanz aus, welche sie ebenfalls Rhabarbarin nannten, von dem aber Brandes nachwies,

daß es aus schwefelsaurem Kalk, harzigem Rhabarbergelb und noch etwas Extraktivstoff bestehe. Waudin, Buchner und Herberger beschäftigten sich ebenfalls mit der Untersuchung der Rhabarber, konnten aber zu keinem sicherern Resultaten gelangen, bis in der neueren Zeit Brandes, Geiger und Dulk durch ihre Untersuchungen mehr Licht über zwei Bestandtheile der Rhabarber verbreiteten.

Brandes stellte den von ihm Rhabarbergelb oder Rhabarbersäure benannten Stoff auf die Weise dar, daß er die gepulverte Wurzel mit Aether auszog, den ätherischen Auszug bis auf einen geringen Rückstand verdunstete, diesen der Ruhe überließ, die nach einigen Tagen ausgeschiedenen, kleinen, körnigen, bräunlichgelben Krystalle zwischen Papier auspreßte, dann in kochendem Alkohol von 75% löste, erkalten ließ und öfters umkrystallisirte. Geiger gab zur Darstellung dieses Stoffes mehrere Vorschriften; entweder soll man das kalt bereitete weingeistige, vollkommen vom Weingeist befreite Extrakt in sehr vielem kaltem Wasser aufnehmen, das hierin Unlösliche in kochendem Wasser aufnehmen und das sich beim Erkalten abscheidende Rhabarbergelb so oft in kochendem Wasser lösen, bis es durch Eisenoxydsalz nicht mehr die Reaction der Gerbsäure zeigt, dann in absolutem Alkohol auflösen, die geistige Lösung vollkommen verdunsten und den Rückstand in absolutem Aether aufnehmen, bei dessen Verdunsten der Stoff rein zurückbleibt; oder man soll das trockene geistige Extrakt in so viel Wasser lösen, bis Trübung entsteht, die Flüssigkeit mit so viel verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vermischen, als ein schnell zusammenballender Niederschlag entsteht, diesen mit kaltem Wasser waschen und ihn wie zuvor behandeln; oder man soll die ziemlich verdünnte trübe wässrige Lösung des Rhabarberextraktes mit Ammoniak im Ueberschuß vermischen und dann zu der blutrothen Flüssigkeit so viel Alaunlösung setzen, als noch ein Niederschlag entsteht, den ausgewaschenen Niederschlag mit so viel verdünnter Schwefelsäure behandeln, bis die rothe Farbe verschwunden ist und das abgeschiedene Rhabarbergelb wie zuvor mit absolutem Alkohol und absolutem Aether behandeln; oder man soll die bis zur starken Trübung verdünnte Lösung des geistigen Extraktes mit ziemlich viel Salpetersäure vermischen, die Flüssigkeit unter öfterem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur 4 Monate lang sich überlassen, dann das Ganze mit so viel Wasser vermischen, daß die Trübung verschwindet, den jetzt pulverigen Niederschlag mit Wasser zu einem Brei zerrühren, mit kaltem Wasser so lange auswaschen, bis dieses nicht mehr merklich sauer schmeckt, dann ihn im getrockneten Zustand so lange mit Aether behandeln, als dieser noch bedeutend gelb gefärbt wird, die ätherische Lösung mit frisch gefälltem und noch feuchtem Bleioxydhydrat digeriren und dann das Filtrat verdunsten. Das auf die Weise dargestellte Rhabarbergelb bildet kleine körnige und warzenförmig zusammengelassene Krystalle, die getrocknet auch dem bewaffneten Auge nur als ein Pulver von unbestimmter Form erscheinen; es ist von orangegelber Farbe, trocken geruchlos, feucht von rhabarberartigem Geruch und hat keinen besonderen Geschmack, weder einen bitteren, noch einen rhabarberartigen, ist luftbeständig und löst sich in 1000 Theilen kaltem und 60 Theilen kochendem Wasser, in 140 Theilen kaltem und 112 Theilen kochendem absolutem Alkohol und in ohngefähr 300 Theilen Aether, in kalter Schwefelsäure ohne Zersetzung mit dunkelrother, später

violetter Farbe und in reinen und kohlenfauren Alkalien mit dunkelrother Farbe; die heiß bereitete wässrige Lösung reagirt sauer (nach Brandes ist sie neutral) und läßt beim Erkalten den größten Theil des aufgelösten Rhabarbergelbes als eine extraktartige Masse fallen, die kalte wird nicht durch Cyaneisenkalium und wenig durch Metallsalze verändert; die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid braun und durch Bleizucker rothgelb gefärbt und nach einiger Zeit hellroth niedergeschlagen; die alkalische Lösung wird durch Alaunlösung, Zinnlösung und Bleizucker roth, durch Chlorbarium gelb oder rothbraun, durch Kupfervitriol blau und durch schwefelsaures Eisen hellbraun niedergeschlagen. Das Rhabarbergelb schmilzt in der Hitze zu einer orange gelben, später rothbraun werdenden Masse und verflüchtigt sich zum Theil in gelben Dämpfen, welche sich zu einem gelben krystallinischen Anflug vereinigen, zum Theil wird es ohne Ammoniakbildung zerfest; durch erhitzte Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe gelöst und Salpetersäure kann ohne Zersetzung des Rhabarberins darüber abdestillirt werden und auch Chlor scheint nicht darauf einzuwirken. Die elementare Zusammensetzung des Rhabarbergelbes ist von Brandes und Leber ermittelt und nach der Formel $C_{25}H_{19}O_{19}$ gefunden worden. — Jonas machte die Beobachtung, daß der gelbe krystallinische Abfag in den zur Auffammlung der Tinctura Rhei aquos. dienenden Gefäßen Rhabarbergelb sei, welches erst mit kaltem Wasser abgospült und dann in der nöthigen Menge concentrirter Schwefelsäure aufgenommen wird, bis sich Alles mit dunkler Sandelholzfarbe gelöst hat, worauf man die Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch das Rhabarbergelb niedergeschlagen und durch Auswaschen gereinigt wird. — Henry machte im Jahr 1836 noch ein Verfahren bekannt, wonach er eine dem Rhabarbergelb sehr ähnliche Substanz durch Behandeln der gepulverten Wurzel im Deplacirungsapparat mit Aether, Verdunsten des ätherischen Auszuges und Verdampfen im luftleeren Raum erhielt, die er Rhein nannte, nach dem oben Angeführten aber kein reiner Pflanzenstoff sein konnte.

Dulk machte in neuerer Zeit mehrere Versuche, den bitteren und wirksamen Stoff der Rhabarber zu isoliren, indem er von der Meinung geleitet wurde, daß das Rhabarbergelb von Brandes und Geiger nicht ein Edukt sondern ein Produkt sei; es gelang ihm, durch Behandlung der zerschnittenen Wurzel mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak, Digestion der Auszüge mit kohlenfaurem Baryt, bis alles Ammoniak entfernt ist und die helle Flüssigkeit nicht mehr durch Eisensalze grün gefärbt wird, Zersetzen des Filtrates mit Fluorsiliciumgas, Schütteln der verdampften Flüssigkeit mit Ammoniakweingeist, Verdampfen des Filtrates, Lösen des Rückstandes in Wasser, Abfiltriren von der unlöslichen Rhabarbersäure, Fällen des Filtrates mit basisch essigsaurem Bleioryd, Zersetzen des ausgewaschenen und in Weingeist vertheilten Niederschlages durch Schwefelwasserstoffgas und Verdampfen des Filtrates eine rothgelbe, zähe, mit Krystallen untermengte hygroskopische Substanz zu erhalten, die er Rhein nennt, nach Rhabarber riecht und schmeckt und sich in Wasser, Aether und vorzüglich leicht in starkem Alkohol mit rothgelber Farbe und saurer Reaction löst, von Alkalien mit roth brauner und von Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst, aus dieser aber wieder mit gelber Farbe gefällt wird, purgirend wirkt, in der Hitze hellgelbe, nach Rhabarber

riechende Dämpfe entwickelt und mit Flamme verbrennt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, daraus aber beim Verdünnen mit Wasser als Rhabarbersäure niedergeschlagen wird. Es ist jedoch noch sehr zweifelhaft, ob dieses der wahre Bitterstoff der Rhabarber ist, es scheint vielmehr der Grundstoff (wohl auch schon zum Theil verändert) der Rhabarbersäure oder ein wirkliches Produkt, mit unzersehten Stoffen der Rhabarber vermengt, zu sein, wenn man bedenkt, daß ein so mächtiges Agens, wie die Kieselfluorwasserstoffsäure, bei seiner Darstellung ins Spiel gekommen ist und wohl auch der Schwefelwasserstoff, nach Analogie der von Preisser reducirten Farbstoffe, eine Rolle spielen mag.

Dem Rhabarbergelb sehr ähnliche oder hiermit identische Stoffe sind 1) das von Hornemann aus der Wurzel von *Rheum rhaponticum* dargestellte Rhaponticin, welches er auf die Weise erhielt, daß er das wässerige Extrakt der Wurzel so lange mit Wasser vermischte, als noch Trübung entstand, das ausgeschiedene gelbe Pulver nach dem Auswaschen mit schwachem Weingeist in kochendem absolutem Alkohol löste und das heiße Filtrat der Abkühlung überließ, wobei er eine gelbe, glänzende, schuppig krystallinische, geruch- und geschmacklose, wenig in Wasser und kaltem Weingeist, leicht in absolutem Alkohol und auch in Aether, Oelen und Alkalien lösliche, aus der neutralen weingeistigen Lösung durch Wasser, salpetersaures Quecksilberoxydul, Goldchlorid und Platinchlorid fällbare, in der Hitze sich zersetzende und durch Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört werdende Substanz erhielt, 2) das von Geiger aus der Wurzel von *Rumex patientia* ganz nach Art der Rhabarbersäure erhaltene Rumicin, welches sich fast gar nicht von diesem unterscheiden soll, und 3) das von Herberger aus der Wurzel von *Rumex obtusifolius* erhaltene und schon oben unter den Extraktiv- und Bitterstoffen angeführte Lapathin.

Santalinum.

Santalin, Sandelroth.

Allgemeines. Der rothe Farbstoff des Sandelholzes wurde zuerst von Pelletier untersucht und auf die Weise dargestellt, daß er entweder den geistigen Auszug des Holzes nur verdunstete oder einen ammoniakalischen Auszug desselben mit Salzsäure fällte, wobei eine gelbe, im durchfallenden Licht blau erscheinende Flüssigkeit über dem Niederschlag erhalten wurde. Das so gewonnene Santalin stellt eine dunkelrothe, in Masse zum Theil glänzend grün erscheinende harzartige Substanz dar, ist ohne Geruch und Geschmack und löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in Essigsäure und in sauerstoffreichen ätherischen und fetten Oelen; die weingeistige Lösung wird durch Verdünnung mit Wasser gelb und hinterläßt dann beim Verdampfen im luftleeren Raume einen gelben, an der Luft roth werdenden Rückstand, und giebt mit Zinnchlorür einen purpurothen, mit Bleisalzen einen violetten, mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen dunkelvioletten, mit Quecksilberchlorid einen scharlachrothen und mit salpetersaurem Silberoxyd einen rothbraunen Niederschlag. Es schmilzt bei $+100^{\circ}$, und wird in höherer Temperatur ohne ammoniakalische Produkte, so wie auch durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure zer-

setzt. Pelletier fand das Santalin aus 75,03 Kohlenstoff, 6,57 Wasserstoff und 18,6 Sauerstoff bestehend, was der Formel $C_{20}H_{10}O_4$ entsprechen würde. — Preisser stellte den Grundstoff des Santalins auf die Weise dar, daß er den ätherischen Auszug des Sandelholzes mit Bleiorxydhydrat digerirt, die entstehende Bleiverbindung in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet; das Santalin bildet dann ein weißes, krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser, Alkohol und Aether löst, an der Luft aber so wohl für sich, als in seinen Lösungen, so wie auch durch Alkalien und Säuren in den rothen Farbstoff, das Santalein übergeht, welches man beim Kochen der wässerigen Santalinlösung an der Luft und nach dem Erkalten in rothen, feinen Nadeln erhält. — In dem Barwood und Camwood, zwei Hölzern, die in England häufig zum Färben benützt werden und beide nach Afzelius von *Baphia nitida* abstammen, aber an verschiedenen Stellen der afrikanischen Küste gesammelt werden, fand Preisser einen dem Santalin ganz identischen Stoff.

Spiraeainum.

Spiräain, Spiräengelb.

Allgemeines. Der gelbe Farbstoff der Blumen von *Spiraea ulmaria* ist in neuerer Zeit von Löwig und Weidmann untersucht und auf die Weise dargestellt worden, daß man die Blumen mit Aether erschöpft, den ätherischen Auszug mit Wasser vermischt, den abgeschiedenen unreinen Farbstoff in heißem Alkohol auflöst, das sich beim Erkalten des Filtrates abscheidende Fett entfernt, die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet und den Farbstoff durch mehrmaliges Lösen in heißem Alkohol reinigt. Das Spiräain bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether, in den Alkalien (sogar in den kohlen-sauren Alkalien und beim Erwärmen mit Austreibung der Kohlen-säure) und ohne Zerlegung in kalter Schwefelsäure löst und daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen wird; die weingeistige Lösung ist im concentrirten Zustand dunkelgrün, im verdünnten gelb, reagirt sauer und wird durch Barytwasser, schwefelsaure Thonerde und Brechweinstein gelb, durch essigsaures Bleiorxyd carminroth, beim Trocknen schwarz werdend, durch Eisenorydsalze dunkelgrün, durch Eisenorydsalze schwarz, durch ammoniacalische Zinkorydsalze gelb und im Ueberschuß von Ammoniak löslich, durch Kupferorydsalze grasgrün, durch salpetersaures Silberoryd-Ammoniak schwarz und durch salpetersaures Quecksilberorydul erst hellbraun und dann dunkelbraun niedergeschlagen, aber nicht durch die Chloride des Quecksilbers, Goldes und Platins verändert; die alkalischen Lösungen lassen beim Sättigen mit Säuren unveränderten Farbstoff fallen, bräunen und zerfallen sich aber an der Luft. Das Spiräain wird in höherer Temperatur zerlegt, von kalter concentrirter Salpetersäure aufgelöst und erst durch längeres Kochen zerlegt, giebt mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt Ameisensäure und Kohlen-säure und zerlegt sich bei der Einwirkung von Brom unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und einer eigenthümlichen aus mehreren Verbindungen bestehenden Masse. Löwig und Weidmann fanden das freie und das an Bleiorxyd gebundene Spiräain gleich zusammengesetzt, entwickelten aber

aus den erhaltenen Resultaten eine falsche Formel; indem sie aus 59,94 Kohlenstoff, 5,14 Wasserstoff und 34,92 Sauerstoff die Formel $C_{10}H_8O_7$ berechneten, während sie nach den gefundenen Resultaten berechnet $C_{10}H_8O_6$ geben müßte.

Flechtenfarbstoffe.

Allgemeines. In den zur Bereitung des Lackmus, der Orseille und des Persios (s. Bd. 1. S. 690 ff.) dienenden Flechten finden sich stickstofffreie organische Materien, welche bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak roth oder blau gefärbte stickstoffhaltige Verbindungen geben, welche die färbenden Bestandtheile der genannten Farbstoffe sind. Bis jetzt hat man aus den Flechten selbst, aus welchen jene Farbstoffe bereitet werden, drei Stoffe ausgezogen, die sehr merkwürdigen Veränderungen unterworfen werden können.

Erythrinum, Erythrin und Pseudoerythrinum, Pseudoerythrin.

In der *Parmelia Roccella* und *Lecanora tartarea* wurden von Heeren diese zwei Stoffe aufgefunden; das Erythrin erhält man nach diesem auf die Weise, daß man die Flechte nur mit heißem, aber nicht mit kochendem Alkohol auszieht, den Auszug mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt, bis zum Sieden erhitzt und so lange mit feingepulverter Kreide vermischt, bis der gebildete Niederschlag sich zu Flocken vereinigt hat, worauf man die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat erkalten läßt und das sich abscheidende feine bräunliche Pulver durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle reinigt; oder man zieht die Flechte mit Ammoniakflüssigkeit aus, fällt den Auszug mit Chlorcalcium und übersättigt die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit schwach mit Salzsäure, wobei das Erythrin niederschlägt und durch Behandlung mit Alkohol und thierischer Kohle gereinigt wird. — Das Pseudoerythrin erhält man nach Heeren auf die Weise, daß man die Flechte mit kochendem Alkohol auszieht und die Flüssigkeit dann derselben Behandlung mit Kreide u. s. w. unterwirft.

Das Erythrin bildet nur ein röthliches Pulver von kaum krystallinischem Ansehen, ist geruch- und geschmacklos, luftbeständig, in der Hitze zum Theil flüchtig, zum Theil aber, ohne Bildung von Ammoniak, zersezbar und löst sich fast gar nicht in kaltem, aber in 174 Theilen kochendem Wasser, in 22,5 Theilen kaltem und 2,3 Theilen siedendem Alkohol von 89%, gar nicht in Aether und nur schwierig in Terpenthinöl; es wird auch von Schwefelsäure aufgenommen, durch Wasser daraus aber etwas verändert niedergeschlagen, giebt mit Salpetersäure eine gelbe und mit Essigsäure eine unveränderte Lösung, wird von Salzsäure gar nicht angegriffen, von äzenden und kohlenfauren Alkalien unverändert aufgelöst und von Ammoniak mit orangewerdender Farbe aufgenommen, beim Verdampfen im luftleeren Raum aber unverändert wieder abgeschieden. Wird aber das Erythrin bei abgeschlossener Luft, am besten in einem Destillirapparat, mit reinem oder, noch besser, mit kohlenfaurem Ammoniak gekocht, bis alles Ammoniak entfernt ist, so wird es in eine eigenthümliche Substanz verwandelt, die Erythrinbitter benannt worden ist und die man auf die Weise erhält, daß man die Flüssigkeit von dem beim Erkalten sich ab-

scheidenden unveränderten Erythrin abgießt und verdunstet, wobei man eine bräunliche, bittere, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, extraktartige Masse erhält, die sich zwar beim wiederholten Auflösen in Wasser und Verdunsten dunkler färbt, aber keinen Absatz bildet. Wird hingegen das Erythrin oder auch das schon gebildete Erythrinbitter in einem enghalsigen Kolben mit der 20fachen Menge Wasser und etwas Ammoniak übergossen in gelinder Wärme digerirt, so färbt sie sich schon nach einigen Minuten gelblich, dann bräunlich und nach 24 Stunden blutroth und weinroth; wird nun diese weinrothe Flüssigkeit bis zur anfängenden Trübung verdunstet und dann mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, so scheidet sich ein Niederschlag, der beim Trocknen castanienbraun und durch Reiben gelb und metallglänzend wird und sich weder in Wasser, noch in Ammoniak, aber in Kallilauge mit purpurrother Farbe und in Alkohol löst; wird diese weingeistige Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Ammoniak übergossen, so hinterbleibt eine gelbe Substanz und es löst sich ein neuer Farbstoff, das Erythrinroth, mit violettrother Farbe auf und hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als ein dunkelrothes, ins Violette ziehende, wenig in Wasser, gar nicht in Aether, aber leicht und mit prächtig violetter Farbe in Alkalien lösliches Pulver, dessen ammoniakalische Lösung zwar durch Schwefelwasserstoff seine Farbe verliert, sie aber beim Kochen wieder erhält.

Das Pseudoerythrin, welches von Schunck auch in Variolaria Lactea entdeckt und elementarisch untersucht wurde, krystallisirt in großen farblosen, schneeweißen Blättern und Nadeln, schmilzt für sich bei $+ 120^{\circ}$ und erstarrt darauf in Tropfen, welche bei der Berührung in Blätter zerfallen, löst sich fast gar nicht in kaltem, reichlich in heißem Wasser, in 5 Theilen Alkohol von 60%, in Aether und alkalischen Flüssigkeiten; die heiße wässerige Lösung und die übrigen Lösungen färben sich an der Luft braun, die ammoniakalische nach und nach weinroth, und geht langsam in Erythrinroth über, ohne zuvor erst die Zwischenstufe von Erythrinbitter durchzugehen; nach Schunck löst es sich auch in Barytwasser und giebt damit gekocht kohlen sauren Baryt, vielleicht auch Orcin (?). Es ist von Liebig und später von Kane, welcher es aber Erythrin nennt (s. Nachfolgendes) untersucht worden, die gleiche Resultate erhielten, welche unten angegeben sind.

Kane beschäftigte sich später mit der Untersuchung der beiden Stoffe; er erhielt durch Behandlung der Flechte mit heißem Alkohol, Verdampfen des Auszuges zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit kochendem Wasser und Abkühlen der filtrirten Lösung eine Menge der Vorsäure ähnliche Krystalle, welche er identisch fand mit dem Pseudoerythrin Heeren's, aber Erythrin benannte und an ihm die von Heeren verneinte Eigenschaft beobachtete, daß es schon beim bloßen Stehen seiner heißen wässerigen Lösung an der Luft in reines Erythrinbitter von süßem und bitterem Geschmack übergehe. Wird das von dem Erythrin (Kane's) durch Behandeln mit kochendem Wasser befreiete geistige Extrakt in verdünnter Kallilauge aufgenommen, die helle alkalische Lösung durch Salzsäure zerlegt, der ausgewaschene Niederschlag in schwachem Ammoniakwasser aufgelöst, die Lösung mit salzsaurem Kalk vermischt, der etwa entstehende Niederschlag abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt, so erhält man nach Kane das Erythrin als Niederschlag, welches

gewaschen und getrocknet ein gelbes oder grünliches Pulver darstellt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien löst und beim längeren Kochen mit Wasser eine nur bittere und braungefärbte Auflösung bildet, die nun Erythrinbitter oder Amarythrin enthält und beim längeren Stehen an der Luft nach und nach krystallinisch wird und in einen neuen Körper verwandelt wird, der von Kane mit dem Namen Telerythrin bezeichnet worden ist. Kane stellt über die Zusammensetzung dieser verschiedenen Stoffe die Hypothese auf, daß das Erythrin durch Aufnahme von 6 Äquivalenten Sauerstoff 3 Äquiv. Wasserstoff verliere und sich in Erythrin verwandele, das Amarythrin eine höhere Oxydationsstufe des Erythrins sei und das Amarythrin bei seiner Umänderung in Telerythrin wiederum 8 Äquivalente Sauerstoff aufnehme, wovon 3 Äquiv. zur Bildung und Abscheidung von Wasser erforderlich seien. Diese Hypothese hat aber wenig Werth, da selbst Kane die Beobachtung machte, daß man zuweilen beim Behandeln des weingeistigen Extractes der Flechte mit Wasser, besonders aber beim längeren Kochen nur wenig Krystalle von Erythrin erhalte und selbst schon gebildete Erythrinkrystalle beim nochmaligen Erhitzen mit der Flüssigkeit, in welcher sie sich gebildet hatten, nach dem Erkalten nur in sehr geringer Menge wieder zum Vorschein kommen, ohne daß Kane die Ursache dieser Erscheinung, die vielleicht der von Schunck beobachteten Umwandlung des Lecanorins in Kohlensäure und Drcin analog ist, ermittelte. Gewiß verdient dieser Gegenstand eine neue, umfassende Untersuchung, wozu schon Liebig aufgefordert hat, um die von Kane und Heeren beobachteten Anomalien vollkommen aufzuhellen.

Lecanorium, Lecanorin.

Dieser Stoff wurde von Schunck aus den Farbeflechten und besonders denjenigen, welche Variolaria Lactea enthalten, auf die Weise dargestellt, daß er sie mit Aether auszog, die ätherische Lösung zum Theil abdestillirte oder sogleich offen verdunstete und den beim Erkalten sich bildenden Brei von feinen, grünlich gefärbten Krystallen durch Abwaschen mit kaltem Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigte, wo dann das Lecanorin vollkommen weiße Krystalle bildete; es löst sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht in Aether und Essigsäure und auch in allen wässerigen Alkalien und alkalischen Erden, aus welchen es unmittelbar nach der Lösung unverändert niedergeschlagen wird; bleiben aber diese Lösungen nur bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erhitzt man die Lösung bis zum Sieden, so wird das Lecanorin zerlegt; die Lösung giebt dann mit Säuren keinen Niederschlag mehr, es entsteht aber hierdurch ein starkes Aufbrausen von gebildeter und durch das Alkali gebundener Kohlensäure und in der Flüssigkeit ist eine Substanz enthalten, die Schunck identisch fand mit dem von Robiquet in der Variolaria dealbata entdeckten Drcin (s. unten); diese Umänderung des Lecanorins in Drcin findet auch schon beim längeren Kochen der reinen wässerigen Lösung statt und bei der trocknen Destillation wird bei vorsichtiger Erhitzung ebenfalls Kohlensäure und Drcin gebildet. Die weingeistige Lösung des Lecanorins giebt mit Bleiessig einen weißen Niederschlag und mit Ammoniak vermischt der Luft ausgesetzt eine prachtvolle rothe Färbung der Flüssigkeit, bedingt durch die Bildung von Drcin (s. unter Drcin).

Nochleder und Heldt fanden das Lecanorin auch in Evernia prunastri (Lichen prunastri Linn., Parmelia prunastri Ach. Lobaria

prunastri Hoffm.), aus welcher sie es durch nur einige Minuten andauern des Maceriren mit ammoniakalischem Weingeist in einem verschlossenen Gefäße, Sättigen der durchgeseihten und mit $\frac{1}{3}$ Wasser vermischten Flüssigkeit mit Essigsäure, mehrmaliges Umkrystallisiren des ausgeschiedenen flockigen Niederschlages aus Alkohol und Lösen der Krystalle in Aether und Verdunsten der Lösung darstellten. Sie fanden an dem erhaltenen krystallisirten Körper alle Eigenschaften des Lecanorins, außerdem aber noch die, daß die kochend gefällte Lösung des Lecanorins in absolutem Alkohol durch bis zur Sättigung eingeleitetes trockenes salzsaures Gas und nachheriges längeres Erwärmen im Wasserbad beim Vermischen mit Wasser eine schwarzgrüne Substanz niedersinken läßt, die an kochendes Wasser Pseudoerythrin abgibt, welches beim Erkalten in glänzenden, irisirenden Blättchen anschießt, und von ihnen als eine Verbindung von Lecanorin (oder vielmehr in diesem Falle die Stelle einer Säure einnehmend, also von Lecanorinsäure) mit Aethyloryd oder als Lecanoräther betrachtet wird, was in der That dadurch bestätigt wird, daß das in Barytwasser gelöste Pseudoerythrin beim Zersetzen mit einigen Tropfen Kalilauge in der Wärme Alkohol entläßt und in der Flüssigkeit Orcin enthalten ist.

Schunck fand in den von ihm untersuchten Flechten noch zwei andere krystallisirbare Stoffe; der eine, welcher in seinen Eigenschaften mit dem von Heeren beschriebenen Pseudoerythrin übereinstimmt, ist in geringer Menge dem Lecanorin beigemischt und kann von diesem durch Behandeln mit kochendem Wasser getrennt, leichter aber auf die Weise dargestellt werden, daß man die Flechten mit siedendem Alkohol erschöpft, die Auszüge verdunstet und den Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, bei dessen Erkalten er sich abscheidet. Der andere Stoff ist wahrscheinlich mit dem von Robiquet in der Variolaria dealbata neben Orcin entdeckten Stoffe identisch, weshalb wir ihn auch Variolarin nennen wollen; nach Schunck wird es erhalten, wenn die zuerst durch Aether erschöpften Flechten mit Alkohol ausgekocht werden; nach dem Erkalten scheidet sich eine krystallinische, durch grünlichen Farbstoff verunreinigte Materie ab, die beim Waschen mit Aether rein und weiß wird, aus Alkohol umkrystallisirt in sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln anschießt, Lackmus röthet, ohne Zerlegung nicht schmelzbar ist, sich nicht in Aether löst, aber von Alkalien leicht aufgenommen und daraus durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen wird. Eine ähnliche Substanz erhielt auch Schunck aus einer Flechte, die an einem feuchten Orte längere Zeit gelegen zu haben schien und sonst keine Spur von Lecanorin enthielt.

Orcinum, Orcin, Orcinzucker.

Das Orcin wurde zuerst von Robiquet durch Behandeln der getrockneten und gepulverten Variolaria dealbata mit kochendem Alkohol, Filtriren des abgekühlten Auszuges, Verdampfen des Filtrates, Lösen des Rückstandes in kochendem Wasser und Verdampfen der wässerigen Lösung zur Syrupconsistenz gewonnen, wo es in braunen Nadeln krystallisirt und durch Lösen in Wasser, Fällen mit Bleiessig, Zersetzen des ausgewaschenen und in Wasser oder Alkohol vertheilten Niederschlages durch Schwefelwasserstoffgas und Verdampfen des Filtrates gereinigt wird. Nach Schunck erhält man es aus dem Lecanorin dadurch, daß man dieses bis zur Sättigung in Barytwasser löst und die Lösung bis zum Sieden erhitzt; beim Verdampfen der von dem gleichzeitig gebildeten kohlenfauren Baryt abfil-

trirten Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz schießt das Orcin in großen, regelmäßigen, quadratischen, immer schwach gelblichröthlich gefärbten Prismen an, welche in ammoniakfreier Luft unveränderlich sind, bei $+ 100^{\circ}$ schmelzen und flüssig werden und im wasserfreien Zustand nach Dumas bei $+ 290^{\circ}$ ohne Rückstand in Form einer syrupdicken Flüssigkeit überdestilliren, die an der Luft Wasser anzieht und mit Wasser zusammengebracht nach und nach wieder krystallinisch wird; es löst sich in Wasser und Alkohol und die wässrige Lösung hat einen bestimmten süßen Geschmack, geht aber nicht mit Hefen vermischt in Gährung über; sie wird von keinem Metallsalz, außer von Bleieisig, gefällt, womit sie einen weißen Niederschlag giebt, der bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine sauer reagirende Flüssigkeit giebt, die neben Essigsäure reines Orcin enthält; die alkalischen Lösungen des Orcins bräunen sich an der Luft, die ammoniakalische wird aber dabei nach und nach tief dunkelblutroth und aus dieser Flüssigkeit schlägt Essigsäure ein braunrothes Pulver nieder, welches Orcein genannt wird; dieses löst sich in Ammoniak mit dunkelblutrother, in den fixen Alkalien mit violettrother Farbe auf und wird daraus durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen, die ammoniakalische Lösung durch Schwefelammonium gelbbraun, die kalische Lösung schwarzbraun gefärbt und beide Flüssigkeiten nehmen an der Luft ihre ursprüngliche Farbe wieder an und die rein ammoniakalische Auflösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und den Bleisalzen tief dunkelschwarzrothe Niederschläge; das Orcein wird sowohl durch Kochen mit fixen Alkalien als auch bei der trocknen Destillation unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Das Orcin ist von Dumas, Will, Schunck, und Robiquet und das Orcein von Dumas elementarisch zerlegt worden und die Bildung des letzteren aus ersterem wird von Liebig in der Weise erklärt, daß das Orcein in wasserfreiem Zustande 1 Aequivalent Ammoniak und 5 Aequivalente Sauerstoff aufnimmt und 1 Aequiv. Orcein und 5 Aequiv. Wasser gebildet werden.

Robiquet erhielt durch unmittelbare Behandlung der Variolaria dealbata mit kochendem Alkohol eine Flüssigkeit, die außer fertig gebildetem Orcein noch eine andere krystallisirbare Substanz enthält, welche sich beim Erkalten des Filtrates in feinen weißen Nadeln abschied, ohne Reaction auf Pflanzenfarben ist, sich in den Alkalien löst, ohne damit bei dem Zutritt der Luft einen rothen Farbstoff zu bilden, in der Hitze nicht schmilzt und dabei unter Rücklassung von Kohle eine weiße krystallinische Substanz giebt; Liebig macht dabei aufmerksam, daß es möglich wäre, das Lecanorin auch durch Sieden mit Weingeist in Orcein zu verwandeln, daher das bei dieser Behandlung der Flechte auftretende Orcein erst ein Produkt sei, welches sich aus dem eben erwähnten krystallinischen Stoff, der vielleicht mit dem Lecanorin identisch oder ihm doch sehr nahe verwandt ist, gebildet werde. In dem mit Wasser ausgezogenen geistigen Extrakt der Variolaria dealbata fand Robiquet noch einen dritten krystallisirbaren Stoff, den er Variolarin nennt, der aber nicht zu den Farbstoffen oder farbstoffbildenden Stoffen zu gehören scheint und auch von Thomson zu den Fettarten gerechnet wird; jener erhielt es durch Behandlung des zurückbleibenden Extractes mit Aether, in welchem es sich löst und beim Verdunsten des Aethers in weißen, mit einer grünlichen Mutterlauge umgebenen Nadeln erhalten und durch Waschen mit wenig kaltem Aether und

Alkohol gereinigt wird; es löst sich sonst ziemlich leicht in diesen Flüssigkeiten, ist leicht schmelzbar, verflüchtigt sich ohne Rückstand und giebt dabei ein farbloses, stark und angenehm riechendes Del und eine krystallinische Substanz, welche von dem Variolarin nicht verschieden sein soll.

Als ebenfalls in Flechten vorkommende und gewissen Umänderungen unterworfenen Farbstoffe reihen wir hier noch das Parmelin und Uenin an.

Parmelinum. Parmelin, Vulpulin, Parmelgelb, Chrysophansäure.

Schrader entdeckte in *Lichen parietinus* einen gelben Farbstoff, der von Bebert auch in der *Evernia vulpina* aufgefunden wurde und beim Erkalten der geistigen Lösung in langen, büschelförmig vereinigten Blättchen krystallisirt, leicht schmilzt, nach Herberger zum Theil unzersezt flüchtig ist, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, von Schwefelsäure unter theilweiser Zersetzung mit carminrother, von Kali mit derselben, später violetten Farbe und von kohlenfauren Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen, durch Säuren wieder gelb abgeschieden, von Zinnchlorür und essigsaurem Blei gelb niedergeschlagen wird und sich beim längeren Kochen mit Wasser in eine rothe, krystallisirbare, in heißem Wasser, Alkohol, Aether, und Oelen und mit rother Farbe in Alkalien lösliche, und durch Zinnsalz und Bleizuckerroth gefällt werdende Substanz verwandelt. Dieser Farbstoff ist ganz neuerdings von Kochleder und Heldt einer neuen Untersuchung unterworfen und auf die Weise dargestellt worden, daß sie die Flechte in einem verschlossenen Gefäße einige Minuten mit Ammoniak- oder Kali-haltigem Weingeist in Berührung setzten, dann die Flüssigkeit durchseiheten, das Filtrat mit Essigsäure sättigten, die sich ausscheidenden gelben Flocken mit Wasser auswuschen, nochmals in weingeistiger Kalilösung aufnahmen und durch Essigsäure sättigten, dann auswuschen, bei + 100° trockneten und in der geringsten Menge absolutem Alkohol in der Siedhitze lösten; beim Erkalten scheidet sich der gelbe Farbstoff, den sie Chrysophansäure nannten, aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Chrysophansäure bildet sternförmig gruppirte oder verfilzte, gelbe, goldglänzende Nadeln, ist in verschlossenen Gefäßen zum Theil unzersezt in gelben Nadeln sublimirbar und löst sich wenig mit gelber Farbe in kaltem Aether und Alkohol und mit rother Farbe in Alkalien, in reichlicher Menge in diesen kochenden Flüssigkeiten und besonders in letzteren mit prächtig rother Farbe der Lösung, welche durch Säuren wieder gelb gefällt wird; die Lösung in Aetzkalilauge kann verdunstet werden und scheidet bei einer gewissen Concentration die Kaliverbindung in blauen ins Violette ziehenden, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslichen Flocken aus; die ammoniakalische Lösung hinterläßt beim Verdunsten reine Chrysophansäure. Die Verbindungen mit Baryt und Bleioxyd sind in Wasser unlöslich und werden schon durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlenensäure zerlegt. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Chrysophansäure in einen rothen Körper verwandelt, der sich in Ammoniak mit prachtvoll violettrother Farbe löst und beim Kochen dieser Lösung mit Kali unter Entwicklung von Ammoniak in eine in Wasser unlösliche violette Substanz verwandelt wird. Die Chrysophansäure ist von Kochleder und Heldt elementarisch zerlegt worden (s. Anhang zu den Flechtenfarbstoffen).

Usninum, Usnin.

Das Usnin wurde im Jahr 1843 von Knop durch Ausziehung der *Usnea florida* mit Aether und Verdunsten des ätherischen Auszuges in feinen, schwefelgelben, bei 200% schmelzenden, aber nicht flüchtigen, in Wasser unlöslichen Prismen erhalten. Heldt und Rochleder fanden es bald darauf auch in *Usnea barbata* Fr., *Ramalina calicaris* Fr. und *Lichen rangiferinus* E., vermengt mit einem anderen gelben Farbstoff, von dem es durch Auflösen in Alkohol und Krystallisation gereinigt wurde; sie erhielten es in feinen, verfilzten, silberglänzenden, schwach gelblichen Nadeln, welche geschmacklos sind und sich bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig in Alkohol und Aether lösen; die kochende geistige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag; beim Kochen seiner alkalischen Lösung bildet sich nach und nach eine rothe, durch Essigsäure gelblich und harzig gefällt werdende, und beim längeren Kochen eine braune, durch Säuren in braunen, mit Bleioryd verbindbaren Flocken gefällt werdende Flüssigkeit. Es ist von beiden letzteren elementarisch zerlegt worden und obgleich es sich von dem Lecanorin in seiner Zusammensetzung nur wenig unterscheidet, so giebt es doch kein Drein (s. Anhang zu den Flechtenfarbstoffen).

Anhang zu den Farbstoffen aus Orseille und Lactmus.

Kane fand in der in England vorkommenden Orseille vier Farbstoffe, von welchen er die beiden ersteren Alphaorcein und Betaorcein bezeichnet, da sie sich nur durch ihre verschiedene Sauerstoffäquivalente unterscheiden. Das Alphaorcein ist das Drein von Robiquet; Kane beschreibt es als ein schön rothes, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol und Alkalien sehr leicht lösliches Pulver; die geistige Lösung wird durch Wasser und die wässrige durch Neutralsalze nach Art der Seifenlösung gefällt; die alkalische Lösung giebt mit Kochsalz einen Niederschlag und giebt mit den Metallsalzen schöne Lacke, die jedoch beim Trocknen schlechter werden. Das Betaorcein kann nahe 1 Aequiv. Ammoniak absorbiren und wird dadurch violett, verliert es jedoch schon wieder bei + 100°. Den dritten Farbstoff nennt er Azocerithrin; es löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, aber mit weinrother Farbe in Alkalien und wird aus dieser Lösung nicht durch Säuren, jedoch durch Metallsalze gefällt; es ist stickstoffhaltig und kann betrachtet werden als eine Verbindung von Erythrin mit 16 Aequiv. Sauerstoff und 1 Aequiv. Ammoniak. Den vierten Farbstoff nennt er Erythroleinsäure; sie ist halbflüssig, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, gar nicht in Terpenthinöl löslich, giebt mit Alkalien schön rothe Lösungen und wird hieraus durch Säuren und Neutralsalze, so wie auch durch Metallsalze in schönen Lacken niedergeschlagen; sie kann betrachtet werden als Roccellsäure, in der 2 Aequiv. Wasserstoff durch 2 Aequiv. Sauerstoff vertreten werden oder als Erythrolein + 4 Aequiv. Sauerstoff.

In dem Lactmus fand Kane ebenfalls vier Farbstoffe; das Erythrolein ist halb-, bei + 58 ganzflüssig, nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether mit rother Farbe, gar nicht in Terpenthinöl, aber leicht in Ammoniak mit Purpurfarbe löslich, giebt mit Metallsalzen purpurothe Lacke und wird in der Hitze zerstört; es kann betrachtet werden als Erythroleinsäure — 4 Aequiv. Sauerstoff. Das Erythrolitmin ist ein

rein hellrothes Pulver, kaum in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol mit tiefrother Farbe löslich, krystallisirt beim Erkalten seiner heiss gesättigten geistigen Lösung in glanzlosen, tiefrothen, weichen Körnern, löst sich in concentrirter Kalilauge mit blauer Farbe, giebt mit Ammoniak eine unlösliche blaue Verbindung und wird in seiner heissen geistigen Lösung von Metallsalzen in purpurrothen Lacken niedergeschlagen; das Erythrolitmin kann betrachtet werden als Erythroleinsäure + 4 Aequiv. Sauerstoff. Das Azolitmin ist ein dunkelbräunlichrothes, in Wasser wenig, in Alkalien mit Lackmusfarbe lösliches Pulver; die ammoniakalische Lösung giebt mit den Metallsalzen Niederschläge, die je nach ihrem Drydgehalt purpurroth oder blau sind; das Azolitmin kann betrachtet werden als Betaorcein + 2 Aequiv. Sauerstoff. Das Spaniolitmin ist hellroth, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether gar nicht löslich, wird durch Alkalien blau und giebt mit den Metallsalzen rothe Lacke; es ist stickstofffrei und kann betrachtet werden als Azolitmin, dem 1 Aequiv. Ammoniak entzogen ist und dafür 6 Aequiv. Sauerstoff aufgenommen hat, oder als Erythrolitmin, in welchem 11 Aequiv. Wasserstoff durch eben so viel Sauerstoffäquivalente vertreten sind. Alle diese Hypothesen über die Entstehung dieser Stoffe stehen aber in keinem genauen Verhältniß zu den in der Analyse gefundenen Resultaten (s. unten). Kane untersuchte auch das Verhalten der oxydirend wirkenden Substanzen auf diese Farbstoffe; diese wurden in ihren alkalischen Lösungen sämmtlich durch Schwefelwasserstoff entfärbt, ohne daß sich Schwefel dabei auschied; beim Kochen entwich der Schwefelwasserstoff wieder und die Flüssigkeiten wurden röthlich, aber nicht bei Zusatz von Alkali blau; durch Berührung einer mit Salzsäure angesäuerten Dreieinlösung mit Zink fällt ein weisser Körper nieder, der eine Verbindung von Zinkoryd mit einem neuen Stoff ist, den er Leucorcein nennt und sich in seiner genannten Verbindung von dem Dreieinzinkoryd nur dadurch unterscheidet, daß er 2 Aequiv. Wasserstoff mehr enthält; wird der durch Vermischen einer ammoniakalischen Azolitminlösung mit Zinnchlorür erhaltene purpurrothe Niederschlag mit etwas Wasser und Salzsäure gekocht, so wird er weislich und es bildet sich Leucazolitmin und Zinkoryd, welches letztere nur zum Theil mit ersterem verbunden bleibt, die Verbindung aber eben so wenig untersucht werden kann, wie die beim Berühren einer salzsäurehaltigen Azolitminlösung mit Zink sich bildende Verbindung, da sie ungemein leicht oxydirbar sind. Sehr eigenthümlich verhalten sich das Betaorcein, Azolitmin und Erythrolitmin gegen Chlor; ersteres wird in seiner wässerigen oder ammoniakhaltigen Lösung durch Chlorgas entfärbt und eine bräunlichgelbe, in Wasser unlösliche Verbindung abgeschieden, welche auf 1 Aequiv. unverändertes Dreiein 2 Aequiv. Chlor enthält; Azolitmin wird unter gleichen Umständen in Chlorazolitmin verwandelt, welches aber nur 1 Aequiv. Chlor enthält, und Erythrolitmin in eine lebersarbene Verbindung verwandelt, welche so zusammengesetzt ist, daß 2 Aequiv. Erythrolitmin 1 Aequiv. Sauerstoff verloren und dagegen 1 Aequiv. Chlor aufgenommen haben; es bildet sich aber dabei ein in Wasser löslicher Körper, und Kane nimmt als wahrscheinlich an, daß der unlösliche Körper eine Verbindung von unverändertem Erythrolitmin mit Chlorerythrolitmin sei, welches dann als eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Chlor und Erythrolitmin minus 5 Aequiv. Sauerstoff sei, eine Annahme, die jedoch mit dem Vorigen keine Analogie hat.

Auch Gelis hat sich in der neueren Zeit mit der Untersuchung der Lackmusfarbstoffe beschäftigt und drei verschiedene nachgewiesen; er zog die Lackmuskuchen mit einer schwachen alkalischen Lauge aus, fällte die tiefblaue Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd, zersezte den ausgewaschenen und in Wasser vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, dampfte die ganze Flüssigkeit vorsichtig ein, zog den Rückstand mit wässrigem Ammoniak aus und fällte die blaue Lösung durch Essigsäure, wobei er ein höchst feines, rothes, säurefreies Pulver erhielt, das sich in Aether nur theilweise löste, diesen orange färbt und beim Verdampfen dieser Lösung einen glänzend rothen, mit kleinen nadelförmigen Krystallen untermengten und deshalb sammetartigen Rückstand giebt; wird das mit Aether erschöpfte Pulver mit Alkohol digerirt, so nimmt dieser eine blutrothe Farbe an und giebt beim Verdunsten einen goldglänzenden Körper, der den Hauptbestandtheil des Lackmus ausmacht; der in Aether und Alkohol unlösliche Theil des Pulvers löst sich auch nicht in Wasser, aber mit blauer Farbe in Alkalien. Sämmtliche Stoffe verbinden sich mit Alkalien zu blauen Verbindungen und sind stickstoffhaltig.

Da auch die von Kane und Gelis angestellten Untersuchungen unter einander abweichende Resultate gegeben haben, so kann man bis jetzt noch nicht bestimmen, wie die wahre Natur der Flechtenfarbstoffe ist. Schon über die wirkliche Beschaffenheit des eigentlichen Farbstoffes des Lackmus ist man noch im Streit, denn während ihn Berzelius im reinen Zustand für blau hält, nimmt ihn Peretti und Kane roth an. Die Zusammensetzung der in den Flechten aufgefundenen Stoffe und ihrer Zersezungsprodukte ist durch nachstehende Formeln auszudrücken:

Erythrin (Heeren)	?
Pseudoerythrin (Heeren), Erythrin (Kane)	$C_{22} H_{13} O_9$.
Erythrin	$C_{22} H_{16} O_6$.
Amarythrin (in der Bleiverbindung)	$C_{22} H_{13} O_{14}$.
Telerythrin	$C_{22} H_{10} O_{19}$.
Lecanorin	$C_{18} H_8 O_8$.
Lecanoräther	$C_{22} H_{13} O_9 = C_4 H_5 O + C_{18} H_8 O_8$.
Variolarin	?
Dreïn (nach Dumas) wasserfrei	$C_{18} H_{10} O_5$.
" " " krystallisirt	$C_{18} H_{13} O_8$.
" " " in der Bleiverbindung	$C_{18} H_8 O_5 + 5 PbO$.
" (nach Liebig) krystallisirt	$C_{16} H_{11} O_7$ oder $C_{18} H_{12} O_8$.
Dreïn (nach Dumas) ungebunden	$C_{16} H_9 NO_7$.
" " " in der Silberverbindung	$C_{16} H_8 NO_6 + 2 AgO$.
Chrysophansäure (Parmelin?)	$C_{10} H_4 O_5$.
Usnin	$C_{38} H_{17} O_{14}$.
Alphaorcein (nach Kane)	$C_{18} H_{10} NO_5$.
Betaorcein	$C_{18} H_{10} NO_8$.
Azoerythrin	$C_{22} H_{19} NO_{22}$.
Erythroleinsäure	$C_{26} H_{22} O_8$.
Erythrolein	$C_{26} H_{22} O_4$.
Erythrolitmin	$C_{26} H_{25} O_{13}$.
Azolitmin	$C_{18} H_{10} NO_{10}$.
Leucorcein = Zinforxyd	$C_{18} H_{14} NO_{10} + 3 ZnO$.
Leucazolitmin = Zinnorxyd	$C_{18} H_{12} NO_{10} + 2 Sn$.

Indigfarbstoffe.

Allgemeines. Der Indig enthält, wie schon Bd. 1. S. 699 angegeben ist, neben dem wirklichen Indigblau, welches den Hauptbestandtheil ausmacht, noch zwei andere Farbstoffe, das Indigbraun und Indigroth und außerdem noch eine dem Gliadin und Dëmazom ähnliche Substanz, den sog. Indigpflanzleim. Schon Bergmann im vorigen und Chevreul in diesem Jahrhundert wiesen nach, daß außer einer veränderlichen Quantität von Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoryd, Kiesel-erde, Kohlensäure und Phosphorsäure der Indig neben dem blauen Farbstoff auch einen rothen, harzartigen und einen unter gewissen Umständen grün erscheinenden Stoff enthalte, was Berzelius bestätigte und den mitunter grün erscheinenden Stoff Indigbraun nannte und auch die leimartige Materie als einen wesentlichen Bestandtheil des Indigs nachwies. Das Indigblau ist von verschiedenen Chemikern nach seinen Eigenschaften und der Zusammensetzung untersucht worden, die Eigenschaften der übrigen Bestandtheile des Indigs sind aber von Chevreul und noch genauer von Berzelius ermittelt worden. In praktischer Beziehung ist in dem Indig eigentlich nur das Indigblau und in gewisser Beziehung auch das Indigroth von Interesse, da die beiden anderen Stoffe mehr störend, als nützend für seine Anwendung sind.

Indigbraun, grünes Indigharz (in unreinem Zustand).

Chevreul gewann das Indigbraun auf die Weise, daß er den Indig mit Wasser auskochte, den wässerigen Auszug verdampfte, den Rückstand mit Alkohol auszog, die Lösung mit Wasser vermischt abdestillirte und den wässerigen Rückstand genau mit Schwefelsäure sättigte, wobei sich das Indigbraun wegen einer Beimischung von Indigblau als eine grüne Masse ausscheidet. Besser ist es nach Berzelius, den Indig vorher mit verdünnter Säure auszuziehen und mit heißem Wasser auszuwaschen, wodurch der Indigleim entfernt wird, dann mit verdünnter Kalilauge in gelinder Wärme zu digeriren und den ungelösten Indig mit Wasser auszuwaschen, wobei dieses durch einen Gehalt von Indigblau, welches in einer verdünnten alkalischen Lösung des Indigbrauns löslich ist, grün abläuft; das Filtrat wird mit Schwefelsäure in geringen Ueberschuß versetzt und das hierbei sich ausscheidende, mit Indigblau vermengte und fast schwarze Indigbraun entweder durch Wiederauflösen in kohlen-saurem Ammoniak, Verdunsten und Wiederauflösen in wenig Wasser (nicht zu viel Wasser, da dieses wieder Indigblau löst) oder dadurch gereinigt, daß man es noch feucht mit kohlen-saurem Baryt digerirt, wobei sich ein Theil mit dem Baryt verbindet, ein anderer Theil aber fast ganz rein gelöst bleibt und durch Verdampfen erhalten wird. Das Indigbraun bildet einen braunen, glänzenden, durchsichtigen Firniß, hat keinen Geruch und fast gar keinen Geschmack, löst sich nur im unreinen Zustand in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren; es verbindet sich mit den Säuren zu schwerlöslichen Verbindungen, die im Allgemeinen braun sind und beim Kochen mit Wasser eine gelbe Lösung und eine harte, zusammengeschrumpfte Masse geben; mit wenig Essigsäure giebt es eine lösliche, mit mehr Essigsäure eine unlösliche Verbindung, welche sich aber schon beim Waschen mit Wasser zum

Theil zerfällt und in seiner Lösung nur durch Eisenorydsalze gefällt wird; durch Salpetersäure wird das Indigbraun zerlegt und in Drallsäure und eine gelbe, bittere, nur bei Gegenwart von Salpeter verpuffende Substanz verwandelt. In Alkalien löst sich das Indigbraun leicht auf und giebt mit ihnen dunkelbraune, im völlig gesättigten Zustande nicht alkalisch reagirende, unangenehm schmeckende Lösungen, welche beim Verdampfen einen Rückstand von krystallinischer Tertur geben; diese Lösungen werden durch Kaltwasser, Barytwasser, Bleiorydsalze und Eisenorydsalze, aber nicht durch Quecksilberchlorid, Cyaneisenkalium und Gallustinktur gefällt.

Indigroth, rothes Indigharz.

Man erhält das Indigroth nach Berzelius auf die Weise, daß man den mit verdünnten Säuren, Kalilauge und kochendem Wasser erschöpften Indig im getrockneten Zustand so oft mit neuen Quantitäten Alkohol von 0,83 spec. Gewicht auskocht, bis die Lösung nicht mehr dunkelroth ist, sondern blau wird; die vereinigten dunkelrothen Flüssigkeiten unterwirft man der Destillation, filtrirt das sich abscheidende schwarzbraune aus Indigroth bestehende Pulver ab, verdunstet die Lösung weiter, nimmt den Rückstand, welcher eine Verbindung von Indigroth und Indigbraun ist, in Alkali auf, zerlegt die Lösung durch etwas überschüssige Essigsäure, wäscht den Rückstand aus, löst ihn in Alkohol und verdunstet diese Lösung, wobei man das Indigroth als einen dunkelbraun gefärbten, glänzenden Firniß erhält, während das zuerst sich abgeschiedene pulverförmige Indigroth zuweilen undeutlich krystallinische Körner enthält, die sich jedoch nicht abscheiden lassen; das Indigroth löst sich nicht in Wasser, in verdünnten wässerigen Säuren und in Alkalien, schwierig in Alkohol, leichter in Aether mit intensiv dunkelrother Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelgelber Farbe aufgenommen und die Lösung durch Wasser nicht getrübt, aber beim Durchziehen von Wolle entfärbt und diese selbst schmutzig gelbbraun bis roth gefärbt; in Salpetersäure löst es sich ebenfalls mit gelber Farbe und die Lösung wird zwar anfangs durch Wasser gefällt, aber nach längerem Stehen wie die des Indigbraunes umgeändert. An der Luft schnell erhitzt brennt es mit Flamme, im luftleeren Raume erhitzt giebt es anfangs ein farbloses Sublimat, schmilzt bei weiterer Erhitzung und verkohlt endlich unter Entwicklung eines gefärbten Sublimates; wird dieser Sublimat von dem unzerlegten Indigroth durch nochmalige Sublimation im luftleeren Raum befreit, so ist er weiß, besteht aus kleinen, glänzenden und durchsichtigen Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, langsam in Alkohol und Aether, sehr wenig in Essigsäure und wird nicht von Alkalien verändert. Gmelin nennt ihn desoxydirtes Indigroth; es ist im luftleeren Raum unverändert flüchtig, wird aber bei Luftzutritt gelb, verbrennt an freier Luft mit Flamme, giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure eine brandgelbe, zum Theil mit citronengelber Farbe lösliche durch Wasser fällbare Verbindung, wird von verdünnter Salpetersäure augenblicklich in einen rothen Körper verwandelt, der sich ganz wie Indigroth verhält und giebt mit concentrirter Salpetersäure im ersten Augenblick eine rothe Lösung, die aber bald gelb und wie die Lösung des Indigrothes in Salpetersäure zerlegt wird.

Indigblau.

Der mit verdünnten Säuren, Alkalien, Wasser und Alkohol ausgezogene Indig besteht hauptsächlich nur noch aus Indigblau, jedoch ver-

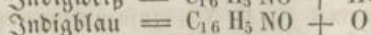
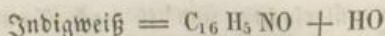
mengt mit den oben angeführten unorganischen Verbindungen, von denen es zwar sehr einfach, aber mit großem Verlust durch Sublimation getrennt werden kann; schon Crum kannte die Sublimirbarkeit des Indigblaues und stellte es aus dem rohen käuflichen Indig auf folgende Weise dar; man giebt das Indigpulver in eine flache Schale von Metall, welche mit einem Ubrglas bedeckt wird, und erhitzt den Inhalt der Schale vorsichtig durch die Flamme der Spirituslampe, wobei sich purpurrothe Dämpfe entwickeln, die sich auf der Oberfläche des Indigs und auf der nach innen gekehrten Wand des Ubrglases zu einem tief dunkelblauen Sublimat verdichten. Eine größere Ausbeute von reinem, sublimirtem Indigblau soll man nach Taylor auf die Weise erhalten, daß man den pulverisirten Indig, mit der Hälfte seines Gewichtes Gyps vermengt, mit Wasser zu einem Brei anrührt, welchen man auf einer Eisenplatte in 2 Zoll breiten und $\frac{1}{8}$ Zoll starken Streifen ausbreitet und bei gelinder Wärme austrocknet, worauf man den Streifen von einem Ende aus durch eine Spirituslampe von unten herauf erhitzt; die austretenden Dämpfe des Indigblaus verdichten sich zum größten Theil auf der Oberfläche des Streifens zu einer sammetartigen Schicht, welche, wenn nach und nach der ganze Streifen erhitzt worden ist, sich leicht abnehmen läßt und durch Waschen mit Aether und Alkohol gereinigt wird. In großer Menge, aber mit mehr Schwierigkeiten, erhält man das reine Indigblau durch Hydrogenisirung desselben, wodurch es in alkalischen Flüssigkeiten löslich wird, und Dehydrogenisirung des neuen Körpers (s. unten Indigweiß), wodurch es wieder in Indigblau verwandelt wird. Nach Berzelius verfährt man dabei auf folgende Weise; der durch verdünnte Säuren, Alkalien und Alkohol größtentheils vom Keim, Braun und Roth befreiete Indig wird im trockenen Zustand mit dem doppelten Gewicht frisch gelöschtem Kalk zusammengerieben, das Gemenge in einer Flasche mit der 150fachen Menge Wasser geschüttelt, dann $\frac{2}{3}$ des verbrauchten Kalkes an frisch krystallisirtem schwefelsaurem Eisenorydul zugesetzt, die Flasche gut verschlossen und unter öfterem Umschütteln an einen warmen Ort gestellt. Im Verlauf mehrerer Tage wird die Masse grünlich; es setzt sich Eisenoryd ab, welches sich auf Kosten des Wassers bildet, während der gleichzeitig abgeschiedene Wasserstoff von dem Indigblau aufgenommen und dieses in Indigweiß verwandelt wird, welches sich in dem vorhandenen Kalkwasser löst; ist die überstehende Flüssigkeit, welche in der Kunstsprache der Färber Indigküpe genannt wird und zum Blaufärben dient, klar, so wird sie von dem aus Eisenoryd, schwefelsaurem Kalk und überschüssigem Kalkhydrat bestehenden Bodensatz mittels eines Hebers vorsichtig abgenommen, mit Salzsäure schwach übersättigt und der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, wo das Indigweiß seinen Wasserstoff wieder entläßt und sich in unlösliches Indigblau verändert, welches anfangs mit reinem Wasser und dann so lange mit kochendem Alkohol ausgewaschen wird, bis dieses farblos oder blau gefärbt abläuft, worauf es mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Eine andere Ansicht über die Umänderung des Indigblaues in Indigweiß und dessen wieder in Indigblau ist die, daß das Eisenorydul dem Indigblau ein Aequiv. Sauerstoff entzieht und dieser dagegen ein Aequiv. Wasser aufnimmt, das gebildete Indigweiß aber bei der Berührung mit Luft den Sauerstoff wieder aufnimmt und dagegen das zuvor aufgenommene Wasser entläßt. — Liebig führt in seiner Ausgabe der

Geiger'schen Pharmacie I. 1130 noch ein anderes Verfahren zur Darstellung des reinen Indigblaus an; man soll nämlich in einer Lösung von 1 Theil Nagnatron in 20 Theilen Wasser ein dem Natron gleiches Gewicht Stärkezucker auflösen und dann so lange feingepulverten Indig in kleinen Portionen, unter jedesmaligem Verschließen der Flasche und öfterem Umschütteln, zusetzen, bis dieser nicht mehr entfärbt wird, sondern sich als blauer Niederschlag absondert; es bildet sich hierbei Ameisensäure und Indigweiß, welches mit den anderen Bestandtheilen des Indigs in der alkalischen Flüssigkeit gelöst ist und sich bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases wieder als Indigblau abscheidet, das mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wird. Ein diesem ziemlich gleiches Verfahren gab auch Fritzsche (s. Pharm. Erblt. 1843. 4 ff.) an, dem zu Folge man 4 Unzen gepulverten Indig und eben so viel Traubenzucker in einer 12 Pfund haltenden Flasche mit heißem Alkohol von 75% übergießen, dann eine heiße Auflösung von 6 Unzen Nagnatronflüssigkeit (höchst concentrirt) in einer hinreichenden Menge Alkohol zusetzen und endlich unter Umschütteln die Flasche mit heißem Alkohol auffüllen und gut verkorken soll, wo sich schon nach einigen Stunden die Flüssigkeit hinreichend geklärt hat, um den hellen Theil derselben mit einem Heber abnehmen und ihn in einem lose bedeckten Gefäße einige Tage der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes aussetzen zu können, wo sich das Indigblau abscheidet und anfangs mit Alkohol, dann mit heißem Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet wird. — Das durch Sublimation dargestellte Indigblau bildet tief dunkelblaue Nadeln oder gerade rhombische Säulen, welche ein krystallinisches Netzwerk darstellen, das aus dem Indigweiß gebildet ein tief dunkelblaues, beim Reiben mit einem glatten Körper metallisch kupferblaues Pulver; gewöhnlich glaubt man, daß das Indigblau auf raschem Wege nicht krystallinisch erhalten werden könne, aber schon Chevreul will eine Krystallisation des aus der Waidküpe sich abscheidenden Indigblaus beobachtet haben und Fritzsche beschreibt das nach seinem Verfahren dargestellte Indigblau als ein krystallinisches Pulver, dessen einzelne Theile sich zwar auch nicht unter dem Microscop in einer bestimmten Form erkennen lassen, aber doch dabei als Blättchen mit scharf begrenzten Flächen zeigen. Das Indigblau ist neutral, geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Salzsäure und verdünnten Alkalien; es verbindet sich mit wasserfreier Schwefelsäure zu einer purpurrothen Masse, welche ohne Erwärmung von Wasser zu einer blauen Flüssigkeit aufgenommen wird und löst sich mit tief dunkelblauer Farbe in concentrirter, rauchender Schwefelsäure (s. Anhang). Von Salpetersäure, Chromsäure, Chlor und Brom wird es verändert und gelb gefärbt und es entstehen eine Reihe von Zersetzungspoducten, die sich theils in Wasser, theils in Alkohol lösen; auch erhitze kochende Nagnaugen verändern das Indigblau und beim Zusammenbringen mit desoxydirend wirkenden Substanzen, wie mit faulenden Pflanzenstoffen, höher oxydationsfähigen Dryden, wie Eisenorydul, Manganorydul und Zinnorydul u. s. w. und gleichzeitiger Gegenwart eines in Wasser löslichen basischen Drydes oder beim Zusammenbringen mit einer alkalischen Traubenzuckerlösung wird es in Indigweiß verwandelt. — Das Indigblau zerfällt bei der trockenen Destillation in stickstoffhaltige Produkte und wurde von Crum, Ure und Le Royer, später aber genauer von Dumas und Erdmann, deren Resultate mit den von Ersterem erhaltenen überein-

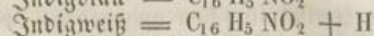
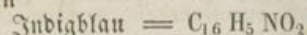
stimmen, elementarisch untersucht, und ist nach Crum, Dumas und Erdmann nach der Formel $C_{16}H_3NO_2$ zusammengesetzt.

Indigweiß, weißer, desoxydirtter oder ungefärbter Indig, Indigstoff, reducirtes Indigblau, Indigogen, Isatin säure.

In vorhergehendem Artikel ist schon angegeben, daß sich das Indigblau durch Desoxydation oder Hydrogenation in einen weißen Körper verwandeln lasse, der sich in alkalischen Flüssigkeiten löst und beim Zutritt der Luft wieder blau wird. So genau nun das Indigblau und im Allgemeinen auch das Indigweiß untersucht worden ist, so konnte man doch noch nicht zu der Gewißheit kommen, ob das Indigweiß als solches in den indigoliefernden Pflanzen enthalten sei, da die von G i o b e r t, Turpin und Chevreul gemachten Beobachtungen zwar eine solche Annahme gestatten, aber hiergegen das Verhalten des Indigweißes gegen Säuren spricht. — Man erhält das Indigweiß auf die Art, daß man die durch Behandlung des Indigs mit Kalk, schwefelsaurem Eisenorydul und Wasser erhaltene helle Flüssigkeit gegen den Zutritt der Luft geschützt mit Salzsäure übersättigt und den gebildeten Niederschlag auf einem Filter so rasch wie möglich mit ausgekochtem und in verschlossenen Gefäßen abgekühltem Wasser oder auch im Anfange mit verdünnter schwefeliger Säure auswäscht, den noch feuchten Niederschlag mit dem Filter auf ein trockenes Stück Ziegelstein gelegt, unter der Glocke der Luftpumpe über concentrirte Schwefelsäure bringt und die Glocke so rasch wie möglich auspumpt. Nach dem Entwässern bekommt man eine compacte, außen blaue, im Inneren aber graue oder graublaue Masse, welche von der oberen blauen Schicht durch Abschaben befreit das Indigweiß darstellt; es ist neutral, geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, mit gelber Farbe in Alkohol und Aether und leicht in Alkalien, ohne dieselben zu neutralisiren; diese gelben alkalischen Auflösungen werden durch Eisenorydul-, Zinnoxidul- und Bleiorydulsalze weiß und durch Kobaltorydul- und Manganorydulsalze grün niederschlagen, die Niederschläge gehen aber an der Luft bald in Blau über und die Bleioryd-, und Silberoxydverbindungen geben beim trocknen Erhitzen purpurrothe Dämpfe aus; Eisenoryd- und Kupferorydulsalze werden durch die alkalische Lösung des Indigweißes in Drydsalze verwandelt und es scheidet sich Indigblau ab; nach Runge soll der mit Kupferorydulsalz erzeugte Niederschlag beim trocknen Erhitzen ein gelbes, der in Eisenorydulsalz erzeugte ein grünes, der in Quecksilberorydulsalzen erzeugte ein grasgrünes und der in Silberorydulsalzen erzeugte ein orangegelbes, krystallinisches Sublimat geben. Das frisch gefällte Indigweiß bildet einen krystallinischen, langsam in eine unkrystallinische Masse übergehenden Niederschlag, welcher sich sehr rasch an der Luft, durch lufthaltiges Wasser und andere leicht sauerstoffabgebende Substanzen erst purpurfarbig und dann blau färbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkler Purpurfarbe; die concentrirte Salpetersäure färbt es erst weiß, dann blau und zerstört es endlich wie das Indigblau; bei der Erhitzung im luftleeren Raum zerfällt es in Wasser, Indigblau und Kohle zerlegt. — Dumas hat das Indigweiß der Formel $C_{16}H_3NO_2$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Ueber die Art und Weise, wie diese Elemente verbunden sind, hegt man zwei verschiedene Ansichten; nach der einen ist das Indigweiß das Hydrat eines niederen Drydes des Radikales des Indigblaus, wo dann



sein würde, nach der anderen aber ist er nur hydrogenirtes Indigblau, wo sich die Formeln



herausstellen würden. Das Verhalten des Indigblaus gegen Traubenzucker spricht für die erstere, die Fähigkeit des Indigweißes, mit Dryden Verbindungen bilden zu können, spricht für die letzte Ansicht.

Anhang zu Indigblau.

Die Lösung des Indigblaus in Schwefelsäure, welche zuerst im vorigen Jahrhundert in Sachsen von Barth angefertigt und zur Färbung der Wollenzuge benutzt wurde, enthält jenes nicht mehr in seiner wirklichen Natur, sondern in einem eigenthümlichen Verbindungszustand. Man erhält diese Lösung, welche mitunter in den Apotheken angefertigt wird, auf die Weise, daß man 1 Theil feingezriebenen Indig mit 5 Theilen rauchender Schwefelsäure anhaltend zusammenreibt und die Mischung 24 Stunden lang an einem warmen trockenen Orte stehen läßt, wo man dann eine Lösung erhält, die sich unter Erwärmung und vollständig mit Wasser mischen läßt. Auch beim Behandeln von 1 Theil Indigblau mit 15 Theilen gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat, welches zuvor einige Minuten im Sieden erhalten und dann wieder der Abkühlung überlassen worden war, oder von 1 Theil feingepulvertem, käuflichem Indigo mit 8 Theilen ebenfalls zuvor erhitzt gewesener concentrirter Schwefelsäure bildet sich nach einigen Tagen, noch schneller aber beim Erhitzen bis zu 50 bis 60°, eine vollkommene Lösung. Wird hingegen 1 Theil Indigblau nur mit 8 bis 10 Theilen Schwefelsäurehydrat in Berührung gesetzt, so hinterbleibt ein purpurrothes Pulver, welches sich beim fortgesetzten Waschen mit Wasser zu einer klaren dunkelblauen Flüssigkeit löst. Der wirklich gelöste Theil des Indigblaus und das purpurrothe Pulver sind Verbindungen der Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure mit verändertem Indigblau, die zuerst von Crum, später von Berzelius untersucht wurden. Dumas ist jedoch der Ansicht, daß diese Verbindungen, in welchen das Indigblau nicht die Rolle einer Basis spielt, sondern die eine Art Doppelsäuren darstellen, wirkliches unverändertes Indigblau enthalten, also den Weinschwefelsäuren analog zusammengesetzt seien.

Phönicschwefelsäure, Purpurschwefelsäure; Phönics (Crum), Indigpurpur (Berzelius).

Wird nach Crum das Indigblau nur mit 7 bis 8 Theilen rauchender Schwefelsäure kurze Zeit hindurch geschüttelt und die Lösung alsbald mit vielem Wasser verdünnt oder das Indigblau mit eben so viel, aber nicht rauchendem Schwefelsäurehydrat selbst bei 50 bis 60° und längere Zeit hindurch digerirt, so scheidet sich in ersterem Fall ein purpurfarbiger Niederschlag ab, in letzterem aber bleibt ein purpurrothes Pulver gelöst, das sich nicht in verdünnten Säuren löst und sich endlich beim Auswaschen mit reinem Wasser oder Alkohol zu einer blauen Flüssigkeit löst; diese blaue Lösung giebt beim Verdampfen einen blauen Rückstand, den Crum für schwefelsäurefrei hielt, Berzelius aber für eine Verbindung von Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure mit verändertem Indigblau, Dumas hingegen für eine aus gleichen Aequivalenten Schwefelsäure und unverändertem Indigblau bestehende Verbindung erklärte. Ihre Lösung in Wasser wird sowohl durch Alkalien, als auch durch essigsaures

Kali und die Salze der Magnesia, Thonerde, des Eisenoryduls, Kupferorydes und Zinkorydes flockig und purpurfarbig gefällt und diese Niederschläge sind nach Berzelius Verbindungen der Phönicienschwefelsäure mit der Basis, aber nicht, wie wenigstens Crum von den durch die Salze der alkalischen Basen entstehenden Niederschlägen annahm, säurefreies Phönicin; diese Verbindungen sind nur in salzhaltigem Wasser unlöslich, und lösen sich demnach beim längeren Auswaschen mit Wasser, noch leichter aber in Alkohol auf; die Ammoniakverbindung giebt trocken erhitzt, unter Entwicklung eines rothen Gases, dem sublimirten Indigblau ähnliche, zuweilen auch grün metallisch glänzende und beim Glätten braun, aber nicht kupferglänzend werdende Krystalle; gegen reducirend wirkende Substanzen verhalten sich die phönicienschwefelsauren Salze genau wie die indigschwefelsauren, die reine Lösung der Säure unterscheidet sich aber von der der Indigblauschwefelsäure dadurch, daß sie durch Wolle nicht entfärbt wird; von concentrirter Schwefelsäure wird sowohl die trockene Phönicienschwefelsäure, als jede ihrer Verbindungen in Indigschwefelsäure oder indigschwefelsaures Salz verwandelt.

Indigblauschwefelsäure, Cörolinschwefelsäure, schwefelsaurer Indig; Cörolin (Crum).

Wird der Indig oder das Indigblau mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure und lange genug in Berührung gesetzt, so findet, wie schon oben erwähnt ist, eine vollkommene Lösung statt; wird diese mit Wasser verdünnte Lösung mit einem Alkali gesättigt, so scheidet sich ein blauer Niederschlag ab, den Crum ebenfalls für säurefrei hielt, und Cörolin nannte, Berzelius aber für ein Gemenge der Salze zweier Säuren, der Schwefelsäure und Unterschwefelsäure mit verändertem Indigblau erklärte. Man trennt diese beiden Säuren auf die Weise, daß man in die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung des Indigs eine hinreichende Menge reine Wolle oder wollenes Zeug legt, bis die Flüssigkeit vollkommen entfärbt ist, dann die blau gefärbte Wolle mit Alkohol und Wasser gehörig abspült, wodurch der farbige Theil nicht gelöst wird, sie hierauf in eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak löst, welches die blauen Verbindungen aus der Wolle zieht, die blaue Lösung zur Trockene verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt; der hierin lösliche Theil enthält indigblauunterschwefelsaures Ammoniak, während der lösliche Theil aus indigblauschwefelsaurem Ammoniak besteht. Jede dieser Verbindungen ist auch in Wasser löslich und man scheidet die Säuren aus ihnen auf die Weise ab, daß man den in Alkohol gelösten Theil des Ammoniaksalzgemenges zuerst wieder verdunstet und dann den Rückstand, den in Alkohol unlöslichen Theil aber sogleich in Wasser löst und die Lösung des indigblauunterschwefelsauren Ammoniaks mit basisch essigsaurem Blei, die des indigblauschwefelsauren Ammoniaks aber mit neutralem essigsaurem Bleioryd fällt und jeden der ausgewaschenen Niederschläge für sich in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, wobei er in Schwefelblei und lösliche Indigblauunterschwefelsäure oder Indigblauschwefelsäure verwandelt wird; die Lösungen dieser beiden Säuren sind anfangs farblos oder schwachgelblich, indem sie reducirtes Indigblau enthalten, und geben beim Verdampfen im luftleeren Raum über Kalihydrat und Schwefelsäure, dunkelgelbe, zähe Massen, die sich an der Luft erst dunkelgrün und dann blau färben, beim Verdampfen an der Luft bei 50° aber sich rasch blau färben und endlich blaue, an der Luft feucht werdende Massen hinterlassen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen,

einen angenehmen Geruch und sauren und zusammenziehenden Geschmack besitzen, in der Hitze unter Entwicklung von schwefeliger Säure, Wasser, einer Spur brenzlichem Del und schwefeligsauerm Ammoniak zersezt werden und in ihren Lösungen durch Verührung mit metallischem Zink, Eisen u. s. w. ohne Entwicklung von Wasserstoffgas farblos oder gelblich, bei Verührung mit der Luft aber schnell wieder blau werden; ähnlich wirken Schwefelwasserstoffgas und Zinnchlorür und nach Bergmann auch Weinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Krapp, Waid u. s. w., schwefelige Säure soll hingegen eine bleibende Entfärbung bewirken. Die Lösung beider Säuren wird durch Wolle entfärbt.

Die Indigblauschwefelsäure bildet mit den basischen Dryden Salze, welche nicht krystallisirbar sind, schwach salzig und nach Indig schmecken, blau gefärbt sind und sich mit Ausnahme des Bleisalztes in Wasser lösen; sie werden auf direktem Wege am besten dargestellt und scheiden sich, wegen ihrer Unlöslichkeit in salzhaltigem Wasser aus. Unter diesen Salzen ist besonders das indigblauschwefelsaure Kali, welches als präparirter Indig, Indigcarmin, blauer Carmin oder Indigo soluble, löslicher Indig, schon lange unter erstem Namen in Deutschland und unter letzterem in Frankreich bekannt und als Farbstoff gebräuchlich ist; man erhält es, wenn man die vom Phönicein getrennte schwefelsaure Lösung des Indigs, welche demnach auch Indigblau-unterschwefelsäure enthält, mit essigsaurem oder kohlensaurem (aber nicht mit salpetersaurem) Kali sättigt, wobei sich indigblauschwefelsaures Kali in Form eines aufgequollenen blauen Pulvers niederschlägt, welches so lange mit Wasser gewaschen wird, bis dieses anfängt, blau abzulaufen, dann aber in Wasser vertheilt zum zweiten Male mit essigsaurem Kali gesättigt und ausgewaschen und diese Operation so oft wiederholt wird, als sich noch schwefelsaures Kali in dem Niederschlage nachweisen läßt, worauf dieser durch Waschen mit Alkohol vom essigsauren Kali befreit, und getrocknet wird. — Die indigblauschwefelsauren Salze zersetzen sich bei der trockenen Erhitzung ziemlich schwer und geben freies und kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium und Kohlenäure, (das Ammoniaksalz auch schwefeligsaueres Ammoniak) aus und hinterlassen (mit Ausnahme des Ammoniaksalzes) Schwefelmetalle. Durch Alkalien werden die indigblauschwefelsauren Salze wie das Indigblau verändert (s. unten), aber Eisenvitriol wirkt ohne Gegenwart von Alkali selbst in der Hitze nicht darauf; Schwefelalkalien und Zinnchlorür entfärben die Lösungen unter Abscheidung von Schwefel oder Zinnoryd und die Lösungen färben sich an der Luft oder bei Zusatz von Eisenoryd- oder Kupfersalzen wieder blau.

Die Indigblauunterschwefelsäure unterscheidet sich in ihren Verbindungen mit basischen Dryden durch ihre weit größere Löslichkeit in Wasser und dadurch, daß sie ihren Farbstoff unter gewissen Bedingungen leicht abgeben, wie z. B. die Lösung des indigblauunterschwefelsauren Baryts beim Vermischen mit Schwefelsäure und salzsaurem Baryt allen Farbstoff an den niederfallenden schwefelsauren Baryt abgiebt; ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch beim Fällen eines indigblauunterschwefelsauren Salzes mit phosphorsaurem oder kohlensaurem Baryt, phosphorsaurem oder kohlensaurem Kalk und gerbsaurem Bleioryd. Sonst verhalten sich die Salze dieser Säure denen der vorigen gleich.

Diese beiden Indigblauschwefelsäuren zersetzen sich leicht durch die Einwirkung des Lichtes, der Wärme, der Salpetersäure und der Alkalien;

die Producte, die sich bei Einwirkung des Lichtes und der Salpetersäure bilden, sind noch nicht bekannt, die durch letztere vielleicht denen bei Einwirkung der Salpetersäure auf Indigblau sich bildenden (s. unten) ähnlich und die durch Alkalien erzeugten Veränderungen bis jetzt nur erst von Berzelius untersucht worden, wobei sich sehr interessante Resultate herausgestellt haben. Wird die Lösung des indigblauschwefelsauren Kalis in 50 Theilen Kalkwasser in einem verschlossenen Gefäße erwärmt, so färbt sie sich grün und wird in diesem Zeitpunkt durch Säuren wieder blau gefärbt; wird sie aber ohne Zusatz von Säure länger erwärmt, so färbt sie sich, unter Abscheidung von dunkelbraunem Kalk, purpurroth; wird hingegen die Lösung des indigblauschwefelsauren Kalis in Kalkwasser unter dem Zutritt der Luft erhitzt, so ändert sich ihre Farbe in allen Nüancen von Grün, Purpurroth, Hochroth und rein Gelb hintereinander um und sie enthält in den verschiedenen Stadien dieser Farben eigenthümliche Zersetzungproducte, welche saurer Natur sind und leicht dadurch isolirt erhalten werden können, wenn man bei dem jedesmaligen Culminationspunkt der purpurrothen, hochrothen oder gelben Farbe die helle Flüssigkeit durch Einströmen von Kohlensäure von dem Kalk befreit und zur Trockene abdampft; Berzelius nennt die aus der purpurrothen Flüssigkeit erhaltene Säure Purpurinschwefelsäure, die aus der hochrothen Flüssigkeit erhaltene Säure Rubininschwefelsäure und die aus der gelben Flüssigkeit erhaltene Säure Flavinschwefelsäure; außerdem fand er noch eine zwischen beiden letztern Säuren liegende, die er Fulvinschwefelsäure nennt und als Anfangsprodukt der grünen Lösung die Viridinschwefelsäure, welche letztere rein auf die Weise gewonnen wird, daß man die Lösung des indigunterschwefelsauren Barytes an der Luft verdunstet und den hierbei erhaltenen grünen Rückstand in Wasser löst, die Lösung mit Bleiessig fällt und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die Zusammensetzung dieser Säuren kennt man noch nicht.

Zweiter Anhang zu Indigblau.

Wird nach Erdmann und Laurent mit Wasser abgeriebenes Indigblau mit einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, welches zuvor in 20 bis 30 Theilen Wasser gelöst worden ist, gelinde erwärmt, so löst es sich, anfangs ohne, später mit schwacher Gasentwicklung zu einer tief gelbbraunen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen oder Abkühlen Krystalle absetzt, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Alkohol dunkelmorgenrothe oder gelbrothe, combinirte rhombische Prismen darstellen, aus Alkohol krystallisirt einen starken Glanz besitzen, sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol lösen, in ihrer Lösung die thierische Haut färben und ihr einen unangenehmen Geruch ertheilen, beim Erhitzen zersetzt werden und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen und in ihrer Zusammensetzung sich von dem Indigblau nur dadurch unterscheiden, daß sie 2 Aequiv. Sauerstoff mehr enthalten, nämlich nach der Formel $C_{16}H_5NO_4$ zusammengesetzt sind; man nennt diesen Körper Isatin; wird dieses mit Kalilauge erwärmt, so verwandelt es sich in eine Säure; die Isatinsäure, welche sich von dem Isatin nur dadurch unterscheidet, daß sie in ihrer Zusammensetzung die Elemente eines Aequivalentes Wasser mehr enthält, also $C_{16}H_6NO_4$ sind und schon durch schwache Erwärmung wieder in Isatin übergeführt wird; durch Chlor wird das Isatin in zwei neue Körper verwandelt, von denen der eine, das Chlori-

fatin sich von dem reinen Isatin dadurch unterscheidet, daß dieses 1 Aequiv. Wasserstoff abgegeben und 1 Aequivalent Chlor aufgenommen, das zweite, das Chlorisatin, 2 Aequiv. Wasserstoff verloren und dagegen 2 Aequiv. Chlor gebunden hat; jede der beiden Chlorverbindungen gibt bei der Behandlung mit Kalilauge eine Säure, die Chlorisatinsäure und Dichlorisatinsäure, die sich von jenen auch wieder nur dadurch unterscheiden, daß sie beide die Elemente eines Aequiv. Wasser mehr enthalten und auch dieses wieder leicht entlassen und sich in Chlorisatin und Dichlorisatin verwandeln; werden diese beiden letzteren in ihrer warmen Lösung noch mit Chlor behandelt, so entsteht neben anderen Produkten ein wasserstofffreier Körper, welcher Chloranil ($= C_6O_2Cl_2$) benannt worden ist, im reinen Zustand in perlmutterglänzenden, blaßgelben Schuppen krystallisirt und sich bei Behandlung mit Kalilauge in Chloranilsäure verwandelt, in welcher ein Aequivalent des Chlors des Chloranils durch 1 Aequiv. Sauerstoff ersetzt, also $= C_6O_3Cl$ ist. Außer diesen angeführten Umänderungen wird das Isatin und das Chlorisatin durch Erwärmen mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium nach Erdmann in ein weißes, nicht krystallinisches Pulver, Isatyd ($= C_{16}H_6NO_2$) und Chlorisatyd ($= C_{16}H_5NClO_2$) benannt, und durch mit Schwefelwasserstoff gesättigten Alkohol in hellgelbe oder weiße pulverige Körper Sulfisatyd und Sulfchlorisatyd benannt, verwandelt. Gegen Brom verhält sich das Isatin wie gegen Chlor.

Bei der Einwirkung von Chlorgas auf höchst fein zertheiltes mit Wasser angerührtes Indigblau wird dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine orange gelbe oder rothfarbene, beim Erwärmen harzähnlich zusammenbackende Substanz verwandelt und die überstehende Flüssigkeit ist ebenfalls rothgelb, stark sauer und riecht nach Ameisensäure; es bildet sich hierbei Salmiak, Chlorisatin und Dichlorisatin, ein brauner harzartiger Körper und zwei flüchtige Körper, welche sich bei der Destillation der ganzen Masse in dem Hals der Retorte und in der Vorlage in weißen Schuppen oder Nadeln verdichtet, die beim Vermischen mit kohlen-saurem Kali und gelindem Erwärmen in einen weißen, beim Erwärmen zu einem farblosen Oele schmelzenden, leicht flüchtigen, nach Fenchel und Körbel riechenden, chlorhaltigen von Erdmann mit Chlorindatmit ($= C_{12}H_4O_2Cl_2$) bezeichneten Körper und in eine Säure, die Chlorindoptensäure ($= C_{12}H_3OCl_2$), geschieden wird, die nach der Trennung vom Kali weiße, widrig riechende Flocken darstellt.

Bei der Einwirkung kochender Salpetersäure auf Indigblau bilden sich, je nach dem Konzentrationszustand der Salpetersäure, zwei verschiedene Säuren, die Indigsäure oder Anilsäure und die Picrinsal-petersäure, welche, da sie, wenigstens die letztere jetzt schon, von medicinischem Interesse sind, hier näher beschrieben werden müssen.

Acidum nitroanilicum s. indigoticum s. anilicum;
Indigsal-petersäure, Indigsäure, Anilsäure.

Allgemeines. Die Indigsäure wurde von Buff entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß er in verdünnte, aus 1 Theil rauchender Salpetersäure und 10 bis 15 Theilen Wasser dargestellte, aber erbigte Salpetersäure in kleinen Portionen so lange fein gepulvertes Indigblau ein-trug, als noch Gasentwicklung erfolgte; es bildet sich hierbei neben In-digsäure eine braune harzartige oder erdige Materie, deren Menge um so geringer ist, je reiner das Indigblau war, und eine auflösbliche, öl-artige, saure Substanz; um diese von der Indigsäure zu trennen, läßt

man die Flüssigkeit erkalten, löst die entstehenden Krystalle in siedendem Wasser auf, fällt die Auflösung noch heiß so lange mit essigsaurem Bleioryd, bis der entstehende, anfangs braun erscheinende Niederschlag eine rein hellgelbe Farbe zeigt, filtrirt die Flüssigkeit von dem braunen Niederschlag ab, dampft zur Krystallisation ein, löst die Krystalle nochmals in kochendem Wasser, behandelt die Lösung mit thierischer Kohle und zerlegt das Filtrat noch heiß mit so viel Schwefelsäure, als zur Fällung des aufgelösten Bleies erforderlich ist; beim Erkalten der concentrirten Lösung erstarrt die sich ausscheidende Indigsäure zu einem aus voluminösen, weißen oder schwach gelblichen, feinen Nadeln bestehenden Brei, welcher getrocknet stark zusammenschrumpft; sie hat einen herben, schwach sauren Geschmack, reagirt sauer und löst sich in 1000 Theilen kaltem und in jedem Verhältniß in kochendem Wasser; die Lösung wird nicht von Keimlösung und Eisenorydsalzen verändert, von Eisenorydsalzen aber geröthet und bei Verührung mit Zink roth gefärbt und es scheiden sich blutrothe Flocken ab. Die Indigsäure schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, aus sechsseitigen Tafeln bestehenden Masse; bei vorsichtiger Temperaturerhöhung ist sie in weißen Nadeln ohne Rückstand flüchtig, beim raschen Erhitzen aber zerfällt sie in Kohlenstoffgas, Stickstoffgas und einen kohligen Rückstand; durch Chlor, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wird sie nicht verändert, durch erhitzte Salpetersäure aber in Dralsäure und die folgende Säure verwandelt. Nach *Bu ff* enthält sie im wasserfreien Zustand keinen Wasserstoff, was aber *Dumas*, der sie ebenfalls elementarisch zerlegte, nicht bestätigen konnte; nach Ersterem ist nämlich die Formel der wasserfreien Indigsäure $= C_{15}NO_{10}$, nach Letzterem $= C_{12}H_4NO_9$. Ihre neutrale Salze scheinen alle in Wasser löslich zu sein.

Acidum nitroxanthicum, s. *nitropicricum* s. *picricum* s. *carboazothicum*, Kohlenstickstoffsäure, Picrinsalpetersäure, Picrinsäure, *Welter's Bitter*, *Indigbitter*. *Pharm. univ.*

Allgemeines. Bereits im Jahr 1788 beschäftigte sich *Hausmann* mit der Untersuchung des bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Indig sich bildenden Stoffes und später auch *Welter*, ohne jedoch die wahre Natur desselben zu ermitteln; er wurde wegen seines bitteren Geschmackes zu den künstlichen Bitterstoffen gerechnet; erst *Liebig* entdeckte, daß dieser Stoff eine eigenthümliche Säure sei, ermittelte ihre Eigenschaften und fand sie wasserstofffrei, was jedoch durch die von *Dumas* und noch später von *Marchand* angestellten Elementaranalysen als unrichtig befunden wurde; indem beide für die Zusammensetzung der wasserfreien Kohlenstickstoffsäure die Formel $C_{12}H_2N_3O_{13}$ feststellte, während sie *Liebig* $= C_{15}N_3O_{15}$ annahm. Diese Säure bildet sich auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf *Salicin*, *Seide* und viele andere organische Stoffe und wird gewöhnlich auf die Weise dargestellt, daß man 1 Theil gröblich gepulverten ostindischen Indig in sehr kleinen Portionen, (da größere leicht Entzündung mit Flamme und Explosion verursachen) in 10 bis 12 Theilen kochende, in einem sehr geräumigen Gefäße befindliche Salpetersäure von 1,43 spec. Gewicht einrührt und die gebildete rothbraune Flüssigkeit so lange kochend mit Salpetersäure vermischt, bis sich keine salperrige Säure mehr entwickelt; beim Erkalten schießt unreine Kohlenstickstoffsäure in Krystallen an; sie wird in Wasser gelöst, die heiße Lösung mit kohlensaurem Kali gesättigt, das beim Er-

kalten und Verdampfen der Mutterlauge anschießende Kalisalz mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und dann in heißem Wasser gelöst durch eine mit Kali ein leicht lösliches Salz bildende Säure zerlegt; beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt die Kohlenstoffsäure aus und wird nöthigen Falles durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt. Reiner erhält man sogleich die Kohlenstoffsäure, wenn man Salicin in erhitzte Salpetersäure einträgt, nöthigen Falles die Lösung noch mit etwas Salpetersäure kocht und dann der Krystallisation überläßt. — Die Kohlenstoffsäure krystallisirt aus ihrer wässerigen Lösung in wenig glänzenden, hellgelben Blättern, aus verdünnter Salpetersäure aber in glänzenden, harten, octaëdrischen Formen, die aber beim Waschen mit Wasser wieder matt werden; sie hat keinen Geruch, aber einen sehr bitteren und sauren Geschmack, reagirt sauer und löst sich wenig in kaltem Wasser, mehr in Weingeist und Aether, und leicht in diesen siedenden Flüssigkeiten, weniger, wenn sie Salpetersäure enthalten. Sie schmilzt bei gelinder Erwärmung und ist ohne Veränderung flüchtig, zerfällt aber beim raschen Erhitzen unter Verpuffung, welche auch beim vorsichtigen Erhitzen mit Phosphor oder Kalium eintritt; von Chlor, Salzsäure und concentrirter Salpetersäure wird sie nicht verändert und von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst; die schwefelsaure Auflösung läßt beim Vermischen einen großen Theil der aufgelösten Kohlenstoffsäure wieder fallen und entwickelt beim Vermischen mit Braunsteinpulver salpetrige Säure. Die Salze dieser Säure sind fast alle in Wasser mehr oder minder löslich, zersetzen sich bei langsam steigender trockener Erhitzung mit Explosion und starker Lichtenwickelung und die in Wasser löslichen werden beim Kochen mit ägenden Laugen oder beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Gegenwart von Alkali oder beim Kochen mit löslichen Schwefelmetallen oder bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkali, Kalk und Eisenvitriol zersezt; im letzteren Fall bildet sich eine neue Säure, welche sich mit dem Kalk zu einer löslichen Verbindung vereinigt und in dieser Lösung mit Bleisalzen einen braunen Niederschlag giebt, der bei Zerlegung durch Schwefelwasserstoff eine neue Säure giebt, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und mit blutrother Farbe und bitterem Geschmack in Alkalien löst und mit Bleioxyd eine beim Erhitzen verpuffende Verbindung giebt.

Unter den Salzen der Kohlenstoffsäure ist das kohlenstoffsaure, picrinsäure oder picrinsalpetersäure Kali, Kali carboxoticum s. nitropicricum s. picricum, von Wichtigkeit, da es nicht allein mit Erfolg zur Heilung der Wechselfieber angewendet worden ist, sondern auch in seiner Bildung die Kalisalze in ihren Lösungen erkannt werden; man erhält es leicht dadurch, daß man eine mäßig concentrirte Auflösung irgend eines Kalisalzes mit einer Auflösung von Kohlenstoff übergießt, wo sich beim langsamen Vermischen beider Lösungen das neue Salz in gelben, glänzenden, mit Regenbogenfarben spielenden, langen, in 260 Theilen kaltem und 14 Theilen heißem Wasser löslichen Prismen abscheidet, die auf einem Platinblech vorsichtig erhitzt in ihren einzelnen Theilen mit gleichsam pelotonfeuerartiger Explosion zersetzen.

Zwei andere Säuren werden nach Frischsche aus dem Indigblau durch die Einwirkung ägender Alkalien in der Wärme gebildet; bringt man nämlich feingepulvertes Indigblau in siedende Aeglaue von 1,45 spec. Gewicht, so wird es schnell mit tiefgelbrothbrauner Farbe, aber ohne Entwicklung von Ammoniak gelöst; die mit Wasser verdünnte Lösung

wird an der Luft blau gefärbt und giebt, wenn sie mit einer Mineralsäure so weit gesättigt wird, als noch ein blaugrüner Niederschlag entsteht, eine goldgelbe Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Essigsäure einen voluminösen, flockigen, fermesfarbigen Niederschlag fallen läßt, welcher die Chrysanilsäure sein soll, die nach dem Auswaschen mit Wasser noch als feuchter Brei mit ihrem gleichen Volumen Aether geschüttelt und die entstehende goldgelbe ätherische Lösung abgenommen und verdunstet wird; diese Säure scheint jedoch noch zusammengesetzter Natur zu sein, wie schon aus den verschiedenen Resultaten hervorgeht, die bei der Zerlegung ihrer Verbindungen erhalten wurden. Wird hingegen Indigblau in siedender Aegkallilauge von 1,35 spec. Gewicht gelöst, die Lösung zuweilen verdünnt und wieder eingekocht und die Lösung vor dem völligen Lösen des Indigblaus in kleinen Portionen mit Brauneisenpulver vermischt, bis ein Theil derselben an der Luft sich nicht mehr blau färbt, so giebt sie beim Vermischen mit Säuren nur einen schwachen Niederschlag von graubrauner Farbe und enthält neben freiem Kali das Kalisalz einer Säure, welche F r i e s c h e untersucht und auch L i e b i g elementarisch zerlegt hat; sie ist Anthranilsäure benannt worden und wird auf die Weise isolirt, daß man die alkalische Lauge mit heißem Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, das vom Niederschlag getrennte Filtrat mit Kali neutralisirt und eindampft, den aus schwefelsaurem und anthranilsaurem Kali und einer braunen färbenden Substanz bestehenden Rückstand mit warmem Alkohol von dem darin unlöselichen schwefelsaurem Kali trennt, die geistige Lösung verdunstet, den Rückstand in Wasser auflöst und die Lösung mit Essigsäure übersättigt, wobei sich die Anthranilsäure in orangegelben Krystallen abscheidet und zur weiteren Reinigung mit Kalkmilch und die gelbliche Lösung mit Thierkohle gekocht und das Filtrat der Abkühlung überlassen, das ankrystallisirte Kalisalz in heißem Wasser gelöst und heiß durch Essigsäure zerlegt wird; beim Erkalten krystallisirt die Anthranilsäure als Hydrat in halbzolllangen, gelblichen, regelmäßigen, mit zwei Flächen zugeschärften, durchsichtigen Blättern; sie löst sich schwierig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, hat in ihren Lösungen den Geschmack der Benzoesäure und saure Reaction und zerfällt mit grobgepulvertem Glas vermengt der trockenen Destillation unterworfen in Kohlenäure und eine sauerstofffreie organische Base, Anilin (s. oben unter den Alkaloiden); sie enthält die Elemente der Benzoesäure + 1 Aequiv. Stickstoff oder die des Indigweißes, jedoch minus 2 Aequiv. Kohlenstoff, vertreten durch 1 Aequiv. Sauerstoff, denn ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_6NO_3 + HO$.

Krappfarbstoffe.

Allgemeines. Die Wurzel von *Rubia tinctorum*, bekannt unter dem Namen Krapp (s. Bd. 1. S. 247) ist wegen ihrer häufigen Anwendung als Farbmittel sehr oft der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, theils in wissenschaftlichem, theils in merkantilischem Interesse und in letzterer Beziehung insbesondere deshalb, um die wahre Natur des nur an wenigen Orten bekannten sog. Türkischrothfärbens zu ermitteln. Schon Bucholz unterschied in dem Krapp ein extractives und ein harziges Krapproth, die beide lange Zeit als die wirklichen Farbstoffe des Krapps betrachtet wurden, bis Kuhlmann darthat, daß sie Gemenge seien und durch Behandlung der Wurzel mit kaltem Wasser

ein Krappgelb (Xanthin) und durch nachherige Behandlung mit kochendem Wasser u. s. w. ein Krapproth (Erythrodanin) darstellte; ähnliche Resultate erhielt Zenned, nur daß dessen Krapproth sauer reagirte. Colin und Robiquet suchten nachzuweisen, daß das reine Krapproth das von ihnen entdeckte Alizarin sei, fanden aber zugleich auch einen anderen flüchtigen, purpurnen Farbstoff, den sie Purpurin nannten; Gauttier de Claubry und Persoz, welche die Colin- und Robiquet'schen Untersuchungen einer Revision unterwarfen, erhielten wiederum abweichende Resultate und beschrieben auch einen rosenrothen Farbstoff. Alle diese Untersuchungen geben aber noch keinen Aufschluß über die wahre Natur des Krappfarbstoffes, da die aufgefundenen farbigen Stoffe sich immer wieder als Gemenge erwiesen; auch mag die Art und Weise, wie der Krapp bei seiner Einsammlung und weiteren Zubereitung, so wie der Standort einen wesentlichen Einfluß auf die Bestandtheile desselben ausüben. Die genaueste Untersuchung über den Krapp und dessen Bestandtheile hat im Jahr 1835 Kunze angestellt, welcher in demselben drei in Wasser unlösliche rothe Farbstoffe, die sämmtlich zum Färben angewendet werden können, einen in Wasser löslichen gelben Farbstoff und einen darin unlöslichen braunen aufgefunden und beschrieben hat; diese verschiedenen Farbstoffe nannte er Krapppurpur, Krapporange, Krappgelb und Krappbraun, die er auf folgende Weise aus dem Krapp darstellte und beschreibt.

1) Krapppurpur; die Wurzel wird zuvor mit lauem Wasser ausgewaschen, dann aber mit einer Alaunlösung ausgekocht, die Abkochung von der beim Erkalten sich abscheidenden rothbraunen Substanz getrennt und hierauf mit Schwefelsäure vermischt, wo sich nach einigen Tagen ein rother Niederschlag absondert, welcher erst mit reinem, dann zur Entfernung der mit niedergeschlagenen Thonerde mit salzsäurehaltigem und hierauf wieder mit reinem Wasser ausgewaschen, in Alkohol von 90% gelöst, die Lösung verdunstet und das sich abscheidende krystallinische Pulver durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Alkohol gereinigt wird. Der so dargestellte Krapppurpur bildet ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, welches sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser mit dunkelrosenrother Farbe löst, sich aber beim Erkalten nicht wieder abscheidet; in Weingeist und Aether löst es sich mit orangegelber Farbe, die Lösung in ersterem wird aber bei Zusatz von Wasser getrübt; von kochenden verdünnten Säuren wird er mit gelber Farbe und von concentrirter Schwefelsäure mit hochrother Farbe gelöst und vom Wasser aus letzterem wieder gelb niedergeschlagen, von kochenden reinen und kohlenfauren Alkalien aber mit kirchrother Farbe aufgenommen; er löst sich ferner in kochender Alaunlösung und auch in Kaltwasser, aber erst nachdem aller Kalk als Lack niedergeschlagen ist und beim Kochen mit Wasser und Kreide verbindet er sich gänzlich mit letzterer; der Krapppurpur schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich dabei zum Theil als ein rothes Pulver oder eine rothe zähe Masse, wird aber auch zum Theil zersezt. Der Krapppurpur ist zwar ein Farbstoff und färbt Kattun hochroth bis braunroth, geht aber bei der Türkischrothfärberei nicht mit ein und wird hier absichtlich durch Behandlung der Krappstotte mit Kreide entfernt. Er stimmt im Wesentlichen mit dem von Robiquet und Colin beschriebenen Purpurin überein, welches diese Chemiker auf ähnliche Weise aus dem Krapp, aber ohne vorherige Behandlung desselben mit Wasser und nachherige Abscheidung der rothbraunen Substanz erhielten und als

einen purpurrothen, in Nadeln flüchtigen, in Weingeist mit dunkelrother, in Alkalien mit hellrother Farbe auflösblichen Körper beschreiben.

2) Krapproth; der beim Erkalten des alaunhaltigen Auszuges des Krappes sich abscheidende rothbraune Körper enthält den rothen Farbstoff neben Krapppurpur und das Roth wird auf die Weise rein dargestellt, daß man den Absatz mit schwacher Salzsäure auskocht, dann den Rückstand mit siedendem Alkohol auszieht, die Lösung verdunstet, den Rückstand mit Weingeist wäscht, endlich mit Alaunlösung kocht und den Bodensatz durch Wiederauflösen in Aether reinigt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Krapproth, welches so oft noch mit Alaunlösung gekocht und in Aether gelöst und wieder verdunstet wird, als sich jene noch gelb färbt. Das Krapproth stellt ein braungelbes, orangefarbenes Pulver dar, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser mit dunkelgelber Farbe, scheidet sich beim Erkalten in gelben Flocken ab und wird von Weingeist und Aether mit röthlichgelber, von verdünnten Säuren mit gelber, von concentrirter Schwefelsäure mit ziegelrother, von Aegkali mit veilchenblauer, von kohlen-saurem Natron mit rother, von Ammoniak mit purpurrother und von Kalkwasser mit gleicher Farbe und mit Abscheidung eines blauen Lacks, aber nicht von Alaunlösung aufgenommen; beim Kochen des Krapprothes mit Wasser und Kreide erhält man eine rothe Lösung. Er schmilzt in gelinder Hitze zu einer orangegelben Flüssigkeit, die sich mit Hinterlassung von Kohle in gelben, zu glänzenden, orangefarbenen Nadeln sich verdichtenden Dämpfen verflüchtigt. Das Krapproth ist der eigentliche Farbstoff für die Türkischrothfärberei und stimmt im Wesentlichen mit dem von Robiquet und Colin entdeckten und später von Robiquet näher beschriebenen Alizarin überein; man erhält dieses nach Letzterem am reinsten auf die Weise, daß man den Krapp vorläufig durch Behandeln mit kaltem Wasser von dem gelben Farbstoff befreit, dann mit Alkohol erschöpft, den Auszug verdunstet, den Rückstand durch Behandlung mit Aether von Fett befreit und das in Aether Unlösliche nach dem Trocknen vorsichtig erhitzt, wobei das Alizarin unter Verbreitung eines aromatischen Benzögeruches in langen gelbrothen Nadeln oder Flocken sublimirt; es löst sich nicht in kaltem, in geringer Menge und mit Rosafarbe in heißem Wasser, mit rother Farbe in 212 Theilen Alkohol und mit gelber oder Orangefarbe in 160 Theilen Aether, auch etwas und mit röthlich gelber Farbe in Schwefelalkohol, ätherischen und fetten Oelen, nicht in verdünnten Säuren, mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird, und mit geringer Fersetzung in Salpetersäure und Salzsäure, wird von Chlor wenig, von Jod gar nicht verändert und bildet mit den Alkalien röthlich violette auflösbliche und mit den Erden und Metalloxyden violette oder rothbraune unauflösbliche Verbindungen.

3) Krapporange; dieser Farbstoff ist den vorigen ähnlich und kommt mit ihnen beigemengt vor, unterscheidet sich aber durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol; man erhält ihn am besten auf die Weise, daß man die abgewaschenen ganzen Wurzeln 16 Stunden lang mit der achtfachen Gewichtsmenge Wasser bei $+15^{\circ}\text{C}$. macerirt, den braunen Auszug durch Mouffelin feiht und den Rückstand nochmals bei gleicher Temperatur mit Wasser macerirt; man überläßt dann die Auszüge der Ruhe, gießt sie von dem Bodensatz ab und stellt die Flüssigkeit wieder in Ruhe, wo sich in Verlauf von 4 bis 6 Stunden kleine, schimmernde Krystallblättchen abscheiden, die auf einem Filter gesammelt,

in kochendem Weingeist gelöst und nach dem Auskrystallisiren so lange mit kaltem Weingeist gewaschen oder so oft aus heißem Alkohol umkrystallisirt werden, bis sich eine Probe derselben mit rein gelber, ohne alle Beimischung von rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst. Das Krapporange stellt nach dem Trocknen ein gelbes Pulver dar, löst sich schwer in kaltem, leichter und mit gelber Farbe in heißem Wasser auf, woraus es sich beim Erkalten zum Theil in orangegelben Flecken wieder ausscheidet, wird von kaltem Alkohol wenig, von heißem mit hochgelber Farbe aufgenommen, scheidet sich beim Auflösen zum größten Theil wieder krystallinisch ab und löst sich leicht in Aether, mit gelber Farbe in Säuren, mit dunkelrosenrother, an der Luft orange werdender Farbe in Nigkallilauge, mit braunrother Farbe in Ammoniak, mit Orangefarbe in kohlensaurem Natron und mit gelber Farbe in siedender Alaunlösung, färbt sich beim Kochen im Kalkwasser gelblich und verliert dadurch sein Farbevermögen und schmilzt in der Hitze zu einem dunkelbraunen Liquidum unter Entwicklung eines gelben Dampfes, der sich zu einer gelbbraunen, beim Umsublimiren Kohle hinterlassenden Masse verflüchtigt. Es färbt Kattune orange und scheint mit dem von Robiquet bei kalter Behandlung des salzigen Markes des Krapps mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung sich abscheidenden orangegelben, selbst in heißem Wasser und kaltem Alkohol nur wenig, leichter und mit gelber Farbe in heißem Alkohol und in Aether, wenig in Essigsäure, mehr in concentrirter Schwefelsäure, in Kali mit rosenrother, in Ammoniak mit braunrother Farbe löslichen, in der Hitze zum Theil krystallinisch sublimirenden Farbstoff identisch zu sein.

4) Krappgelb; erhält man durch Fällen des kalten wässerigen Krappauszuges mit Kalk, Lösen des gewaschenen Niederschlages in Essigsäure, Entfernen der übrigen Farbstoffe durch Einlegen gebeizter Wolle in die Lösung, Verdampfen der Flüssigkeit, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Fällen der geistigen Lösung mit Bleizucker und Zersetzen des ausgewaschenen scharlachrothen Niederschlages (in Wasser vertheilt) mit Schwefelwasserstoff, wo beim Verdunsten des Filtrates ein gelbes, gummiartiges, in Wasser und Weingeist leicht lösliches Extrakt hinterbleibt, welches sich aber nicht zum Färben von Zeugen eignet. Das von Kuhlmann dargestellte Kanthin ist ein Gemenge von Krappgelb und Krapporange, welches er auf die Weise darstellte, daß er das geistige Krappwurzelextrakt mit Wasser auszog, die wässerige Lösung mit Bleizucker und nach dem Entfernen des Niederschlages mit Barytwasser fällte und den rothen Barytniederschlag durch Schwefelsäure zersetzte, wo er nach der weiteren Reinigung ein gelbes, bittersüßes, sehr lösliches, von Schwefelsäure grün gefärbt werdendes und mit Basen rothe Verbindungen bildendes Extrakt erhielt; Berzelius schlägt, statt mit Barytwasser, die durch Bleizucker gefällte Flüssigkeit mit Bleiessig nieder, zersetzt die rothe Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff und behandelt das durch Verdampfen des Filtrates erhaltene Extrakt mit Alkohol oder Aether.

5) Krappbraun; ist eine in Wasser und Weingeist unlösliche Substanz und wird aus dem Krapp durch Behandeln mit alkalischen Flüssigkeiten ausgezogen und aus dieser Lösung durch Säuren gefällt; es ist zum Färben nicht anwendbar, mag aber doch die verschiedenen Nüancirungen beim Krappfärben bedingen.

Die drei rothen Farbstoffe sind es, welche für sich oder mit einander vermengt in der Färbekunst angewendet werden und nach dem absoluten

Gehalt den Werth des Krappes bestimmen. Man bereitet auch einen Krapplack, welcher wegen seiner Schönheit und Dauerhaftigkeit in der Malerei sehr geschätzt ist und nach Robiquet und Colin sehr schön auf die Weise bereitet wird, daß man 2 Theile Krapp und 8 Theile Wasser 10 Minuten lang macerirt, dann auspreßt, diese Maceration noch zweimal wiederholt, den ausgezogenen Krapp mit einer Auflösung von 1 Theil Alaun in 12 Theilen Wasser 2 bis 3 Stunden lang im Wasserbad erwärmt und die abfiltrirte Flüssigkeit nach und nach, fractionenweise, mit reinem kohlen-sauren Natron fällt; die erste Fällung ist die schönste.

Durch die von Runge ausgeführten Untersuchungen ist zwar die Kenntniß der Krappfarbstoffe sehr gefördert worden, aber immer ist noch der Zweifel nicht gehoben, ob die rothen Farbstoffe als präexistirende oder gebildete Stoffe zu betrachten sind; einerseits spricht für die Präexistenz, wenigstens eines rothen Farbstoffes, die Erfahrung von Robiquet, daß durch Besuechten mit concentrirter Schwefelsäure und längeres Stehen dieser Mischung verkohlter Krapp bei gelindem Erhitzen auf Papier, welches auf einer Metallplatte liegt, schon vor dem Zeitpunkt, in welchem die Schwärzung des Papiers statt finden würde, prächtig rothe, seidenartige Nadeln von Alizarin emporsteigen, welche wegen Gehaltes an einer fetten Substanz weniger löslich in Wasser und Beizmitteln sind, aber durch vorheriges Abspülen mit wenig Alkohol diese Schwerlöslichkeit verlieren. Andererseits spricht gegen die Präexistenz des rothen Farbstoffes die gelbe, nicht im geringsten rothe Farbe der frischen Krappwurzel und die oft gemachte Beobachtung, daß sich die reiche rothe Farbe der älteren Wurzel erst durch einen eigenthümlichen Proceß, bei dem der Zutritt atmosphärischer Luft von entschiedenem Einfluß und es demnach ein Verwesungs- oder Drydationsproceß ist, hervortritt, welcher nach Umständen 1 bis 3 Jahre andauert und unter Entwicklung von Kohlen-säure und eines weinigen Geruches, zuletzt von Essigsäure statt findet.

Bereits Bd. 1. S. 248 ist angegeben, daß der innerliche Gebrauch der Krappwurzel eine Rothfärbung der Knochen, der Milch und des Urins verursache, was in physiologischer Beziehung von großem Interesse ist. Diese Erscheinung ist bedingt durch die Aufnahme des rothen Farbstoffes der Krappwurzel, welcher sich leicht in eiweißhaltigen Flüssigkeiten löst, aber sich wieder durch seine große Verwandtschaft zu den phosphorsauren Salzen abscheidet. Die rothe Färbung der Knochen verschwindet erst nach längerer Zeit wieder.

Anhang zu den Farbstoffen.

Garcinium, Gamboginum; Garcinin, Gambogin, Gummigutt-gelb, gelbes Gummigutt-harz, Gummigutt-säure.

Allgemeines. Der gelbe Farbstoff des Gummiguttes ist von John, Braconnot und Christison untersucht worden, aber erst im Jahr 1842 wurde seine wahre Natur von Büchner ermittelt. Man erhält ihn einfach auf die Weise, daß man feingepulvertes Gummigutt mit absolutem Aether einige Zeit in Berührung läßt und, nachdem sich derselbe stark gelb gefärbt hat, abgießt und eindampft, wobei ein hyacinthrothes, durchscheinendes Harz zurückbleibt, welches durch einen Rückhalt von Aether klebrig bleibt, erst in erhöhter Temperatur diesen entläßt und nach dem Erkalten hart und brüchig wird; es ist geruch- und geschmacklos, läßt sich zu einem schön gelben Pulver zerreiben und

löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol, sehr leicht aber in Aether; von Ammoniak wird es beim Erwärmen mit tiefhyacinthrother Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung sowohl durch concentrirte Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Ammoniak flockenartig oder gallertartig, als auch durch Säuren gelb, und durch salpetersaures Silberoxyd bräunlich gelb, in überschüssigem Ammoniak löslich, durch neutrales essigsaures Bleioxyd gelblich roth, durch basisch essigsaures Bleioxyd dunkelorange-farben, durch Barytsalze ziegelroth, durch Eisenorydsulfate braun, durch Zinnorydsulfate schön gelb und durch schwefelsaures Kupferoxyd grün niedergeschlagen. In sehr concentrirter Kalilauge ist das Garcinin nicht löslich, in mit 10 bis 12 Theilen Wasser verdünnter löst es sich aber sehr leicht; diese Lösung wird jedoch sowohl durch Säuren gelb, als auch durch concentrirte Auflösungen von reinem oder kohlensaurem Kali und durch concentrirte Kochsalzlösung flockig oder gallertartig niedergeschlagen. Es bildet mit den Basen seifen- oder pflasterartige Verbindungen, von denen die mit den reinen Alkalien in Wasser löslich, die mit den erdigen Alkalien und Metalloxyden in Wasser unlöslich sind und schließt sich demnach den Fettsäuren an. Das aus Ammoniak gefällte Garcinin schmilzt bei 100° und giebt in noch höherer Temperatur eine bedeutende Menge Wasser ab, wird dünnflüssiger, nach dem Erkalten durchscheinend und brüchig und verbrennt bei stärkerer Erhitzung ohne Rückstand. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe, von Salpetersäure nur theilweise gelöst und aus ersterer mit etwas modificirter Beschaffenheit beim Verdünnen mit Wasser ausgeschieden; letztere bildet beim Erhitzen Dralsäure; von Chlor wird seine Farbe gebleicht und zerstört und beim Eindampfen mit Chlorwasser erhält man eine bläugelbe, in Wasser unlösliche Substanz, welche chemisch gebundene Salzsäure enthält. Das Garcinin ist von Büchner elementarisch zerlegt worden, hat eine geringe Sättigungscapacität, in welcher Beziehung es sich auch den Fettsäuren anreicht und ist nach der Formel $C_{60}H_{33}O_{12}$ zusammengesetzt.

In dem durch Aether vollkommen erschöpften Theil des Gummiguttess fand Büchner noch neben Gummi einen in kochendem absolutem Alkohol löslichen Stoff, der sich nach dem Verdampfen des Alkohols als ein klebriges, feuchtes, rothbraunes Extrakt darstellt, in Wasser löslich ist und in dieser Lösung weder durch neutrales, noch durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt wird, aber dann bei Zusatz von Ammoniak eine geringe Trübung und Fällung giebt.

Noch wenig untersuchte oder nur im unreinen Zustand bekannte Farbstoffe sind:

1) Gelbe Farbstoffe.

Anthokirrin wird von Niegel der Farbstoff der Blumen von *Linaria vulgaris* Bauh. genannt; es soll aus dem geistigen Extrakt der Blumen entweder auf die Weise dargestellt werden, daß man dieses erst mit Wasser wäscht, dann mit Alkohol auszieht, die geistige Lösung verdunstet, und den Rückstand in Aether aufnimmt und die ätherische Lösung verdunsten läßt, wo er in krystallinischen Wäzchen zurückbleibt; oder man löst das geistige Extrakt in kochendem Wasser, fällt die Lösung durch Kalkwasser, behandelt den rothen Niederschlag mit Essigsäure, verdunstet die gebildete Lösung, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, fällt die geistige Lösung mit Bleizucker, zerlegt den rothen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat, zieht den Rückstand mit Aether

aus, verdunstet die ätherische Lösung und nimmt den Rückstand in heißem Alkohol auf, wo dann das Anthokirin aber nur in bläugelben Würzchen erhalten wird. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar und anscheinend unzerlegt sublimirbar und löst sich mit gelber Farbe schwierig in Wasser und fetten Oelen, leichter in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, mit dunkelgelber Farbe in reinem und kohlensaurem Ammoniak, mit rother Farbe in den fixen Alkalien, mit carminrother und immer dunkler werdender Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit rother, aber bald gelb werdender Farbe in erwärmter Salzsäure und Salpetersäure; die wässerige Lösung wird durch Zinnchlorür orange-gelb, durch salpetersaures Quecksilberoxydul und durch Eisensalze bräunlich, aber nicht durch chromsaures Kali und Zodiolum gefällt.

Chelidoxanthin findet sich in der Wurzel, dem Kraut und den Blüthen von *Chelidonium majus*, worin es von Probst aufgefunden wurde; es bildet gewöhnlich eine gelbe, bröckliche, zuweilen auch undeutlich in Nadeln krystallinische Masse und löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser und in wasserhaltigem Alkohol, gar nicht in Aether; die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt, haben einen sehr bitteren Geschmack, werden nicht durch Säuren und Alkalien verändert und die wässerige wird durch Gallustinktur niedergeschlagen.

Datiscageleb ist in den Blättern und jungen Stengeln von *Datisca cannabina* enthalten, bildet eine braungelbe, durchscheinende Masse, welche bitter schmeckt und sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist löst; die gelbe Lösung wird durch Säuren blässer, durch Alkalien dunkler und durch Alaun lebhaft gelb gefärbt und nicht durch Bleizucker, aber durch Quecksilbersalze gefällt; sie färbt mit Alaun gebeiztes Wollenzeug lebhaft gelb.

Strychnochromin; das Strychnin begleitend und von Pelletier und Caventou in Verbindung mit nachfolgendem Stoff als derjenige erkannt, welchem das Strychnin die Eigenschaft verdankt, durch Salpetersäure gefärbt zu werden und demselben nur durch Behandlung seiner Lösung mit thierischer Kohle zu entziehen; es ist ein rothgelbes, geruch- und geschmackloses, neutrales, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol lösliches Pulver und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe; diese Lösung wird sowohl in der Wärme, als auch durch Wasser und desoxydirende Substanzen entfärbt; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Salpetersäure und minder deutlich durch Schwefelsäure grün, durch andere Säuren aber gar nicht gefällt.

Strychnerythrin; ebenfalls ein Begleiter des Strychnins, nicht durch Kohle demselben zu entziehen, aber leichter durch Fällung des Strychnins in Auflösung zu erhalten, ist eine gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, durch Salpetersäure roth werdende, aber nicht durch Bleizucker fällbare Substanz.

Safrangelb, Polychroit, nur wenig durch die Untersuchungen Bouillon's, Lagrange's und Vogel's bekannt, welche ihm wegen seiner großen tingirenden Kraft letzteren Namen beilegte, macht den Hauptbestandtheil des Safrans aus und wurde aus dem wässerigen Extrakt desselben durch Alkohol von 80% ausgezogen und durch Verdampfen der geistigen Lösung als eine gelbe, extraktartige, hygroskopische, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Oelen lösliche Substanz erhalten, deren wässerige Lösung sowohl durch Sonnenlicht, als auch durch Chlorwasser vollständig gebleicht und durch Schwefelsäure blau bis lila, von Salpetersäure grün, von Kalkwasser gelb, durch Barytwasser roth, durch

schwefelsaures Eisen braun, durch salpetersaures Quecksilberoxydul roth und von Bleiessig safrangelb, aber nicht durch Bleizucker gefällt wird; nach Henry ist dieses Safrangelb noch mit flüchtigem Del vermischt und reiner darzustellen, wenn man es in Alkalien löst und durch Säuren fällt oder 1 Theil Safran mit 8 Theilen gesättigter Kochsalzlösung und $\frac{1}{2}$ Theil Aetzlauge der Destillation unterwirft und den ausgepressten, hellen Rückstand durch Säuren fällt, wo das Safrangelb dann scharlachroth, geruchlos, wenig bitter und schwierig in Wasser, auch in Aether, ätherischen und fetten Oelen löslich ist. Es dient mitunter in den Apotheken als Farbstoff, abgesehen von seinem Dasein im Extr. Croci.

Fisetgelb; der Farbstoff des Fisetholzes (von *Rhus cotinus*) stellt sich gewöhnlich als ein orangegebehr, ins Grünliche ziehender Firniß dar, ist jedenfalls aber auch krystallisirbar, hat einen adstringirenden Geschmack und löst sich leicht in Wasser; die wässerige Lösung wird durch Alkalien schön purpur, später rothgelb und auch ähnlich von Ammoniak und Barytwasser gefärbt, durch Alaun und Zinnsolution die Farbe erhöht, durch essigsaures Blei- und Kupferoxyd in rothen Flocken und durch Eisenoxydsalze unter olivengrüner Färbung braun niedergeschlagen und färbt mit Alaun gebeizte Wolle schön orange mit einem Stich ins Grünliche; in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Fisetgelb mit orangerother, ins Braune übergehender Farbe. Preißer erhielt den Grundstoff des Fisetgelbes auf die Weise, daß er die Abkochung des Holzes mit Leimlösung fällte, das Filtrat verdampfte, den Rückstand mit Aether auszog, den mit Wasser eingedampften ätherischen Auszug mit Bleiorydhydrat schüttelte, die gebildete Bleiorydverbindung nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zerlegte und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstete. Der Grundstoff, Fustin genannt, bildet kleine, weiße, bitterlich schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle, löst sich in Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, und wird in seinen Lösungen durch die Luft und Salpetersäure gelb und durch Alkalien roth gefärbt und durch schwefelsaures Eisenoxyd dunkelolivengrün, durch Bleizucker weiß gefärbt.

Andere gelbe Farbstoffe finden sich in *Serratula* und *Genista tinctoria*, welche dem Luteolin ähnlich sind; in *Boletus hirsutus*, in Wasser löslich und zur Seidenfärberei anwendbar; in den Tabacksblättern, nach Comwell orangefarben, nur in Säuren löslich und in der Hitze verpuffend (?), ferner in den Wurzeln von *Convolvulus Batatas*, *Polygala Senega*, *Aristolochia Serpentaria*, in den Senesblättern und Bälgen, in einigen Chinarinden, in der Hainbuchenrinde, in mehreren Weidenrinden, in der Rinde des wilden Apfelbaumes, des Nußbaumes, der Birnbäume, Maulbeerbäume und der italienischen Pappeln, in den Samen von *Trifolium repens* und *pratense*, *Trigonella Foenu graecum*, *Ligustrum vulgare* und *Asparagus officinalis*, in den Blättern von *Betula alba*, *Rhododendron ferruginium* und *Rhus radicans*, im Kraut von *Solidago canadensis* und *Medicago sativa*, in den Cephaloiden von *Baeomyces roseus* und *Aethalium septicum* u. s. w., von denen auch manche zum Färben dienen.

Der Farbstoff gelber Blüthen wird von Marquart Anthoranthin benannt; dieses ist zwar für sich in Wasser nicht löslich, läßt sich aber doch ziemlich häufig aus den Blüthen durch Wasser ausziehen, löst sich in Alkohol, Aether und Oelen und wird im trockenen Zustand von concentrirter Schwefelsäure indigblau, später purpur gefärbt, was durch Wasser wieder verschwindet, von Salzsäure erst grün und dann blau ge-

färbt, von Alkalien wenig verändert und von Bleizucker gelblich und von Eisenchlorid olivengrün gefärbt.

2) Rothe Farbstoffe.

Dracoinin; der harzige Farbstoff des Drachenblutes, ist in Masse rothbraun, mattglänzend, leicht schmelzbar, erweicht schon zwischen den Fingern und löst sich leicht in Alkohol; diese Lösung wird durch Säuren gelb, durch Alkalien roth gefärbt und, mit Schwefelsäure versetzt, durch Wasser eine Verbindung des Farbstoffs mit Schwefelsäure niedergeschlagen. Melandri, welcher diesen Farbstoff durch Maceration des Drachenblutes mit verdünnter Schwefelsäure erhielt, hält ihn fälschlich für ein Alkaloid.

Hypericumroth, Johanniskrautroth, ist sowohl in den Blüten, wie in den Früchten von *Hypericum perforatum* enthalten und durch Weingeist auszuziehen; es stellt eine dunkelrothe, harzglänzende, in dünnen Lagen durchscheinende, weiche, klebende, leicht schmelzbare, stark und kamillenartig riechende, etwas scharf und gelinde aromatisch schmeckende Masse dar, welche sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, aber leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und in erhitzten fetten Oelen, mit dunkelgrüner, und im concentrirten Zustand bei durchfallendem Licht roth erscheinender Farbe in Alkalien löst, mit den erdigen Alkalien und schweren Metalloxyden meist gelbe Niederschläge bildet und nach Buchner in Gaben von 2 bis 10 Gran starken Hunger erregen soll. Es ist in dem officinellen *Oleum Hyperici* enthalten.

Andere rothe Farbstoffe finden sich noch in der Rona, der von einer *Guilandina* abstammenden Wurzel, und in Chayver vor, der Wurzel von *Oltelandia umbellata*, welche in Ostindien wie der Krapp, der dort Munjeet genannt wird, beim Türksichrothfärben dienen; die Wurzeln mehrerer *Galium*arten, namentlich die von *Galium boreale* und auch die Wurzel von *Morinda citrifolia* (Mal, Atchy genannt) wird wie Krapp in Indien benutzt. Die Früchte von *Areca Catechu* enthalten nach Morin einen braunrothen, geruch- und geschmacklosen, in kaltem Wasser und Aether unlöslichen, in kochendem Wasser, Alkohol und Alkalien löslichen Farbstoff, die Kerneßbeeren (von *Phylolacca decandra*) nach Bracconnot einen durch Säuren hochroth, durch Alkalien violett und gelb werdenden, durch Mann mit rother, durch Zinnchlorür mit violetter Farbe fällbaren Farbstoff, die Stengel von *Urtica dioica* im Herbst nach dem Abfallen der Blätter nach Knezaureck einen in Wasser löslichen, durch Zinnchlorür mit rother Farbe fällbaren und in der Seidenfärberei anwendbaren Farbstoff, der Samen von *Peganum Harmala* nach Göbel einen sehr schönen rothen Farbstoff (s. Harmalin unter den Alkaloiden), die Cacaobohnen nach Lampadius einen carmoisinrothen, neutralen, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, durch Säuren röthler, durch Alkalien schmutzig gebläuet werdenden Farbstoff, das sog. Bois de Sable, nach Chevreul einen rothen und einen goldfarbigen, Aurin benannten Farbstoff, und die einen rothen Saft enthaltende Wurzel von *Sanguinaria canadensis* dient in Carolina zur unächten Drangefärbung der Seide und Baumwolle (vergl. übrigens *Sanguinarin* unter den Alkaloiden).

Hierher gehören auch die rothen Farbstoffe der Blumen von *Centifolia*, *Paeonia officinalis*, *Papaver Rhoeas*, *Althaea rosea*, *Dianthus caryophyllus*, *Cactus*, *Gladiolus* etc., welche man aus dem vorher durch Aether vom Fett oder Wachs befreiten Blumenblättern durch Behandeln

mit Alkohol erhält; sie stellen dunkelrothe Massen oder hochrothe Pulver dar, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und Oelen, werden gewöhnlich durch Säuren höher roth, durch Alkalien meist erst blau, durch überschüssige Alkalien grün und gelb gefärbt und durch Bleiessig weiß, durch Bleizucker seltner grün oder gelb, durch letzteren häufiger blau oder violett gefärbt und verlieren ihre Farbe durch Einwirkung des Lichtes oder des Chlors. Marquart nennt den harzigen blauen Farbstoff der Blüten Anthokyan, setzt dieses wie das Anthoranthin in Verbindung mit dem Chlorophyll, indem dieses durch Wasseraufnahme, das blaue Anthokyan aber durch Abgabe von Wasser in Anthoranthin verwandelt werde; das reine Anthokyan ist in Wasser und wasserhaltigem Weingeist mit blauer, dem Auge verschwindender Farbe löslich, aber unlöslich in absolutem Alkohol und Oelen; die Lösungen werden durch Säuren geröthet, durch Alkalien gegrünt und später gebräunt, durch Zinnchlorür violett, durch Alaun intensiv blau gefärbt und durch Bleisalze grün niedergeschlagen und verändern sich an der Luft allmählig, indem sie violett, sauer, braungelb und harzartig und dann nicht mehr durch Säuren roth gefärbt werden; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich in gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in purpurroth übergeht. Nach Marquart enthalten die orangefarbigten Blüten nur geröthetes Anthoranthin und Anthokyan in verschiedenen Verhältnissen und die weißen Blüten meist auch eine geringe Menge Farbstoff und vorzugsweise Blumenharz, Antholeucin genannt, welches wenig gefärbt und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist und von Alkali, Bleizucker und Eisenchlorid nicht verändert und von Schwefelsäure gebräunt, später aber an der Luft geröthet wird.

3) Blaue Farbstoffe.

Man kennt bis jetzt nur die extraktiven blauen Farbstoffe und diese so ungenau, daß man einige eben so gut zu den rothen, wie manchen rothen, der erst durch Säuren geröthet wurde, zu den blauen Farbstoffen rechnen kann. Zu den blauen Farbstoffen sind zu ziehen: das Blau der Blüten von *Viola odorata*, *Iris germanica*, *Aquilegia vulgaris*, *Malva sylvestris* etc., ferner das Violettblau der Beeren von *Vaccinium Myrtillus*, *Sambucus nigra* und *Vitis vinifera*, der Blätter von *Brassica oleracea rubra*, der blaurothen Rinde von *Raphanus sativus* u. s. w., welche sich sämmtlich in Wasser lösen, durch Säuren geröthet, durch Alkalien erst grün und später gelb gefärbt und im Licht gebleicht werden. Beständigere blaue Farbstoffe enthalten *Crozophora tinctoria* Juss. oder *Croton tinctorium* Linn., aber wahrscheinlich erst aus dem grünen durch Einwirkung der Luft entstehend und zur Bereitung der Bezetta coerulea dienend und diesem ähnlich *Mercurialis annua* und *perennis*, welche an der Luft blau werden und das Violettblau der zur Bereitung des Saftgrünes dienenden überreifen Kreuzbeeren, welches sowohl durch Alkalien, als auch durch Alaun grün gefärbt wird.

4) Grüne Farbstoffe.

Man hat bis jetzt einen einzigen, präexistirenden grünen Farbstoff der Pflanzen, welcher sich in allen Blättern und jungen Stengeln findet, aber durch verschiedene Einflüsse mannichfach modificirt wird, aufgefunden, nämlich das Blattgrün, welches sehr verschiedene Namen erhalten hat.

Blattgrün, Chlorophyll.

Dieser Stoff ist schon seit langer Zeit Gegenstand wissenschaftlicher

Untersuchungen gewesen, die jedoch alle so abweichende Resultate gaben, daß daraus leicht geschlossen werden kann, das Blattgrün sei noch mit anderen Stoffen vermengt gewesen. Als grünes Sazmehl, mit Kleber und Stärkmehl vermengt, wie sich dasselbe oft freiwillig oder beim Eindampfen frisch ausgepresster Pflanzensäfte absetzt, kennt man das Blattgrün schon lange, aber erst Einhof, Giese, Macaire-Prinsep, Decandolle, Gmelin, Pelletier und in der neueren Zeit Berzelius und Marquart beschäftigten sich mit der genaueren Untersuchung desselben und nannten es Pflanzenwachs, Phytoclorainon, harziges Blattgrün, Chlorophyll, Chlorophyllit, Chromulit, Chromull verte. Macaire stellte das Blattgrün auf die Weise dar, daß er die Blätter irgend einer Pflanze erst mit Wasser und dann mit Aether extrahirte und hierauf das Blattgrün durch Alkohol auszog, die geistige Lösung verdunstete und den Rückstand durch Behandlung mit Wasser vom Extraktivstoff befreite. Keiner erhält man es nach Berzelius, welcher hierzu die intensiv grün gefärbten Blätter des Maulbeerbaumes (*Sorbus s. Crataegus Aria*) verwendete, wenn man diese im frisch gesammelten und zerquetschten Zustande mit Aether erschöpft, den filtrirten ätherischen Auszug bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt, diesen mit absolutem Alkohol extrahirt, die filtrirte geistige Lösung vorsichtig verdunstet, den Rückstand mit Salzsäure behandelt, die smaragdgrüne Lösung von der dunklen Substanz abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser fällt, das abgeschiedene Blattgrün mit Wasser auswäscht und auskocht, wobei sich eine geringe Menge einer gelben Substanz löst, dann den in Wasser unlöslichen Theil in Kalilauge aufnimmt, die Lösung von der abgeschiedenen schwarzen Substanz abgießt und mit Essigsäure fällt, das abgeschiedene reine Blattgrün aber auswäscht und trocknet. Es stellt dann eine dunkelgrüne, gepulvert grasgrüne Substanz dar, löst sich nicht in Wasser und wenig, aber vollständig in Alkohol und Aether; beide Lösungen werden durch Wasser gefällt; im feuchten Zustand ist das Blattgrün in Alkohol und Aether löslicher. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich mit smaragdgrüner Farbe auf und beide Lösungen werden durch Wasser gefällt, wobei die über dem ausgeschiedenen Blattgrün stehende schwefelsaure Flüssigkeit eine Aquamarinfarbe behält und die concentrirte salzsaure Auflösung ohne Zersetzung des Blattgrünes verdunstet werden kann. In ägender Kalilauge löst sich das Blattgrün leicht und beim Verdunsten der Lösung setzt sich Blattgrünkali ab, welches sich mit schön grüner Farbe in Wasser löst und durch Alaunlösung grün gefällt wird; auch mit Kalk und Baryt verbindet sich das Blattgrün zu in Wasser unlöslichen Verbindungen, denen Alkohol und Aether nichts entzieht. Das Blattgrün gibt bis + 200 erhitzt nur eine Spur Feuchtigkeit ab, ohne zu schmelzen und wird sowohl durch höhere Temperatur, als auch durch die Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure zersetzt. — Berzelius beobachtete noch zwei Modificationen des Blattgrünes, nämlich eine aus getrockneten Blättern, welche zwar in seinem Verhalten gegen Reagentien dem vorigen ähnlich ist, aber eine gelblichgrüne Farbe hat und aus der salzsauren Auflösung nicht durch Wasser gefällt wird, und eine andere, welche bei der Darstellung des Blattgrünes nicht in Salzsäure gelöst wird, auch schwieriger in Weingeist löslich ist und bei der trockenen Destillation nicht, wie die beiden anderen, ein rothes Sublimat giebt. — Mit dem Blattgrün steht die im Herbst sich einstellende gelbe oder rothe Färbung der Blätter in Verbindung; Macaire,

welcher sich zuerst mit der Untersuchung der im Herbst gelb gewordenen Blätter beschäftigte, erhielt aus denselben ganz auf dieselbe Weise, wie er sein Blattgrün darstellte, eine pomeranzengelbe, schmelzbare, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen lösliche und daraus durch Alaun gelb niedergeschlagen werdende Substanz, die sowohl für sich, als auch noch in dem Pflanzenorgane enthalten wieder grün gefärbt und in Chlorophyll verwandelt werden soll; Berzelius aber, welcher gelb gewordene Birnbaumblätter mit Alkohol auszog und die geistige Lösung verdampfte, wo bei dem Erkalten theils eine körnige, theils eine schmierige gelbe, fast aber im Wesentlichen mit der körnigen übereinstimmende Masse zurückblieb, die durch schwache Kalilauge von anhängendem Fett befreit wurde, erhielt den gelben Farbstoff, welchen er Xanthophyll, Blattgelb, nennt, in Form eines gelb gefärbten leicht schmelzbaren Fettes, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, von Schwefelsäure braun gefärbt, am Licht unter Wasser weicher, und schwieriger in Alkohol löslich wird und sich in den Alkalien nicht mit grüner, sondern nur mit gelber Farbe löst und demnach seine Beobachtung bestätigt wird, daß durch Säuren einmal verändertes Blattgrün durch Alkalien nicht wieder restituirt werde; ein so verändertes Blattgrün ist aber das Blattgelb, da die Blätter im Herbst keinen Sauerstoff mehr aushauchen, sondern Sauerstoff absorbiren. Der rothe Farbstoff der im Herbst roth gewordenen Blätter soll nach Macaire durch Säuren auch wieder grün gefärbt werden; nach Berzelius erhält man das Blattroth, das er Erythrophyll nennt, aus den im Herbst roth gefärbten Blättern der Kirschbäume und Johannisbeersträucher auf die Weise, daß man sie mit Alkohol erschöpft, die Tinctur großen Theiles abdestillirt, das sich abscheidende Fett und Harz durch Filtration trennt, die klare Flüssigkeit mit Wasser vermischt, wobei sie klar bleibt, und so lange in kleinen Portionen eine Auflösung von essigsaurem Bleioryd zusetzt, als noch ein grüner, aber schnell braun werdender Niederschlag entsteht, welcher größtentheils aus pflanzensaurem Bleioryd mit wenig Blattroth besteht; so wie ein bleibend grüner Niederschlag entsteht, wird der braune Niederschlag entfernt und das Filtrat vollständig durch Bleizucker gefällt, der grüne Niederschlag aber nach dem Auswaschen und Aufrühren in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und das Filtrat im luftleeren Raum verdampft, wo eine rothbraune, schwierig in Wasser, leicht in alkalischen Flüssigkeiten lösliche Substanz zurückbleibt, deren neutrale grüne Verbindungen mit Alkalien an der Luft schnell braun werden, während die grüne Bleiorydverbindung luftbeständig ist. Berzelius fand noch, daß dieser Farbstoff bis auf kleine Farbenabweichungen gänzlich mit dem der Vogelbeeren und Johannisbeeren übereinstimmen und machte die Beobachtung, daß die Blätter derjenigen Pflanzen, welche reife rothe Beeren tragen, im Herbst roth werden. — Mit den Ansichten Berzelius' über die Natur des Blattgelbes stimmen die von Preißer bei der Untersuchung des Blattgrünes erhaltenen Resultate nicht überein; dieser brachte nämlich den filtrirten Saft gequetschter grüner Blätter mit Bleiorydhydrat in Berührung, wobei er eine grüne Bleiorydverbindung erhielt, die nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoffgas ein farbloses Filtrat gab, welches beim Verdampfen im luftleeren Raume einen dem Xanthophyll sehr ähnlichen Rückstand gab, aber unter eine Glocke mit Sauerstoffgas gebracht, von diesem absorbirte und grüne Flocken abschied; es war demnach durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases dem Blattgrün Sauerstoff entzogen und

dasselbe in Xanthoxyll verwandelt worden, während nach der Ansicht Berzelius' das Blattgelb im Herbst durch Drydation des Blattgrüns entsteht.

Holzgrün, harziges Holzgrün, Chloroxylinsäure.

Beim Faulen des Holzes in dichten Waldungen tritt oft eine dunkelgrüne, bis jetzt noch nicht erklärliche Färbung desselben ein; J. W. Döbereiner zog aus einem solchen grün gefärbten Holze durch Digestion mit Ammoniak und Fällen des Auszuges mit Säure ein dunkelgrünes, luftbeständiges Pulver aus, welches sich wenig in kaltem Wasser mit blaßgrüner, etwas mehr in Alkohol mit smaragdgrüner, gar nicht in Aether, aber in concentrirter Schwefelsäure mit olivengrüner, in Salpetersäure mit smaragdgrüner und in Alkalien mit dunkelgrüner Farbe löst; die ammoniakalische Lösung gibt beim Verdunsten eine dunkelgrüne, glänzende, durchsichtige, ammoniakhaltige Masse und die Lösungen werden durch Erden gelbgrün gefällt. Fourcroy, Bauquelin und Chevreul untersuchten ein Holzgrün, dessen Lösung in Alkohol purpurroth war und erst durch Säuren grün gefärbt wurde.

3) Fette Stoffe.

Allgemeines. Bereits im ersten Band S. 693 ff. sind die wichtigsten Pflanzenfette oder fetten Oele und S. 791 ff. die thierischen Fette, so weit sie für den Pharmaceuten Interesse haben, angeführt und beschrieben, und S. 644 angegeben, daß dieselben hauptsächlich aus zwei verschiedenen Stoffen, dem Elain oder dem noch bei niederer Temperatur flüssig bleibenden Theil, und dem Stearin oder dem bei gewöhnlicher Temperatur festen Theil bestehen, denen noch das Margarin beigefügt werden muß, welches gewöhnlich das Stearin begleitet. Diese Stoffe wurden längere Zeit als die näheren Bestandtheile der Fette und Oele betrachtet, bis in der neuesten Zeit dargethan wurde, daß sie Verbindungen eigenthümlicher Fettsäuren, der Stearinsäure, Margarinsäure oder Elainsäure mit einer Substanz seien, die man zwar schon seit Scheele's Zeiten kannte und Delsüß benannte, aber erst in der neueren Zeit ihrer wahren Natur nach untersucht und erkannt wurde, daß sie sowohl in den sog. näheren Bestandtheilen der Fette und Oele, als auch gegen andere Säuren die Rolle einer Basis spielt und jene nur als salzartige Verbindungen zu betrachten sind. Das Elain, Stearin und Margarin wird daher in der Reihe der Salze beschrieben werden, während das Delsüß, jetzt gewöhnlicher Glycerin genannt, sowie auch das ihm analoge Aethyl oder Cetylorydhydrat, ein Produkt der Versuchung des Wallrathes wegen der Analogie ihrer Verbindungen mit dem Alkohol oder Aether diesem angereihet und hier nur die nach ihrer wahren Natur noch nicht vollkommen ermittelten krystallisirbaren Fette des Wallrathes, der Galle, der Ambra und des Vibergeills, obgleich sie sämmtlich animalischer Abstammung sind, beschrieben werden sollen.

Cetinum; Cetin, Wallrathfett.

Allgemeines. Der Wallrath besteht nach Chevreul hauptsächlich aus einem festen krystallisirbaren Fett mit einer geringen Menge flüssigem Oel und man erhält ersteres rein, wenn der Wallrath mit siedendem Alkohol von 0,816 spec. Gewicht ausgezogen und die beim Erkalten der hellen Lösung sich abscheidende krystallinische Substanz so oft aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird, bis die nach dem Erkalten über den

Krystallen befindliche Flüssigkeit nach dem Verdampfen einer Probe keine ölige Substanz hinterläßt. Das Cetin krystallisirt aus der heiß gesättigten Lösung in Alkohol in feinen, weißen, perlmutterglänzenden Blättchen, ist ohne Geruch und Geschmack und schmilzt bei + 49° C. zu einem farblosen Del, welches beim Erkalten zu einer fast harten, weniger fett als der Wallrath anzufühlenden, strahlig krystallinischen Masse erstarrt; es löst sich in 40 Theilen kochendem Alkohol von 0,821 spec. Gewicht, leichter in stärkerem heißem Alkohol und Aether, welche Lösungen beim Erkalten theilweise oder gänzlich erstarren, und in Holzgeist, ätherischen und fetten Oelen. Bei + 360° C. verflüchtigt sich das Cetin ohne Zersetzung vollständig, bei der trockenen Destillation in höherer Temperatur nur theilweise und unter Bildung brennbarer Gase und von Clain- und Margarinsäure, welche mit einem in Weingeist und Kali nicht löslichen Oele, einer braunen Substanz und unzersehtem Cetin vermengt 90% einer bei + 23,5° C. schmelzenden Masse ausmacht, die aber nach Buffy und Lecanu kein Aethyl enthält; durch ätzende Alkalien zerfällt das Cetin, besonders leicht bei Gegenwart von margarinsäurem Alkali in Aethyl und Margarinsäure und Clainsäure, weshalb Dumas nach der Chevreul'schen Elementaranalyse des Cetins annimmt, daß es eine Verbindung von 2 Aequiv. Margarinsäure und 1 Aequiv. Clainsäure mit 3 Aequiv. Cetyloryd (Aethyl) sei, Liebig aber dagegen bemerkt, daß es dann den übrigen salzartigen Verbindungen der beiden Säuren analog 4 Aequiv. Cetyloryd enthalten müßte.

Von dem Cetin unterscheiden sich durch ihr abweichendes Verhalten gegen ätzende Alkalien insbesondere die drei nachstehenden Fettarten.

Cholstearinum, Cholestearinum, Cholsterinum, Cholstearin, Cholestearin, Cholsterin, Gallenfett, Gallensteinfett.

Allgemeines. Dieses Fett wurde zuerst von Leop. Gmelin in der Galle nachgewiesen, aus welcher es sich unter gewissen abnormen, krankhaften Zuständen der Gallenblase häufig in feinartigen Concretionen, den sog. Gallensteinen, absetzt; es findet sich auch im Blut und im Gehirn (vergl. jedoch den Anhang), im Eigelb und im Moschus und ist auch ein Bestandtheil des rohen Knochenöles oder Thiertheeres. Man stellt es gewöhnlich aus den Gallensteinen und auf die Weise dar, daß man diese nach dem Auskochen mit Wasser und Pulverisiren der wieder erstarrten Masse mit kochendem Alkohol behandelt und die beim Erkalten der klaren Flüssigkeit sich auscheidenden Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit verdünnter Kalilauge von den beigemischten fetten Säuren befreit. Aus dem getrockneten Blutsrum und dem Eigelb der Hühnereier läßt sich das Cholsterin durch Aether ausziehen. — Das Cholsterin krystallisirt in großen, weißen, perlmutterglänzenden Blättern, ist leichter als Wasser, schmilzt bei + 137° C. zu einer farblosen, öartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer blätterig krystallinischen, leicht pulverisirbaren und beim Reiben stark elektrisch werdenden Masse erstarrt, ist geruch- und geschmacklos und löst sich wenig in kaltem Alkohol, aber in 9 Th. siedendem Weingeist von 0,84 und in 5,54 Th. von 0,816 spec. Gewicht und nimmt beim Erkalten der geistigen Lösung 5,1 bis 5,2% Alkohol auf, welchen die glänzenden Krystalle ohne Verlust des Glanzes leicht wieder entlassen; es löst sich auch in Aether und Holzgeist, aber schwierig in Terpenhöl. Das Cholsterin ist bei abgeschlossener Luft ohne Zersetzung flüchtig, bei rascher Erhitzung wird aber der zu-

rückbleibende Theil verändert, seine Dämpfe sind entzündlich und brennen mit ruhender Flamme; mit den Alkalien geht es auf keinerlei Weise eine Verbindung ein, aber nach Wagner löst sich 1 Theil Cholesterin in 4 Theilen in Wasser gelöster Seife; durch erwärmte Schwefelsäure wird es zerlegt und durch Kochen mit mäßig concentrirter Salpetersäure in die von Pelletier und Caventou entdeckte Cholesterinsäure, Cholestearinsäure oder Gallenfettsäure, Acidum cholstericum s. cholestearicum, verwandelt, welche im gereinigten Zustand schwach gelblich gefärbte Nadeln darstellt, leichter als Wasser ist, bei + 58° schmilzt, geruch- und geschmacklos ist, sauer reagirt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen löst, mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen basischen Dryden aber schwer- oder unlösliche Verbindungen bildet und in der Hitze zerlegt wird. Das Cholesterin ist von Chevreul, Couerbe und Marchand, die Cholesterinsäure von Pelletier und Caventou elementarisch zerlegt worden; die ersteren erhielten ziemlich gleichstimmende Resultate, nach denen sich zwei nur wenig verschiedene Formeln, nämlich $C_{39}H_{33}O$ oder $C_{36}H_{32}O$, berechnen lassen, von denen man aber noch nicht bestimmen kann, welches die richtige sei; die Cholesterinsäure besteht aus 51,95 C., 7,14 H., 8,51 N. und 32,40 O.

Ambracinum, Ambräin, Ambrafett.

Allgemeines. Diese Substanz ist von Bucholz entdeckt, von Lagrange als Fettwachs erklärt und von Pelletier und Caventou untersucht worden, macht den Hauptbestandtheil der grauen Ambra aus und wird aus dieser ganz wie das Cholesterin aus den Gallensteinen dargestellt. Das Ambräin krystallisirt aus seiner geistigen Lösung beim Verdunsten derselben in zarten, weißen, perlmutterglänzenden Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 37,5° C., ist gleich löslich in kaltem und heißem Weingeist, auch in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, wird bei der trockenen Destillation theilweise zerlegt, ist durch Alkalien nicht verseifbar und wird durch Erhitzen mit mäßig concentrirter Salpetersäure in die von Pelletier und Caventou entdeckte Ambräinsäure oder Ambrafettsäure, Acidum ambracicum, verwandelt, welche im reinen Zustand kleine gelbliche Tafeln bildet, bei + 100° schmilzt, schwach riechend, aber geschmacklos ist, sauer reagirt, sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst und mit den Alkalien leicht, mit den übrigen basischen Dryden aber schwer- oder unlösliche, gelb gefärbte Verbindungen bildet. Das Ambräin, wie die daraus gebildete Ambräinsäure ist bis jetzt nur von Pelletier und Caventou elementarisch zerlegt und ersteres aus 83,37 C., 13,62 H. und 3,31 O., letztere aus 54,93 C., 7,01 H., 4,71 N. und 33,75 O. zusammengesetzt gefunden worden.

Castorium, Castorin.

Allgemeines. Ist von Brandes entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß er die gesättigte Tinktur von 1 Theil Vibergeil mit 6 Theilen Alkohol der Abkühlung überließ, das sich hierbei abscheidende gewöhnliche Fett entfernte und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überließ, wobei das Castorin auskrystallisirte und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Weingeist gereinigt wurde; es krystallisirt in feinen, vierseitigen, durchsichtigen Nadeln, schmilzt in kochendem Wasser und erstarrt beim Erkalten zu einer festen, durchsichtigen, harten und pulverisirbaren Masse, hat einen schwachen Geruch und Geschmack nach Vibergeil, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Alkohol, in Aether und erhitzten ätherischen Oelen und ohne Veränderung in erhitzter

verdünnter Schwefelsäure, concentrirter Essigsäure und ägenden Alkalien, scheint mit den Dämpfen des kochenden Wassers flüchtig zu sein und durch Salpetersäure in eine der Cholsterinsäure oder Ambränsäure ähnliche Säure verwandelt zu werden.

Anhang.

Das Gehirn ist früher von L. Gmelin untersucht und in demselben außer Cholsterin ein anderes Fett, das Cerebrin und eine mehr wachsartige Substanz, das Gehirnwachs aufgefunden worden; Couerbe wollte jedoch neben dem Cholsterin in dem Gehirn noch vier andere Fettarten gefunden haben, während die neueren Untersuchungen Fremy's und R. D. Thomson's wieder nur auf drei eigenthümliche Substanzen des Gehirns, welche sich aber auch in dem Rückenmark vorfinden, hinweisen, die Cerebrinsäure, Oleophosphorsäure und Cerebrolein benannt worden sind.

Die Cerebrinsäure erhält man nach Fremy auf die Weise, daß man das Gehirn mit Aether extrahirt, den Auszug abdestillirt und den klebrigen Rückstand in der Kälte mit Aether vertheilt, wobei eine weiße, aus Cerebrinsäure, Oleophosphorsäure, Natron und phosphorsaurem Kalk bestehende Substanz ungelöst bleibt, welche in schwach mit Schwefelsäure versetztem siedendem Alkohol aufgenommen wird; die beim Erkalten des Filtrates sich abscheidende Cerebrinsäure wird durch Waschen mit kaltem Aether von anhängender Oleophosphorsäure befreit. Nach Thomson wird das möglichst von Membranen getrennte, klein zerschnittene Gehirn mit der 20fachen Gewichtsmenge schwacher Aetzkalilauge bei gelinder Wärme so lange digerirt, bis ein homogener Brei entstanden ist, welcher sich in der Ruhe in einen weißen, äußerst feinen Niederschlag und eine klare alkalische Flüssigkeit trennt, die abgegossen und der Niederschlag mit Wasser übergossen wird; nach dem Absetzen wird dieses abgegossen und der Niederschlag mit Weinsäure bis zum Sieden erhitzt, der auf die Oberfläche sich begebende weiße Niederschlag abgenommen, mit kochendem Wasser ausgewaschen und auf einem porösen Ziegelstein ausgebreitet getrocknet, dann aber zur Entfernung des Cholsterins mit Aether gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Cerebrinsäure ist körnig, krystallinisch, weiß, quillt in siedendem Wasser nach Art des Stärkekülers auf, ohne sich merklich zu lösen, löst sich aber leicht in siedendem Alkohol und bildet mit den Basen eigenthümliche Verbindungen, die sich durch ihre schwere Löslichkeit in Wasser und Weingeist auszeichnen, denn schon beim Kochen dieser Säure mit verdünnter Kalilauge bildet sich eine unlösliche Verbindung und beim Vermischen der heißen weingeistigen Lösung der Cerebrinsäure mit einer weingeistigen Aetzkalilösung entsteht ein beinahe unlöslicher Niederschlag; mit Kalk, Baryt und Strontia verbindet sich die Cerebrinsäure ebenfalls direkt und diese verliert dadurch ihre Fähigkeit, in Wasser aufzuquellen. Die Cerebrinsäure schmilzt erst sehr nahe bei ihrem Zerlegungspunkt und verbrennt, unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen, sauer reagirenden Kohle, mit einem ganz eigenthümlichen Geruch; nach den ziemlich gleichstimmenden elementarischen Untersuchungen von Fremy und Thomson enthält die Cerebrinsäure außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff und Phosphor; sie besteht nämlich nach

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Phosphor.	Sauerstoff.
Fremy aus	66,7	10,6	2,3	0,9	19,5
Thomson „	67,04	10,85	2,24	0,46	19,41.

Die Oleophosphorsäure ist in absolut reinem Zustande noch unbekannt; man erhält sie mit Cholesterin, Cerebrolein und einer Spur von Cerebrinsäure vermischt nach Fremy auf die Weise, daß man die ätherische Flüssigkeit, aus welcher sich die Cerebrinsäure (s. oben) abgesetzt hat, zur Trockne verdunstet, den Rückstand durch Behandeln mit einer verdünnten Säure von dem anhängenden Natron befreit und ihn dann mit siedendem Alkohol auszieht; die Oleophosphorsäure scheidet sich beim Erfalten der geistigen Lösung als eine gelbe, ölarartige, klebrige Substanz aus; sie löst sich nicht in Wasser, quillt aber in siedendem Wasser etwas schleimartig auf und löst sich in heißem Alkohol und in Aether; beim längeren Sieden mit Wasser oder Alkohol zerfällt sie in Phosphorsäure und Cerebrolein (s. unten); mit den Alkalien bildet sie seifenartige Verbindungen und bei Behandlung mit überschüssigem Alkali wird sie in phosphorsaures und cerebroleinsaures Alkali und Glycerin verwandelt; an der Luft verbrennt hinterläßt sie eine stark sauer reagirende Kohle.

Das Cerebrolein, wie es sich beim längeren Kochen der Oleophosphorsäure mit Wasser bildet, wird durch Lösen in kaltem Alkohol, welcher die Cerebrinsäure und das Cholesterin ungelöst läßt, gereinigt und bleibt nach dem Verdampfen des Alkohols als eine fett anzufühlende, gelbe Flüssigkeit zurück, welche beim Verseifen in eine weiche Seife und Glycerin verwandelt wird, an der Luft mit weißer leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennt und nach Fremy ganz wie das Elain aus Menschenfett zusammengesetzt ist, nämlich aus 79,5 Kohlenstoff, 11,9 Wasserstoff und 8,6 Sauerstoff besteht.

Nach Thomson findet sich in dem Gehirn neben Cholesterin und den angeführten Substanzen noch eine andere Materie, welche in schönen, oft $\frac{1}{2}$ Zoll langen, platten Prismen krystallisirt und in seiner Zusammensetzung wesentlich von dem Cholesterin abweicht.

4) Wachs.

Allgemeines. Bereits Bd. 1, S. 779 ist angeführt, daß die Bienen das Wachs durch einen eigenthümlichen Verdauungsproceß aus dem Blütenstaub produciren; in neuester Zeit haben Dumas und Milne Edwards Beobachtungen über die Wachserzeugung der Bienen angestellt, indem sie dieselben nur mit Honig fütterten; da jedoch die Menge des erzeugten Wachses zu gering ist und füglich auf einen Wachsgehalt des verbrauchten Honigs zurückgeführt werden kann, denn 2005 Bienen consumirten innerhalb 40 Tagen nahe 835 Gramme Honig und producirten nur 11,45 Gramme (also 1,37%) Wachs, so geben diese Beobachtungen nur wenig Licht über die Wachserzeugung.

Nach den Untersuchungen John's besteht jedes Wachs, abgesehen von etwa beigemengten Harzen und anderen Stoffen, aus Cerin und Myricin und ersteres soll nach demselben Chemiker und nach Boissenot durch Behandlung mit Alkalien in Margarinsäure und eine andere Substanz, das Cerain zerfallen, daher nach der älteren Ansicht über die Bildung der Fettsäuren das Cerin eine Verbindung von Cerain und einem anderen Stoff sei, welcher durch Drydation in Margarinsäure verwandelt werde, nach der neueren Ansicht aber dasselbe ein fertig gebildetes margarinsaures Cerain sei, welches durch die Einwirkung der Alkalien zerlegt werde; das reine Myricin aber wird durch Alkalien nicht verseift. Auch Chevreul beobachtete die Bildung von Elainsäure und Margarinsäure

bei der Einwirkung der Alkalien auf Wachs neben der Abscheidung einer nicht verseifbaren, bei $+ 74,75^{\circ}$ C. schmelzenden Substanz.

Hefß und van der Bliet hingegen suchten darzutun, daß das Wachs keineswegs aus zwei verschiedenen Substanzen, sondern wesentlich aus einer Substanz bestehe, die je nach den Umständen mehr oder weniger von einem Oxydationsprodukt derselben enthalte, welches sich auch durch die Einwirkung von Salpetersäure erzeuge; Boudet und Boissenot jedoch, so wie Ettling und in der neuesten Zeit auch Lewy wiesen nach, daß die Angabe John's richtig sei, das Myricin und Cerin aber nicht immer in denselben Verhältnissen das Wachs bilden. Schon Ettling fand, daß das Myricin und Cerain gleiche Zusammensetzung hätten, während das Cerin ärmer an Kohlenstoff und reicher an Sauerstoff sei, und Lewy zeigte, daß sowohl das Cerin und Myricin, als auch das Wachs im Ganzen gleichartig zusammengesetzt seien; er fand nämlich im Mittel in 100 Theilen

Wachs	80,3	Kohlenstoff,	13,4	Wasserstoff	und	6,3	Sauerstoff,
Cerin	80,4	"	13,4	"	"	6,2	"
Myricin	80,2	"	13,3	"	"	6,5	"

aus welchen Resultaten sich die Formel $C_{17}H_{17}O$ oder $C_{68}H_{68}O_4$ feststellen läßt.

Man trennt die beiden Bestandtheile des Wachses auf die Weise, daß man reines gebleichtes Wachs mit kochendem Alkohol behandelt, wobei sich der größte Theil desselben zu einer beim Erkalten gallertartig erstarrenden Flüssigkeit, welche das Cerin enthält, löst, und ein geringer Theil ungelöst bleibt, welcher das Myricin darstellt; dieses letztere schmilzt bei $+ 65^{\circ}$ C., löst sich in 200 Theilen kochendem Alkohol und in 99 Theilen kaltem Aether, scheidet sich aus der heißen geistigen Lösung beim Erkalten in einzelnen Flocken ab, geht bei der trockenen Destillation zum größten Theil unzersezt über und wird durch kochende Aetzlauge weder verseift, noch sonst verändert, indem es denselben Schmelzpunkt und Löslichkeit beibehält. Die gallertartig erstarrte Lösung des Cerins besteht aus feinen Nadeln; nach Abscheidung des Alkohols schmilzt das Cerin bei $+ 62^{\circ}$ C., löst sich in 16 Theilen kochendem Alkohol und giebt mit Aetzalkalilauge gekocht einen trüben Seifenleim, welcher beim Eindampfen zur Trockene und Behandeln des Rückstandes mit kaltem Alkohol eine alkalfreie, wachsartige Substanz, das Cerain, hinterläßt, das nach Boissenot bei $+ 70^{\circ}$, nach Ettling aber noch nicht in der Temperatur siedender Kalilauge flüssig wird und aus seiner heißen geistigen Lösung in Flocken krystallirt. Nach Lewy wird das Cerin durch Behandlung mit Kalifalk unter Wasserstoffgasentwicklung in Stearinsäure, und nach Hefß das Cerain durch Behandlung mit Salpetersäure in eine eigenthümliche Säure, die Cerainsäure, verwandelt, welche sich auch neben Dralsäure bei der Behandlung der Weizenstärke mit Salpetersäure bildet, in Alkohol und Aether löslich ist, mit den Alkalien seifenartige Verbindungen bildet, die durch Säuren zersezt werden, und nach einer Analyse aus 73,37 Kohlenstoff, 12,14 Wasserstoff und 14,49 Sauerstoff besteht.

Wird das Wachs bei nach und nach verstärktem Feuer der trockenen Destillation unterworfen, so geht anfangs eine feste, harte, weiße Masse, die sog. Wachsbutte, später aber ein flüssiges mit Krystallblättchen vermengtes Del über. Dieses Zersezungprodukt des Wachses war früher unter dem Namen Wachsöl, Wachsbutte, Oleum s. Butyrum Cerao, officinell und wurde nach der Pharm. wirt. auf die Weise bereitet, daß

man eine Glasretorte zur Hälfte mit klein zerstückeltem Wachs und dann ganz mit trockenem Sand anfüllte, dann das Ganze bei nach und nach verstärktem Feuer der trockenen Destillation unterwarf und das dickflüssige, ölige Destillat durch Rectification reinigte. Ein anderes Verfahren war von der älteren preussischen Pharmacopoe vorgeschrieben; man sollte nämlich ein Gemenge von 1 Pfund geschabtem Wachs und eben so viel gepulvertem (nicht gelsächtem) Aetzalkali im Sandbad der trockenen Destillation unterwerfen und das übergegangene butterartige Del über $\frac{1}{2}$ Pfund gebranntem Kalk rectificiren. Das so erhaltene Wachsöl ist im frischen Zustand fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringendem, brenzlich ätherischem Geruche und Geschmack und verändert sich nur langsam an der Luft, indem es gelb und dick wird. — Ettling fand als Bestandtheile der Wachsbutter Paraffin und eine fette Substanz, welche bei der Behandlung mit Alkali eine Seife bildet die bei der Zersetzung mit Salzsäure eine fette Säure entläßt, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol warzenförmige, weiße, fettig anzufühlende, wenig glänzende, bei 54° schmelzende Krystalle darstellt. Wird hingegen die Wachsbutter zu wiederholten Malen für sich der Rectification unterworfen, so verliert sie immer mehr ihre feste Beschaffenheit und man erhält ein gelbliches, dünnflüssiges Del, welches durch Rectification über Kalihydrat farblos wird, von 0,7502 spec. Gewicht ist, bei $+137^{\circ}$ C. siedet, auf Papier keinen Fettfleck hinterläßt, durchaus nicht brenzlich, aber gewürzhast riecht und anfangs milde, dann brennend schmeckt, durch concentrirte Schwefelsäure carminroth und in der Wärme schwarz gefärbt wird, mit Salzsäure eine Verbindung einzugehen scheint und ganz wie das ölbildende Gas zusammengesetzt ist.

Anhang.

Auch in dem Pflanzenreich kommen mehrere wachsähnliche Substanzen vor, von denen jedoch noch mehrere, wie die des Gummilades, der Wachholderbeeren, des Korfes, der Kohlblätter, des chinesischen Talges (von *Croton sebiferum*) u. s. w. wenig untersucht sind. Die bekannteren und zum Theil merkantilisches Interesse habenden Wachsarten sind:

Brasilianisches Wachs, von einer unbekanntenen Pflanze abstammend, wurde von Brandes im Jahr 1811 zuerst beschrieben; es ist grünlich, leichter als Wasser, schmilzt bei $+99^{\circ}$ C. und löst sich in Alkohol und Aether; es ist von Dyperrmann elementarisch untersucht worden und kann, da es nach der Formel C_6H_6O zusammengesetzt ist, als ein mehr oxydirtes Bienenwachs betrachtet werden.

Japanisches Wachs oder Baumwachs, wird von *Rhus succedania* abgeleitet, in dessen Früchten es enthalten ist; stellt eine dem weißen Wachs sehr ähnliche Masse dar, indem es gelblich weiß, aber etwas brüchiger, weicher und fettiger als das weiße Wachs, auch durchscheinend ist, sich mit der Zeit mit einem weißlichen Hauch überzieht, von 0,97 spec. Gewicht ist, einen etwas ranzigen Geruch und Geschmack besitzt, beim Rauen sich zu einem körnigen Pulver zertheilt, bei 50° C. schmilzt und bei $+42^{\circ}$ wieder erstarrt, leicht und vollständig in Alkohol und Aether löslich ist und von Alkalien leicht und vollständig unter Bildung von Margarinsäure oder einer ähnlichen Säure verseift wird; das japanische Wachs ist ebenfalls von Dyperrmann elementarisch zerlegt und nach der Formel $C_{19}H_{19}O_3$ zusammengesetzt gefunden worden und kann ebenfalls als ein oxydirtes Bienenwachs betrachtet werden, dessen Stelle es nach gehöriger Reinigung zwar für die Pflaster- und Salbenbereitung,

aber nicht als Leuchtmaterial vertreten kann, indem es, wahrscheinlich seines großen Sauerstoffgehaltes wegen, noch schlechter als Talg brennt.

Myrtenwachs, Wachs des nordamerikanischen Wachsbauemes, stammt von *Myrica corifera*, aus dessen reifen Früchten es durch Kochen mit Wasser erhalten wird; es ist grünlich, wird aber durch Schmelzen mit Wasser und Aussetzen ans Sonnenlicht weiß, ist in der Kälte brüchig und pulverisirbar, etwas schwerer oder eben so schwer wie Wasser und schmilzt bei $+ 43^{\circ}$ C.; nach John besteht es aus 87 Theilen Cerin und 13 Theilen Myricin, nach Chevreul aber aus Talg und grünem Harz, indem es bei der Verseifung in Stearinsäure, Margarinsäure und Stearinsäure und Glycerin zerfällt; ein ähnliches Wachs liefert *Myrica cordifolia*.

Kuhbaumwachs, Galactin, nach Thomson und Solly in der Milch des Kuhbaums (*Galactodendron utile*) enthalten, aus der es durch Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol oder Aether gewonnen werden kann; es ist blasig gelb, undurchsichtig, perlglänzend, bei gewöhnlicher Temperatur zähe und fadenziehend, bei 0° spröde, bei $+ 58^{\circ}$ C. schmelzbar, in größerer Hitze zum Theil unzersezt flüchtig und geschmacklos, klebt zwischen den Zähnen, löst sich in Alkohol und Aether, wird von Schwefelsäure unverändert gelöst, von Salpetersäure in eine gelbe Masse verwandelt und von kochender Kalilauge zwar gelöst, aber nicht verseift, und ist brennbar. Marchand konnte in der Kuhbaummilch gar kein Wachs auffinden, sondern zwei Harze, welche eine dem Campheröl ähnliche oder gleiche Zusammensetzung haben, und einen caoutchoucähnlichen Stoff.

Palmwachs; scheidet sich aus der Rinde von *Ceroxylon andicola* ab, ist gelb oder grünlich, spröde, pulverisirbar, etwas über 100° schmelzbar und löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Alkohol und in Aether; die heiß bereitete geistige Lösung des durch kalten Alkohol von einem eigenthümlichen gelben Harz befreieten Palmwachses erstarrt beim Erkalten gallertartig und scheidet in der Ruhe nach Bonastre eine krystallinische Substanz ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heißem Alkohol weiße, büschelförmig vereinigte Nadeln darstellt, bei $+ 100^{\circ}$ schmilzt und überhaupt dem Bienenwachs sehr ähnlich und nach Boussingault der Formel $C_{20}H_{21}O$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Cerasin, Zuckerrohrwachs; der weiße oder graugrüne Ueberzug der Zuckerrohrarten giebt nach Ayequin durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, welche weder Papier bestechen, noch zwischen den Fingern weich werden, leicht zerreibbar und luftbeständig sind, bei $+ 82^{\circ}$ C. schmelzen, von 0,961 spec. Gewicht und geruchlos sind, fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und heißem Aether, aber leicht löslich in heißem Alkohol sind und beim Erkalten dieser Lösung eine Dodelsdol-ähnliche Masse bilden; durch kochende Alkalien tritt keine Veränderung ein; nach der von Dumas ermittelten Elementarzusammensetzung läßt sich das Cerasin als ein Hydrat des ölbildenden Gases betrachten, indem es nach der Formel $C_{24}H_{25}O$ zusammengesetzt ist.

5) Aetherische Oele.

Als Ergänzung des Abschnittes „ätherische Oele“ im ersten Bande Seite 709 bis 741.

a) Sauerstofffreie ätherische Oele.

Oleum Aurantiorum corticum, s. Bd. 1. S. 716.

Das Pomeranzenschalenöl ist wie das Citronenöl zusammengesetzt und giebt mit Chlorwasserstoffgas demselben vollkommen analoge Produkte; es siedet bei $+ 180^{\circ}$ C.

Oleum Aurantiorum florum, s. Bd. 1. S. 716.

Das Pomeranztblüthenöl besteht nach Soubeiran aus einem im Wasser sehr löslichen und am angenehmsten riechenden, von Schwefelsäure geröthet werdenden, und einem zweiten, in Wasser kaum löslichen Del, woraus fast ganz allein das gewöhnliche Del besteht. Dieses letztere scheidet nach Henry und Plisson beim Lösen in möglichst wenigem Alkohol von 90% ein Stearopten, das Pomeranztblüthenstearopten oder den Pomeranztblüthencampher ab, welcher bei $+ 50^{\circ}$ schmilzt, gar nicht in Wasser, nur wenig in kochendem absolutem Alkohol, aber leicht in Aether löslich und wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff ist, da Henry und Plisson nur 1,15% Sauerstoff auffanden; das Del wird nach J. W. Döbereiner durch Berührung mit Platinmoth und atmosphärischer Luft in eine Säure verwandelt.

Oleum Aurantiorum sinensium, Apfelsinenöl.

Dieses aus der Fruchtschale von *Citrus sinensis* gewonnene Del ist gelblich, dünnflüssig, leichter als Wasser, von höchst angenehmem Apfelsinengeruch und nach Bötkel ganz wie das Citronenöl zusammengesetzt.

Oleum Balsami Copaivae, Copaiybalsamöl.

Dieses Del wird entweder durch Destillation des Copaiybalsams mit Wasser, wobei aber dieses, um alles Del zu gewinnen, 6—8mal mit dem Rückstand cohobirt werden muß, gewonnen, oder, nach Ader, auf die Weise, daß man den Balsam mit seinem gleichen Gewicht Alkohol von 0,836 spec. Gewicht stark schüttelt, dann mit Kalilauge mischt und stehen läßt, wobei es sich abscheidet, oder endlich nach Durand auf die Weise, daß man den Balsam für sich der Destillation unterwirft, wo jedoch das Del erst bei einer Temperatur von $+ 260$ bis 275° C. überdestillirt. Es ist wasserklar, frisch bereitet von 0,91 spec. Gewicht, welches aber durch den Einfluß der Luft nach und nach auf 0,96 steigt, hat den eigentümlichen Geruch des Balsams, löst sich in 4 Theilen 90procentigem Alkohol und wirkt nach Gerber nicht oxydirend auf das Kalium. Die chemischen Verhältnisse des Copaiybalsamöles sind am genauesten von Blanchet erforscht worden; dieser fand, daß das mit Wasser rectificirte Del nach der Entwässerung durch Chlorcalcium und Rectification für sich ein spec. Gewicht von 0,878 hat, bei $+ 245^{\circ}$ C. siedet und sich in 25 bis 30 Theilen Alkohol von 0,85 spec. Gewicht, in $2\frac{1}{2}$ Theilen absolutem Alkohol und in jedem Verhältniß in weingeistfreiem Aether löst; es löst mit braunrother Färbung und ohne Verpuffung Jod, verhält sich gegen Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure wie das Terpenthinöl, verpufft mit rauchender Salpetersäure unter Bildung eines krystallinischen, anfangs

gelben, dann blauen, zuletzt grünen Körpers und giebt mit salzsaurem Gas eine wie der künstliche Citronencampbor zusammengesetzte feste Verbindung, deren Radical jedoch nicht wie das der erwähnten Citronenöl-Verbindung isolirt werden kann; diese Verbindung, welche salzsaures Copaiuvyl genannt worden ist, giebt bei der Destillation mit Schwefelblei ein knoblauchähnlich riechendes öliges Destillat. Soubeiran und Capitaine beobachteten auch die Bildung eines flüssigen salzsauren Copaiuvyls, konnten jedoch dasselbe nicht isolirt darstellen, jedenfalls ist es aber wie die flüssige salzsaure Verbindung des Citronenöles zusammengesetzt.

Das Copaiuvbalsamöl wird in der neueren Zeit, gewöhnlich mit Wasser geschüttelt oder mit Schleim und aromatischen Tinkturen versetzt, statt des Copaiuvbalsams medicinisch angewendet; da es sich aber in der angegebenen Form schlecht nehmen läßt, so schlägt Jakob Bell die Pillenform vor, indem man aus 120 Tropfen Copaiuvbalsamöl, 20 Gran Seife und 2 Drachmen gebrannter Magnesia 24 Pillen verfertigen soll; die Arbeit muß rasch und ohne vieles Reiben ausgeführt werden, indem beim längeren Stehen die Masse zu Pulver zerfällt, beim längeren Reiben hingegen flüssig wird und alle Consistenz verliert.

Oleum Cedrae virginicae; Virginisches Cedernholzöl.

Das rohe Del des virginischen Cedernholzes ist nach Walter eine röthlich weiße, krystallinische Masse, welche bei + 100 bis 150° C. zu kochen beginnt, aber in dieser Temperatur nur Wasser und ein wenig Del entwickelt; das von Wasser befreite Del erstarrt bei + 27° C., wobei die Temperatur auf 32° C. steigt, kocht dann erst bei + 275° C., später nach und nach steigend bei + 300° C. und giebt ein Destillat, welches aus einem flüssigen und festen Oele besteht. Durch Pressen zwischen Leinwand werden beide Oele getrennt und das flüssige durch mehrmalige Rectificationen, wobei immer nur die ersten Theile gesammelt werden, gereinigt; es siedet dann bei + 264 bis 268° C., hat einen angenehmen Geruch und ein spec. Gewicht von 0,98 und ist der Formel $C_{32}H_{24}$ entsprechend zusammengesetzt. Das feste Cedernöl, das Cedernölstearopten, wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und stellt nach dem Schmelzen eine rein weiße, sehr glänzende, krystallinische Masse dar, welche bei 74° C. schmilzt und bei + 282° C. kocht, einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und einen weniger starken Geschmack besitzt, sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, aus den gesättigten, heißen, geistigen Auflösungen beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, in Dampfform ein spec. Gewicht von 8,4 (nach der Rechnung 8,1) hat und der Formel $C_{32}H_{26}O_2$ entsprechend zusammengesetzt ist. Wird es in einer Retorte geschmolzen und in kleinen Mengen mit wasserfreier Phosphorsäure in Berührung gebracht, so bildet sich unter Schwarzwerden der Phosphorsäure eine dickflüssige Masse, aus welcher sich eine gelbe Flüssigkeit ausscheidet, die nach der Trennung durch Destillation und noch ein- oder zweimalige Behandlung mit Phosphorsäure ein schwach gelbliches, bei + 248° C. siedendes, aromatisch riechendes und anfangs gar nicht, später scharf und pfefferartig schmeckendes Del giebt, welches in flüssiger Form von 0,984, in Dampfform von 7,9 (nach der Rechnung 7,4) spec. Gewicht und der Formel $C_{32}H_{24}$ entsprechend, also wie das flüssige Cedernöl zusammengesetzt ist. Gegen Schwefelsäure verhält sich das Cedernstearopten ganz dem Pfeffermünzstearopten analog, indem sich die Säure gelb färbt und auf der Oberfläche eine gelbliche

Flüssigkeit abscheidet; auch Phosphorchlorid bewirkt dem Pfeffermünzstearopten ähnliche Veränderungen und es scheidet sich ein schwierig zu reinigendes aromatisches Produkt ab. — Diese im Jahr 1840 angestellten Untersuchungen sind im Jahr 1843 von Walter einer Revision unterworfen worden, wobei sich herausgestellt hat, daß die wahre Zusammensetzung des flüssigen Cedernöles und des durch Einwirkung von Phosphorsäure auf das Stearopten entstehende Del, welches Cedren benannt worden, der Formel $C_{32}H_{26}$ entsprechend und die des Stearoptens der Formel $C_{32}H_{28}O_2$ entsprechend, letzteres also ein Hydrat des ersteren ist; das flüssige Cedernöl verwandelte Walter durch mehrmalige Behandlung und Destillation mit Kalium in ein ganz farbloses Del, welches dieselben Eigenschaften und denselben Kochpunkt wie das künstliche Cedren hatte.

Oleum Citri, s. Bd. 1. S. 723.

Die Dichtigkeit des Citronenöldampfes ist nach Soubeiran und Capitaine = 4,87 bis 4,81. Das Citronenöl selbst verhält sich dem Terpenthinöl sehr analog und bildet mit Chlorwasserstoffgas in Berührung gebracht eine feste und eine flüssige Verbindung, die sich von denen des Terpenthinöles nur dadurch unterscheiden, daß sie auf die unveränderten Verhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff die doppelte Menge Chlorwasserstoff enthalten. Man erhält beide Verbindungen des Citronenöles mit Chlorwasserstoff ganz auf dieselbe Weise, wie die des Terpenthinöles; die feste Verbindung, das salzsaure Citronyl oder Citren oder der künstliche Citronenöleamphor stellt, nach gehöriger Reinigung und Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol, vierseitige Prismen dar, ist luftbeständig, schwerer als Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Grade flüchtig und bei $+41^{\circ}C$. schmelzbar, nimmt beim Erkalten eine glänzend krystallinische Textur an, kocht bei $+160^{\circ}$ und destillirt unverändert über, während es bei lang andauernder Erhitzung bei $+60^{\circ}$ zum Theil unter Bildung eines sauren Oeles zerlegt wird; es ist schwer brennbar, riecht schwach nach Thymian, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird von Schwefelsäure unter Salzsäure-Entwicklung gelöst; aus dieser Lösung scheidet Wasser unter anfänglicher milchiger Trübung ein verändertes grügelbes Del ab; durch Destillation über Natrium oder beim Leiten des dampfförmigen salzsauren Citronyles über erhitzten Natrium wird es zerlegt und ein Del erhalten, welches ganz die Eigenschaften und Zusammensetzung des natürlichen Citronenöles hat. Die flüssige Verbindung des Citronenöles mit Chlorwasserstoff, das salzsaure Citryl, ist gelb, raucht an der Luft, riecht nach der Verdampfung der überschüssigen Salzsäure stark nach Thymian und enthält gewöhnlich von der festen Verbindung beigemischt, die sie bei $+25$ bis $30^{\circ}C$. gänzlich auflöst, ist jedoch noch nicht näher untersucht worden.

Bei nicht gehörigem Abschluß der atmosphärischen Luft bildet sich nach längerem Aufbewahren des Citronenöles ein Citronenölstearopten, welches aber zum größten Theil oder gänzlich aufgelöst bleibt; man scheidet dasselbe dadurch ab, daß man das Del mit ein wenig Wasser kocht, wobei dieses durch ebenfalls gebildete Essigsäure sauer wird und das Stearopten löst, welches sich beim Erkalten der vom Del geschiedenen wässerigen Flüssigkeit zum Theil und nach dem Sättigen der Essigsäure mit Alkali und Abkühlen der Flüssigkeit bis auf 0° gänzlich abscheidet. Oder man löst das Citronenöl in Alkohol, scheidet das Del aus der Lösung durch Wasser ab und verdunstet die reine wässerige Flüssigkeit

bei 36 bis 40°, wobei das Stearopten in ungefärbten, durchsichtigen, glänzenden Nadeln krystallisirt; es ist neutral, schmilzt bei + 43 bis 45° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, ist unverändert sublimirbar, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether, Essigsäure und Salzsäure; die wässerige Lösung gesteht beim Erkalten zu einer Masse und die salzsaure trübt sich beim Erhitzen, wird aber beim Abkühlen wieder helle; in Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und unter Entwicklung eines angenehmen Geruches und Wasser fällt aus dieser Lösung eine weiße, harzige, erst bei + 100° schmelzende Masse; kalte Salpetersäure wirkt nur lösend, erhitzte aber zerlegend auf das Citronenölstearopten, welches nach Mulders Untersuchung als eine Drydationsstufe des ölbildenden Gases, wahrscheinlicher aber, und ohne in ein Mißverhältniß zu den gefundenen Resultaten, als das Hydrat von oxydirtem Citronenöl betrachtet werden kann.

Auch das Bergamottöl wurde früher als ein sauerstofffreies Del betrachtet, Soubeiran und Capitaine thaten jedoch dar, daß es sauerstoffhaltig sei und daher in der folgenden Abtheilung beschrieben werden muß.

Oleum Cubebae, s. Bd. 1. S. 723.

Das Cubebenöl verbindet sich mit salzsaurem Gas zu einem krystallisirbaren Körper, welcher bei 131° schmilzt, geruch- und geschmacklos ist und sich leicht in kaltem Wasser löst. Das Del selbst setzt gewöhnlich bald ein krystallinisches Stearopten, das Cubebenstearopten ab, welches leichter als Wasser und bei 68° schmelzbar ist, bei + 150 bis 155° kocht und sich theilweise zerlegt, einen schwach campberartigen und kühlenden Geschmack hat, nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Oelen löslich ist, unter anfänglicher Schmelzung und nachheriger Verdickung Chlor aborbirt, von concentrirten Säuren zerlegt, und nur wenig von Aegkalilauge gelöst wird; es ist von Blanchet und Sell elementarisch zerlegt und nach der Formel $C_{16}H_{10}O$ zusammengesetzt gefunden worden.

Oleum Elemi, Elemiöl.

Wird durch Destillation des Elemiharzes mit Wasser erhalten; ein farbloses, angenehm dem Harz ähnlich riechendes und scharf schmeckendes Del, welches von 0,852 spec. Gewicht ist, bei + 166° C. siedet, mit ruhender Flamme brennt, nicht in Wasser, wenig in wässrigem Weingeist, in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol und Aether löslich ist, nicht auf Kalium wirkt, sich mit Jod bestig erhitzt, von Aegkali verharzt und durch salzsaures Gas braun wird, ohne künstlichen Campber zu bilden, mit Salpetersäure sich braungelb färbt und beim Erhitzen unter Bildung einer harzartigen Materie verpufft und von Schwefelsäure in der Kälte schön roth gefärbt, in der Wärme aber geschwärzt wird. Das Elemiöl ist nach der von Stenhouse angestellten Elementaranalyse wie das Terpenthinöl zusammengesetzt.

Oleum Juniperi, s. Bd. 1. S. 725.

Das flüchtigere Wachholderbeerenöl ist nach Blanchet und Sell wie das Terpenthinöl zusammengesetzt, womit auch die von Soubeiran und Capitaine bestimmte Dichtigkeit der Dämpfe beider Oele stimmt, aber es bildet mit salzsaurem Gas nur eine flüssige Verbindung, das salzsaure Juniperen, welches die Elemente von Kohlenstoff und Wasserstoff in einem anderen Verhältniß enthält, als die salzsaure Terpenthinölverbindung. Sowohl dieses flüchtigere Wachholderöl setzt beim Vermischen mit Salzwasser, als auch das wässerige Destillat der Wach-

holderbeeren beim Vermischen mit Kalilauge eine krystallinische Substanz ab; die durch Kalilauge sich ausscheidende bildet sich auch, wenn das Wachholderöl mit Wasser vermischt in verschlossenen Gefäßen einige Wochen stehen bleibt, wobei sie sich auf der Oberfläche des Oeles in Krystallen ausscheidet; sie ist ein Hydrat des Wachholderöles.

Oleum Juniperi empyreumaticum, brenzliches Wachholderholzöl, Kaddigöl, Kadeöl.

Wird durch trockene Destillation des harzigen Wachholderholzes und anderer Juniperusarten erhalten, ist dunkelbraun, etwas dickflüssig und ein Gemische von ätherischem und brenzlichem Oele, weshalb es einen wachholderähnlichen und zugleich brenzlichen Geruch hat; es wird äußerlich gegen Rheumatismus, Hautausschläge und vorzüglich gegen Schafraude benutzt.

Oleum Lauro-Terebinthinae, Lorbeerterpenthinöl.

Unter diesem Namen kommt seit mehreren Jahren von Demerara ein Del in den Handel, welches von einer Pinus-Art zu stammen scheint und Caoutchouc sehr gut löst; Stenhouse beschreibt es als ein durchsichtiges gelbliches Del von 0,864 spec. Gewicht, es riecht angenehmer als Terpenthinöl, siedet im entwässerten und rectificirten Zustande bei + 149 bis 150° C., welcher Punkt aber bald bis zu + 163° steigt; die Zusammensetzung der bei verschiedenen Graden siedenden Oele stimmte immer mit der des Terpenthinöles.

Oleum Pini, Tannenzapfenöl.

Bereits Bd. 1. S. 737 ist angegeben, daß aus den jungen Zweigen und anderen harzhaltigen Theilen verschiedener Zapfenbäume das unter obigem Namen bekannte Del gewonnen werde. Gottschalk hat in neuester Zeit aus den jungen, von Nadeln befreieten Zweigen der Pinus Abies durch Destillation mit Wasser ein dünnes, farbloses Del dargestellt, welches bei + 167° C. siedet, nach frischen Tannennadeln riecht, an der Luft schnell verharzt, bei der Destillation mit mäßig starker Kalilauge sich nicht verändert und bei der Destillation mit schmelzendem, krystallisirtem Kalihydrat den Geruch nach Terpenthinöl annimmt; das mehr entwässerte Del enthielt noch Sauerstoff, entwickelte aber mit Kalium nur wenig Wasserstoffgas unter Abscheidung einer kleinen Menge einer bräunlichen Substanz, roch dann angenehmer, an Citronenöl und Apfelsinenöl erinnernd, war von 0,856 spec. Gewicht, hatte noch denselben Siedepunkt, absorbirte viel salzsaures Gas, ohne damit eine starre Verbindung zu bilden, und war nun wie das Terpenthinöl zusammengesetzt. — Als **Oleum Pini rubrum** wird aus dem Rückstand beim Auspressen des gelben Harzes oder des hellen Theeres durch Destillation mit Wasser ein hellrothbraunes, dünnflüssiges Del erhalten, welches ein Gemische von Terpenthinöl und brenzlichem Del ist und deshalb einen starken brenzlichen und Terpenthingeruch hat; es wird äußerlich wie das Terpenthinöl angewendet und dient auch zu Firnissen.

Oleum Piperis, s. Bd. 1. S. 730.

Das Pfefferöl hat nach Soubeiran und Capitaine in Dampf- form eine Dichtigkeit von 4,37; die nicht krystallisirbare Verbindung mit salzsaurem Gas ist von denselben Chemikern elementarisch zerlegt worden, die Resultate lassen sich aber nicht auf eine zuverlässige Formel reduciren.

Oleum Sabinæ, s. Bd. 1. S. 733.

Oleum Terebinthinae, s. Bd. 1. S. 735.

Das Terpenthinöl nimmt nahe $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Chlorwasser-

stoffgas auf und bildet hiermit zwei Verbindungen, von denen die eine flüchtig, die andere aber fest ist. Die gereinigte flüssige Verbindung ist farblos, unzerlegt destillierbar und in Alkohol und Aether löslich; sie wird durch mehr Salzsäure nicht fest, verbrennt ohne Rückstand mit grünlicher Flamme und wird bei der Erhitzung mit ägenden Alkalien zerlegt, indem sich das Chlor mit der metallischen Grundlage des Alkali und der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Sauerstoff des Drydes verbindet und ein Del abgeschieden wird, welches leichtflüchtig und farblos ist, ein spec. Gewicht von 0,86 hat, bei $+ 134^{\circ}$ siedet und ganz die Zusammensetzung des Terpenthinöles hat; dieses abgeschiedene Del ist von Blanchet und Sell mit Peucyl, von Soubeiran und Capitaine mit Peucylen und von Deville mit Terebilen, und seine salzsaure Verbindung mit salzsaurem Peucyl u. s. w. bezeichnet worden. Die feste Verbindung des Terpenthinöles mit Salzsäure, welche schon im Anfang dieses Jahrhundertses von Rindt entdeckt und künstlicher Campher benannt worden ist, stellt nach dem Waschen mit schwach alkalischem und reinem Wasser, der Sublimation mit kohlensaurer Kalterde, dem Lösen des Sublimates in Alkohol und dem Fällen der geistigen Lösung mit Wasser eine weiße, durchscheinende, krystallinische Masse dar, welche auf Wasser schwimmt, unzerlegt flüchtig ist, beim öfteren Sublimiren mit Kreide oder Bolus aber zum Theil zerlegt wird, einen gewürzhaften Geschmack besitzt, nicht sauer reagirt und sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst; die geistige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt und gibt bei oft wiederholter Destillation über Kalhydrat alle Salzsäure ab, während ein farbloses, dickliches, süßlich-aromatisch schmeckendes Del von 0,87 spec. Gewicht abgeschieden wird, welches bei $+ 145^{\circ}$ siedet, in Alkohol und Aether löslich ist, nicht auf Kalium wirkt, sich mit Schwefelsäure verbindet, nicht von Salpetersäure und Kali verändert wird und ganz die Zusammensetzung des Terpenthinöles hat; Blanchet und Sell nennen es Dadyl, Dumas Camphen, Soubeiran und Capitaine Tereben und Deville Camphilen und seine Verbindung mit Chlorwasserstoff salzsaures Dadyl u. s. w.

Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpenthinöl erzeugte, von Bromeis entdeckte Terpenthin säure (s. Bd. 1. S. 736) stellt im gereinigten Zustande sehr glänzende, vierseitige Nadeln dar, schmilzt schwierig und zerlegt sich in höherer Temperatur; sie wirkt auf Blei-, Silber- und Kalksalze nicht fällend.

Die früher von Müller gemachte Beobachtung, daß sich Terpenthinöl beim Schütteln mit Bleiessig nach und nach braun färbt, was von Brandes geläugnet wurde, ist von Weppen bestätigt, und die Erscheinung weiter verfolgt worden; dieser fand, daß sich das Del nach und nach wieder entfärbt und dabei einen gelben, voluminösen Niederschlag fallen lasse, welcher nach dem Auskochen mit Alkohol und nachheriger Zerlegung des darin unlöslichen und getrockneten Theiles mit Schwefelwasserstoff ein Gemenge von Schwefelblei und Harz gibt, das sich durch Alkohol ausziehen läßt, sauer reagirt und beim freiwilligen Verdunsten in zarten, weißen, kleinen, gruppirten Krystallen anschießt, welche nach Volla der Formel $C_{15}H_{14}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt sind und sich hinreichend von der Terpenthin säure unterscheiden. — Einen anderen, schon fertig gebildeten, sauren, harzigen Körper schied Weppen aus dem rohen Terpenthinöl durch Schütteln mit Wasser und Magnesia, Fällen der wässerigen Flüssigkeit mit essigsaurem Blei, Auswaschen des Niederschlages

mit kochendem Alkohol und Zerlegung des ungelösten Theiles durch Schwefelwasserstoff; er krystallisirt in kleinen weißen Gruppen und ist nach Bolle in der Bleiverbindung der Formel $C_{28} H_{21} O_9$ entsprechend zusammengesetzt.

Das Terpenhöl setzt bei starker Abkühlung mitunter Krystalle ab, welche schwerer als Wasser sind und schon bei $-7^{\circ} C.$ schmelzen; ein anderer fester Körper findet sich in geringerer Menge besonders in altem Terpenhöl, und wird entweder durch Abkühlung oder auf die Weise abgetrieben, daß man das Del längere Zeit in einem Destillirapparat einer Temperatur von $+50^{\circ}$ erhält, wobei der feste Körper sublimirt, oder daß man das Del ohne Zusatz von Wasser destillirt, wo zuletzt ein saures Wasser übergeht, welches jenen Körper gelöst enthält und ihn bei der Abkühlung bis zum Gefrierpunkt fallen läßt. Dieser Körper, welcher nach den Untersuchungen Blanchet's und Sell's, so wie nach denen von Dumas und Peligot nicht als ein Oxydationsprodukt, sondern als ein Hydrat des Terpenhöl's zu betrachten ist, und deshalb Terpenhölhydrat genannt wird (letztere Chemiker fanden ihn wie ein drittes, erstere Chemiker wie ein zweites Hydrat des Terpenhöl's zusammengesetzt), bildet farblose, durchsichtige, gerade rhombische, fast rechtwinkelige Säulen, ist schwerer als Wasser, schmilzt und verflüchtigt sich unzerlegt bei $+150^{\circ} C.$, ist neutral und geruch- und geschmacklos, verflüchtigt sich, auf glühende Kohlen geworfen, mit harzigem Geruch, ohne sich zu entzünden, löst sich in 200 Theilen kaltem und 22 Theilen kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure und in warmer Salzsäure, und wird von Schwefelsäure unter Entwicklung balsamischer, nach Moschus riechender Dämpfe mit rother Farbe, von kalter Salpetersäure ohne, von heißer unter Zerlegung aufgenommen und nicht von Alkalien verändert. — Laurent bestätigte neuerdings die schon früher von Weype u gemachte Beobachtung des Vorkommens der Ameisensäure im Terpenhöl.

6) Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Oleum Acaciae, Akazienöl.

Man erhält dieses Del nach Favrot auf die Weise, daß man die frischen Blumenblätter mit Aether digerirt, den ätherischen Auszug der Ruhe überläßt, wobei er sich in zwei Schichten trennt, die obere Schicht der Destillation unterwirft und das Destillat durch Verdunsten an der Luft vom Aether befreit, wobei ein dickliches Del zurückbleibt, welches durch Filtration in ein gelbliches, flüssiges Del und eine wachsähnliche Substanz geschieden wird.

Oleum Anethi, s. Bd. 1. S. 715.

Oleum Anisi, s. Bd. 1. S. 715.

Das Anisöl besteht aus einem flüssigen und einem festen Theil, dem Anisstearopten, welches man auf die Weise isolirt, daß man das erstarrte Del bei 0° zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier auspresst. Das Anisstearopten ist weiß und krystallinisch, schmilzt bei $+20^{\circ}$, kocht bei $+220^{\circ} C.$ und löst sich bei $+10^{\circ} C.$ in 4 Theilen und bei $15^{\circ} C.$ schon in $\frac{1}{10}$ Theilen Alkohol; im krystallisirten Zustand ist es luftbeständig, im geschmolzenen Zustand verharzt es aber an der Luft und ist dann nicht mehr krystallisirbar. Cahours hat sich in der neueren Zeit mit der Ermittlung der chemischen Verhältnisse des Anisstearoptens beschäftigt; er fand es anders zusammengesetzt, als Blanchet und Sell,

nämlich der Formel $C_{22} H_{13} O_2$ entsprechend; mit Brom gibt es eine Verbindung, das Bromanisöl, welches farblose, glänzende Krystalle bildet, geruchlos ist, zwischen den Zähnen knirscht, schon wenig über $+ 100^\circ C.$ zerfällt, bei der Sublimation gänzlich unter Bildung von Bromwasserstoffsäure zerfällt, nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in Aether löslich und wie das Stearopten zusammengesetzt ist, aber 3 Aequiv. Wasserstoff durch 3 Aequiv. Chlor vertreten sind; eine ganz analoge Verbindung bildet das Anisstearopten mit dem Chlor, nämlich das Chloranisöl, welches farblos und syropdick ist und durch weitere Einwirkung des Chlors noch $1\frac{1}{2}$ Aequiv. Wasserstoff verliert und dagegen $1\frac{1}{2}$ Aequiv. Chlor aufnimmt. — Wird das Anisstearopten mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure vermischt, so bilden sich der Weinschwefelsäure analoge Säuren, und bei der Destillation des Gemisches geht ein flüchtiger Körper, das Aniso in über, welches weiß und schwerer als Wasser ist, über $100^\circ C.$ schmilzt, geruchlos, gar nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in Aether und ätherischen Oelen löslich ist, aus der ätherischen Lösung in kleinen Nadeln krystallisirt, zum Theil flüchtig und brennbar wie Harze ist, von Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wird und wie das Stearopten selbst zusammengesetzt ist. — Durch Salpetersäure wird das Anisstearopten mannichfaltig verändert, je nach der Concentration der Säure; durch Salpetersäure, welche stärker als 36° ist, bildet sich unter lebhafter Reaction eine gelbe, harzige Substanz, das Nitranisid, welches ziemlich unlöslich ist, bei $+ 100^\circ$ schmilzt, in höherer Temperatur zerfällt, der Formel $C_{20} H_{10} N_2 O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt ist und durch concentrirte Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak in eine ulminartige Säure, die Melanisäure, verwandelt wird; durch Salpetersäure von 34 bis 36° wird das Anisstearopten in ein schweres, röthliches Del verwandelt, welches bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure verschwindet und aus der Flüssigkeit scheidet sich dann beim Verdünnen mit Wasser eine Säure, die Nitroanisäure in gelben Flocken ab, welche im gereinigten Zustand weiß oder schwach gelblich ist, aus der heißen wässrigen Lösung beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirt, in der Hitze zum Theil als gelblichweißes Pulver flüchtig ist, zum Theil zerfällt, sich leicht in heißem Alkohol löst, mit den Alkalien leichtlösliche, mit den erdigen Alkalien schwer lösliche, mit Blei- und Silberoxyd unlösliche Salze bildet und im wasserfreien Zustand der Formel $C_{16} H_5 N O_9$, nach Laurent $C_{16} H_6 N O_9$ entsprechend zusammengesetzt ist; wird hingegen das Anisstearopten mit Salpetersäure von 23 bis 24° in Berührung gesetzt, so bildet sich neben Nitroanisid eine stickstofffreie Säure, die Anisäure, welche im gereinigten Zustande lange, farb- und geruchlose Nadeln bildet, ohne Zersetzung flüchtig ist, sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löst, die Eisenorydsalze, aber nicht die Eisenorydulsalze fällt, mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche, mit Blei- und Silberoxyd schwerlösliche, aber in Schuppen krystallisirende Salze bildet, der Formel $C_{16} H_7 O_6$, nach Laurent aber $C_{16} H_8 O_6$ zusammengesetzt ist, bei der Verbindung mit Silberoxyd 1 Aequiv. Wasser entläßt und bei der Behandlung und Destillation mit Kalihydrat oder Aegbaryt in Kohlenäure und einen sauerstoffhaltigen Körper, das Anisöl zerfällt, dessen Eigenschaften unter dem Artikel *Oleum gaultheriae* beschrieben worden und der Formel $C_{14} H_7 O_2$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Wird das Anisöl mit einem Gemenge von 0,5 saurem chromsaurem Kali,

1,1 concentrirter Schwefelsäure und 4,0 Wasser behandelt, so bilden sich nach Perso; außer Essigsäure noch zwei andere Säuren, welche auch unter gleichen Verhältnissen aus dem Sternanisöl und Fenchelöl entstehen. Perso; nennt die eine Säure *Umbellinsäure*; sie krystallisirt in sehr schönen Nadeln in der Form von Prismen mit rhombischer Basis, schmilzt zwischen $+175$ bis 180° C., und siedet bei $+275$ bis 280° , ist schon in niederer Temperatur flüchtig, erstarrt beim Ausgießen auf eine kalte Fläche, bedeckt sich aber dabei mit kleinen krystallinischen Nadeln und löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol und bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht in Aether; die wässrige Lösung reagirt sauer und die heiß bereitete geistige Lösung erstarrt beim Abkühlen; in ihren Reactionen zeigt die Umbellinsäure viel Aehnlichkeit mit der Benzoesäure und Zimmsäure, und ihre Salze haben viel Aehnlichkeit mit den benzoësauren, und mehrere derselben sind krystallisirbar; durch concentrirte Salpetersäure wird sie in eine zusammengesetzte Säure verwandelt, in welcher die Elemente der salpetrigen Säure enthalten sind. Die zweite Säure, die *Badiansäure*, krystallisirt in prismatischen, strahlenförmigen Nadeln, welche schwammartig zusammengruppirt sind; sie ist weit löslicher in Wasser und reagirt deutlicher sauer, als die Umbellinsäure, löst sich auch leicht in Alkohol und in kaltem Aether, wodurch sie von der vorigen Säure geschieden werden kann. Sie bildet sich nur in geringer Menge, und Perso; konnte nicht entscheiden, ob sie ein aus der Umbellinsäure entstandenes Produkt sei.

Oleum Anisi stellati, Sternanisöl.

Das durch Destillation des Sternanis mit Wasser darzustellende ätherische Del ist blasgelb, im Geruch und Geschmack dem Anisöl ähnlich, aber dünnflüssiger und bei $+2^{\circ}$ C. auch flüssig, in Alkohol und Aether leicht löslich; das in niedriger Temperatur sich abscheidende Sternanisstearoyten ist nach Cahours wie das Anisstearoyten zusammengesetzt. Ueber die durch Einwirkung von saurem chromsaurem Kali entstehenden Säuren siehe Anisöl.

Oleum Artemisiae Absynthii, s. Bd. 1. S. 713.

Oleum Artemisiae Dracunculi, Oleum Dracunculi; Estragonöl.

Das durch Destillation der Blätter von *Artemisia Dracunculus* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Laurent ein Gemenge verschiedener Dele, da es über Chlorcalcium entwässert, bei $+200^{\circ}$ C. anfängt zu sieden, der Siedepunkt aber rasch bis 206° steigt, hier während des größten Theiles der Destillation bleibt und gegen das Ende nur erst weit höher steigt. Das bei $+206^{\circ}$ übergehende Del für sich gesammelt und mehrere Male rectificirt, bis der Siedepunkt constant bleibt, ist farblos, sehr flüssig, von 0,945 spec. Gewicht, hat den Geruch und Geschmack des rohen Deles, siedet bei $+206^{\circ}$ C., brennt mit rother rauchender Flamme und ist der Formel $C_{32}H_{21}O_3$ entsprechend zusammengesetzt; es löst sich in dem gleichen Volumen warmem Alkohol und in allen Verhältnissen in Aether.

Durch Salpetersäure wird dieses Estragonöl in drei verschiedene Säuren verwandelt; wird nämlich 1 Theil Del in einer Retorte mit ein wenig Wasser erwärmt und nach und nach 3 Theile gewöhnliche Salpetersäure zugesetzt, so bildet sich unter äußerst lebhafter Gasentwicklung eine braune, harzige, etwas krystallinische Masse, welche die drei Säuren enthält; beim Uebergießen und Erhitzen der mit Wasser gewaschenen Masse mit verdünntem Ammoniak löst sich fast Alles auf und beim vor-

sichtigen Verdampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz scheidet sich eine harzige Substanz ab, die durch wiederholtes Auflösen in ammoniakalischem Wasser und Verdunsten und endlich gänzlich durch thierische Kohle entfernt wird. Die reine Lösung der Ammoniakverbindungen der drei Säuren muß bei der Krystallisation rhombische Tafeln geben; bilden sich aber Nadeln, so ist schon Ammoniak entwichen und man muß in diesem Falle etwas Ammoniak zusetzen und die Krystallisation von Neuem beginnen. — Die rhombischen Tafeln sind die Verbindung von Ammoniak mit Dracon- sä u r e, welche nach dem Umkrystallisiren und Auflösen in 50procentigem Alkohol in der Wärme durch Salpetersäure zersetzt wird; die sich abscheidende Draconsäure bildet nach dem Reinigen nadelförmige Krystalle, ist farblos, luftbeständig, schmilzt bei $+ 175^{\circ}$ C., erstarrt beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, ist in höherer Temperatur in Nadeln flüchtig, hat einen kaum merklichen Geschmack und keinen Geruch, löst sich wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether zu saurer reagirenden Lösungen, krystallisirt aus der heißen geistigen Lösung in 1 bis 2 Zoll langen, glänzenden, schiefen rhombischen Prismen, bildet mit den Alkalien lösliche und mit den übrigen Dryden schwer oder unlösliche Salze und ist der Formel $C_{32} H_{14} O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt; kommt sie im schmelzenden Zustande mit Chlor in Berührung, so bildet sich unter Salzsäureentwicklung die Chlorodraconesin sä u r e, welche im gereinigten Zustande krystallinisch, farb- und geruchlos ist, bei $+ 180^{\circ}$ C. schmilzt, in Nadeln flüchtig ist, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst, mit den alkalischen Erden und Metalloryden schwer- oder unlösliche Verbindungen bildet und wie die Draconsäure zusammengesetzt ist, in der 2 Aequiv. Wasserstoff durch 2 Aequiv. Chlor vertrieben sind; eine analoge Verbindung wird auch durch Brom, nämlich die Bromodraconesin sä u r e gebildet, welche weiße, glänzende Nadeln bildet, bei $+ 205^{\circ}$ C. schmilzt, in schönen rechtwinkligen oder rhombischen, etwas irisirenden Platten flüchtig ist, keinen Geruch hat, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst, und der Chlorodraconesin sä u r e ähnliche Verbindungen bildet. — Die von dem draconsauren Ammoniak getrennte Mutterlauge (s. oben) giebt beim weiteren Verdunsten Krystallisationen zweier anderer Salze, die nach einander in siedendem Alkohol aufgelöst und die Lösungen in Phiolen mit flachem Boden der Abkühlung überlassen werden; es bilden sich hierbei strahlige Halbkugeln, die, sobald sich reine Nadeln bilden, aus der Flüssigkeit genommen, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und in heißem ammoniakalischem Wasser gelöst, durch Salpetersäure zersetzt werden, wobei sich die Nitrodraconasin sä u r e als ein weißer voluminöser Niederschlag absondert; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie farblose oder schwach gelbliche, platte Nadeln, schmilzt bei $+ 185^{\circ}$, erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse, sublimirt in höherer Temperatur in kleinen Nadeln, hat einen kaum bemerkbaren Geschmack, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, bildet mit den Alkalien krystallisirbare, lösliche, mit den alkalischen Erden und übrigen Dryden schwer- oder unlösliche Verbindungen und ist der Formel $C_{32} H_{13} N O_{15}$ entsprechend zusammengesetzt; kommt sie im schmelzenden Zustande mit Chlor in Berührung, so bildet sie eine krystallinische Verbindung, die Nitrochlorodraconesin sä u r e, welche im gereinigten Zustande in kleinen Nadeln krystallisirt und sublimirt, bei $+ 170^{\circ}$ schmilzt, farblos ist, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst, mit den alkalischen

Erden und Metalloryden schwer- oder unlösliche Verbindung bildet und wie die Nitrodrakonafinsäure zusammengesetzt ist, in der 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aequiv. Chlor vertreten wird; eine analoge Verbindung bildet sich auch bei der Einwirkung des Broms auf die Nitrodrakonafinsäure, nämlich die Nitrobromodrakonafinsäure, welche im gereinigten Zustande kleine blättrige Nadeln bildet, bei + 175 bis 180° C. schmilzt, in kleinen rhombischen oder sechseckigen Blättern krystallisirt und sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst. — Die aus der geistigen Lösung (s. oben) sich zuletzt ausscheidenden seidenglänzenden Nadeln sind das Ammoniasalz einer dritten Säure, der Nitrodrakonafinsäure, die man in größerer Menge erhält, wenn man sämmtliche Mutterlaugen mit Salpetersäure fällt und dann mit einer Säure kocht, wobei sowohl die Drakonafinsäure, wie die Nitrodrakonafinsäure endlich in Nitrodrakonafinsäure übergehen; nach halbständigem Kochen setzen sich beim Erkalten kleine abgestumpfte, viereckige Prismen, die nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol einen Brei von dünnen weißen Nadeln bilden; sie ist farblos, schmilzt bei + 175 bis 180° C., verflüchtigt sich in höherer Temperatur, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in kaltem Wasser, aber in Alkohol und Aether, bildet mit den Alkalien krystallisirbare, lösliche, mit den erdigen Alkalien und Metalloryden schwer- oder unlösliche Verbindungen, wird durch Chlor, Brom und Salpetersäure nicht weiter verändert und ist der Formel $C_{32}H_{12}N_2O_{18}$ entsprechend zusammengesetzt.

Nach Cahours ist nicht allein die Drakonafinsäure mit der Anisäure (vergl. S. 744), sondern auch der sauerstoffhaltige Theil des Estragonöles mit dem Anisstearopten identisch.

Leitet man in Estragonöl einen Strom Chlorgas, so verdickt sich nach Laurent das Del nach und nach unter Erwärmung und Entwicklung saurer Dämpfe; er fand eine farblose, terpenthinartige, wenig in Alkohol, leicht in Aether lösliche Verbindung, die er Drakonylchlorür nennt, der Formel $C_{32}H_{16}Cl_7O_3$ entsprechend zusammengesetzt, und erhielt beim Kochen desselben mit Alkohol und Kali ein dickes Del, welches er Chlorodrakonyl nennt und der Formel $C_{32}H_{13}Cl_6O_3$ entsprechend zusammengesetzt fand.

Oleum Artemisiae vulgaris, Beifußöl.

In dem Kraut von *Artemisia vulgaris* enthalten und nach Brez und Eliasen ein grünlich gelbes, butterartiges Del von brennendem, hintennach kühlendem Geschmack, bei + 100° siedend, in Alkohol und Aether, aber nicht in Alkalien löslich und durch Salpetersäure in ein braunes Harz sich umändernd.

Oleum Bergamottae, s. Bd. 1. S. 717.

Das Bergamottöl scheint nach Capitaine und Soubeiran, wie schon im ersten Band angeführt, aus mehreren Delen, nämlich zwei sauerstofffreien (nicht wasserstofffreien Delen, wie a. a. D. fälschlich angeführt ist), einem sauerstoffhaltigen und einem Hydratwasserhaltigen Dele zu bestehen, indem bei der Destillation des Bergamottöles anfangs ein Del erhalten wurde, welches als ein Zweidrittelhydrat des Terpenhins berrachtet werden kann, in den letzten Portionen des überdestillirenden Deles aber ein großer Ueberschuß von Sauerstoff gefunden und beim Vermischen des Deles mit wasserfreier Phosphorsäure eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit erhalten wurde, von welcher die obere ölig war und im gereinigten Zustande die Zusammensetzung des

Camphers (oder Terpenthinöles) hatte; die untere wässerige Schicht enthielt eine Verbindung von Phosphorsäure mit Bergamottöl. Mit Chlorwasserstoffsäure konnten sie nur eine flüssige Verbindung erzeugen.

Das Bergamottöl scheidet mit der Zeit Stearopten, das Bergamottstearopten ab; man reinigt es durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, wo es beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln krystallisirt; es schmilzt bei $+ 206^{\circ} \text{C.}$ und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, ist ohne Geruch und löst sich in heißem Wasser, Alkohol, Aether und Aetzlauge, wird von Schwefelsäure roth gefärbt, von Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, in der Wärme aber zersetzt und verbindet sich nicht mit Ammoniak- oder Chlorwasserstoffgas; es ist von Mulder und Dyme elementarisch zerlegt und ein übereinstimmendes Resultat ($= \text{C}_3 \text{HO}$) erhalten worden.

Oleum Basilici, Basilicumöl.

Das durch Destillation des Krautes von *Ocimum Basilicum* mit Wasser darzustellende ätherische Del setzt sehr bald Basilicumstearopten ab, welches nach Bonastre prismatische Krystalle bildet, sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löst, daraus beim Erkalten in regelmäßigen, weißen, durchsichtigen Tetraëdern krystallisirt, in Weingeist, Aether, Salpetersäure, Essigsäure und Ammoniak löslich ist, von Schwefelsäure roth gefärbt wird und nach Dumas und Peligot wie das Terpenthinölhydrat zusammengesetzt ist. Seine Entstehung läßt sich nicht erklären, da die Zusammensetzung des flüssigen Theiles des Basilicumöles noch unbekannt ist.

Oleum Betulae albae, Birkenöl.

Das durch Destillation der Blätter und Knospen von *Betula alba* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist dünnflüssig, farblos oder schwach gelblich, von stark balsamischem, in sehr zertheiltem Zustande dem Rosenöle nicht unähnlichem Geruch, und anfangs milde süßlichem, hinten nach scharf balsamischem Geschmack, gesteht leicht in der Kälte und kann durch Pressen von dem geschmacklosen Birkenstearopten getrennt werden; es ist von Graßmann als Arzneimittel vorgeschlagen worden.

Oleum Bucco, Bukkoöl.

Das durch Destillation der Blätter von *Diosma orenata* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist von goldgelber Farbe, stark reizendem, schwarzem Geruch und Geschmack, leichter als Wasser, in dem es etwas löslich ist und scheint kein Stearopten zu enthalten.

Oleum Cajeputi, s. Bd. 1. S. 718.

Oleum Calami, s. Bd. 1. S. 719.

Das Calmusöl besteht nach Schnedermann aus zwei verschiedenen Delen, die sich jedoch durch bloße fractionirte Destillation nicht scharf trennen lassen; das flüchtigere Del ist wahrscheinlich der Formel $\text{C}_5 \text{H}_8$ nach zusammengesetzt, das fixere destillirt mit Wasser noch zum Theil über; es riecht wie Calmus und siedet bei $+ 195^{\circ} \text{C.}$, das mit Wasser nicht mehr übergehende Del ist braun, harzhaltig und siedet bei $+ 260^{\circ} \text{C.}$; beide Dese enthalten neben Kohlenstoff und Wasserstoff in der angegebenen Zusammensetzung auch Sauerstoff.

Oleum Canellae, Weiß-Zimmtöl.

Bereits Henry wies in dem weißen Zimmt gegen 5% ätherisches Del nach; in der neuesten Zeit beschäftigten sich W. Meyer und Reich mit der Untersuchung der Rinde und erhielten bei der Destillation von 11 Pfund derselben 3 Loth ätherisches Del, welches leichter als Wasser ist, zuletzt aber eine in Wasser untersinkende Portion. Das rohe Del

zerfällt beim Schütteln mit Kalilauge und nachheriger Destillation in ein anfangs übergehendes leichtes und später übergehendes schweres Del, welches letztere einen eigenthümlichen Geruch besitzt, sich nicht mit Kali verbinden läßt und nach den gefundenen Resultaten in seiner Zusammensetzung durch die Formel $C_{12} H_{10} O_2$ ausdrücken läßt. Das leichtere Del, welches den größeren Antheil ausmacht, riecht eigenthümlich dem Cajeputöl ähnlich und gab bei fractionirter Destillation bei $+180^\circ$ ein ohngefähr der Formel $C_{21} H_{20} O_3$, bei $+166^\circ$ langsam destillirt ein ohngefähr der Formel $C_{10} H_9 O$ und zuletzt bei $245^\circ C.$ ein der Formel $C_{12} H_{10} O$ entsprechend zusammengesetztes Del. Dieses letztere Del, welches als eine niedrigere Drydationsstufe des schwereren Deles betrachtet werden kann, roch am stärksten nach Cajeputöl und hatte ein spec. Gewicht von 0,941. — Die alkalische Flüssigkeit, von der das Del abdestillirt worden war, gab beim Sättigen mit Schwefelsäure und nachheriger Destillation eine geringe Menge eines schweren ätherischen Deles, welches sich schon durch den Geruch als Nelkenöl erkennen ließ.

Oleum Cardamomi, s. Bd. 1. S. 719.

Das Cardamomenöl enthielt nach Dumas und Peligot ein Cardamomenstearopten, welches wie das Terpenthinölhydrat beschaffen und zusammengesetzt ist.

Oleum Carvi, s. Bd. 1. S. 719.

Das Kümmelöl ist im Jahr 1841 von Schweizer auf mannichfaltige Weise untersucht worden. Nach demselben ist es im frisch bereiteten Zustand vollkommen farblos und bleibt es auch in dunkel gefärbten Gläsern längere Zeit; im farblosen Licht wird es hingegen nach und nach intensiv gelb. Es hat den eigenthümlichen Kümmelgeruch und einen brennenden Geschmack, verbrennt mit stark rauchender Flamme, löst sich etwas in Wasser, dem es Geruch und Geschmack mittheilt, leicht in Weingeist und Aether, und nimmt in der Wärme ohne Veränderung Schwefel und Phosphor auf, die sich beim Erkalten größtentheils wieder ausscheiden; wird hingegen Phosphor und Schwefel gleichzeitig in erwärmtem Kümmelöl aufgelöst, so findet eine ziemlich heftige Zersetzung statt, indem sich ein Phosphorwasserstoff, wie es scheint ein selbstentzündlicher, entwickelt und ein höchst unangenehm riechendes Del gebildet wird, welches mit Kali gekocht wieder die Natur eines flüchtigen Deles annimmt. Durch Schwefelsäure wird das Kümmelöl unter bedeutender Wärmeentwicklung und Auftreten von einer großen Menge schwefeliger Säure zerlegt und in eine schwarze, schmierige Masse verwandelt. Schweizer bestätigte die Beobachtung Bötkels, daß das Kümmelöl bei der Destillation in mehrere Dele zerlegt werde, fand aber auch, daß es sich bei gewissen Temperaturen zersetze. In folgender Tabelle drückt 1. die Zusammensetzung des unzerlegten Deles aus; wird dieses vorsichtig erhitzt, so beginnt es bei $+193^\circ C.$ zu sieden, welcher Punkt langsam bis 195° steigt, in welcher Zeit $\frac{1}{3}$ des Deles von der unter 2. angegebenen Zusammensetzung übergeht; dann steigt unter Gelbfärbung des Deles rasch, wobei das zwischen 195 und $210^\circ C.$ übergehende farblose Del die Zusammensetzung von 3 hat; hierauf färbt sich das Del immer dunkler und der Siedepunkt steigt immer schneller, das zwischen 210 und $225^\circ C.$ übergehende Del ist jedoch noch farblos, während das zwischen 235 und $245^\circ C.$ übergehende Del, dessen Zusammensetzung unter 4. angegeben, gelblich ist. Nr. 5. ist die Analyse des Destillates eines frisch bereiteten, nur bis $180^\circ C.$ erhitzten Deles. Nr. 6. die Analyse der zwischen 170 und $180^\circ C.$

übergehenden ersten und Nr. 7 der bei 190 bis 220° C. kochenden dritten Portion:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
86,14	— 86,52	— 86,08	— 85,50	— 86,96	— 86,03	— 82,59	Kohlenstoff.
10,68	— 11,38	— 10,87	— 10,00	— 11,41	— 11,05	— 10,18	Wasserstoff.
3,13	— 2,10	— 3,05	— 4,50	— 1,63	— 2,92	— 7,23	Sauerstoff.

Das bei der Destillation des Kümmelöles endlich zurückbleibende Harz giebt nach dem Waschen mit schwachem Weingeist, Lösen in Aether, Verdampfen der filtrirten Lösung und Schmelzen im Wasserbad einen rothgelben, ziemlich spröden, harzartigen Körper, welcher lange unter dem Kochpunkt des Wassers schmilzt, in stärkerem Weingeist, aber nicht in Kalilauge löslich ist, in der geistigen Lösung durch Bleizuckerlösung und Ammoniak stark voluminös gefällt wird und aus 76,19 Kohlenstoff, 8,98 Wasserstoff und 14,83 Sauerstoff besteht.

Durch Destillation des Kümmelöles mit Kalilauge konnte Schweiger, so wenig wie schon früher Bötkel, eine Trennung desselben bewirken; beim Vermischen des Oeles mit Kalihydrat findet nach Erhitzen aber eine starke Bräunung statt und bei der Destillation geht ein Del über, welches in ziemlicher Menge und fortwährend farblos auftritt und durch wiederholte Behandlung mit Kalihydrat, bis dieses nicht mehr gefärbt wird, endlich einen Kohlenwasserstoff, das Carven darstellt; dieses ist farblos, siedet constant bei + 173° C., brennt mit hellleuchtender, ruhender Flamme, hat einen schwachen, aber angenehmen, an Anisöl erinnernden Geruch und Geschmack, ist leichter als Wasser, in diesem nur sehr wenig, in Aether und Alkohol leicht löslich und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Terpenthinöl. Der Luft ausgesetzt verharzt es sich nach einiger Zeit, was auch Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken. Wird das Carven mit Salzsäuregas, zuletzt unter Mithilfe gelinder Erwärmung, gesättigt, so bildet sich chlorwasserstoffsaures Carven, welches durch Pressen und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt schneeweiße, hellglänzende Schuppen bildet, bei + 50,5° C. schmilzt, bei 41,25° C. wieder erstarrt, ohne Zersetzung nicht flüchtig ist, sich leicht in Wasser und schwierig in Weingeist löst, beim Kochen der wässerigen Lösung und beim Erhitzen mit Kalk zersetzt wird und der Formel $C_{10}H_9Cl$ entsprechend zusammengesetzt ist. — Wird das Carven, zuletzt unter Mithilfe gelinder Wärme, mit Chlorgas gesättigt, so bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure Chlorcarven, welches gelblich gefärbt, halbflüssig und schwerer als Wasser ist, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch undurchsichtig wird, einen unangenehmen Geruch und süßlichen Geschmack besitzt und in der Hitze zersetzt wird, indem sich eine große Menge Salzsäure entwickelt, ein dickflüssiges Del überdestillirt und ein schwarzer kohligter Rückstand bleibt. — Als Nebenprodukt bei der Bildung oder Entwicklung des Carvens aus dem Kümmelöl durch Kalihydrat bleibt, wenn zuletzt die Destillation unter Mitwirkung von Wasser fortgesetzt wird, ein braunschwarzer Rückstand, welcher beim Uebergießen mit Wasser eine große Menge eines dunkelbraunen Harzes abscheidet, das nach der Reinigung spröde ist, bei + 90° C. schmilzt, leicht in Alkohol und Aether, aber gar nicht in Kalilauge löslich ist und aus 81,39 Kohlenstoff, 9,23 Wasserstoff und 9,38 Sauerstoff besteht; die alkalische dunkelbraune Flüssigkeit giebt bei der Zersetzung durch Schwefelsäure ein dunkelbraunes, sehr schwerflüssiges Del, welches bei der Destillation mit Wasser einen eigenthümlichen ölartigen Körper, das Carvacrol (s. unten), als Destillat giebt und ein dunkelbraunes Harz hinterläßt,

welches nach der Reinigung eine schwarzbraune, durchsichtige, spröde, ohngefähr bei $+100^{\circ}\text{C}$. schmelzende, in Kalilauge sehr lösliche Masse bildet, deren geistige Lösung von Bleizucker ohne Zusatz von Ammoniak nicht gefällt wird und aus 78,96 Kohlenstoff, 8,56 Wasserstoff und 12,48 Sauerstoff besteht.

Kalium wirkt in gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf das Kummelöl, beim Erwärmen hingegen entsteht unter Wasserstoffentwicklung eine lebhaftige Reaction, und zuletzt bildet sich eine schwarzbraune Masse, die beim Vermischen mit Wasser eine dem Carven sehr ähnliche Flüssigkeit ausscheidet.

Jod wird vom Kummelöl unter bedeutender Erwärmung aufgenommen; bei der Destillation des Gemisches, wobei das Uebergehende öfters wieder zurückgegossen wird, bis sie keine Jodwasserstoffsäure mehr entwickelt, erhält man eine durchsichtige rothe Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Kalilauge ein gelbliches Del abscheidet, das bei der Destillation ebenfalls Carven giebt und das weniger flüchtige Carvacrol hinterläßt.

Eine ähnliche Umänderung des Kummelöles in Carven und Carvacrol findet auch statt, wenn man es mit schmelzendem Phosphorsäurehydrat in Berührung bringt und das übergehende Del öfters zurückgießt; das Carvacrol bleibt größtentheils mit der Phosphorsäure in der Retorte zurück und wird durch Destillation für sich, wobei die ersten und die letzten Antheile des Destillates beseitigt werden, gereinigt. Es ist farblos und schwerflüssig wie Baumöl, schwerer als Wasser, siedet bei $+232^{\circ}\text{C}$. und verflüchtigt sich in äußerst stehenden, starken Husten erregenden Dämpfen, brennt mit leuchtender, stark rufenden Flamme, hat einen ganz eigenthümlichen, unangenehmen Geruch und einen sehr stark beißenden, anhaltenden Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Kalilauge und ist der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{O}_3$ entsprechend zusammengesetzt; es absorbiert eine gewisse Menge Ammoniakgas, welches er aber beim Erwärmen wieder entläßt und sich dabei nur wenig in ein rothbraunes Harz verwandelt; beim Vermischen mit Kalihydrat färbt es sich augenblicklich dunkelbraun und das Gemenge verdickt sich beim Erhitzen; beim Vermischen desselben mit Wasser scheidet sich dann wieder ein Harz und aus der alkalischen Lösung neben unzersetztem Carvacrol ein anderes aus, die beide in ihren Eigenschaften mit den aus dem Kummelöl durch Kalihydrat entstehenden Harzen übereinkommen. Kalium wirkt in gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf das Carvacrol, in der Wärme entwickelt sich aber Wasserstoffgas, die Masse wird dickflüssig und zuletzt ganz dunkelbraun und beim Vermischen mit Wasser scheidet sich Harz mit Carvacrol aus und die alkalische Flüssigkeit giebt beim Vermischen mit Säure ein anderes Carvacrol-haltiges Harz. Durch Salpetersäure wird das Carvacrol sehr heftig angegriffen und es bildet sich unter Entwicklung von salpetriger Säure ein gelbes Harz, welches sich von dem durch die Einwirkung derselben Säure auf das Carven sich bildenden Harz durch seine größere Löslichkeit in Wasser und Weingeist auszeichnet; die stark rothgelb färbende weingeistige Lösung dieses Harzes wird durch essigsaures Blei nicht gefällt.

Wenn man nach Persoz das Kummelöl auf gleiche Weise wie das Anisöl mit einem Gemische von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure zersetzt, so bildet sich außer Essigsäure eine andere, eigenthümliche, noch nicht näher untersuchte Säure.

Oleum Caryophyllorum, s. Bd. 1. S. 720.

Das durch Destillation der Gewürznelken mit Wasser darzustellende Nelkenöl enthält neben Nelfensäure (s. Bd. 3. S. 511) ein sauerstofffreies, der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechend zusammengesetztes Del, aus welchem man die Bildung der Nelfensäure auf die Weise erklären kann, daß in letzterer 4 Aequiv. Wasserstoff durch 4 Aequiv. Sauerstoff vertreten sind. Die mit Alkohol behandelten Gewürznelken geben bei der nachherigen Destillation eine Nelfensäure, die kein sauerstofffreies Del, dagegen aber die Elemente von 1 Aequiv. Wasser mehr enthält, auch einen weit niedrigeren Siedpunkt hat, indem sie schon bei $+ 153$ bis 155° siedet und mit Kali ein aus Alkohol krystallisirendes saures Salz bildet.

Oleum Cascarillae, Cascarillöl.

Das durch Destillation der Rinde von *Croton Eluteria* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist gelb, zum Theil auch grün oder blau, von 0,938 spec. Gewicht, hat einen sehr starken Geruch und aromatischen Geschmack und löst Jod ohne merkbare Erhitzung auf. Nach Bötkel fang ein dunkelgelbes Del von 0,909 spec. Gewicht bei $+ 180^{\circ}$ C. an zu sieden; durch fractionirte Destillation erhielt er ein Del, welches von 0,862 spec. Gewicht war, bei $+ 173^{\circ}$ kochte und die Elemente eines Kohlenstoffwasserstoffes, der Formel C_4H_2 entsprechend, und auch etwas Sauerstoff enthielt; die letzte Portion des überdestillirten Deles hatte die Consistenz eines fetten Deles und enthielt weniger Kohlenstoff, als zur Bildung der angegebenen Formel nothwendig, dagegen aber mehr Sauerstoff. Von starken Säuren wird das Del zerlegt, aber nicht von Alkalien verändert.

Oleum Castorei, Vibergeißöl.

Das durch Destillation des Vibergeißes mit Wasser darzustellende ätherische Del ist bläsgelb, von baumölartiger Consistenz; nach Bonn leichter als Wasser, nach Brandes schwerer, hat den eigenthümlichen Geruch des Vibergeißes und einen scharfen und bitteren Geschmack, und löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Aether.

Oleum Chamomillae, s. Bd. 1. S. 721.

Das reine Chamillenöl behält bei der Rectification vom Anfang bis zu Ende seine tiefblaue Farbe, wie Bornträger ganz neuerdings beobachtet hat, und löst sich in Alkohol und Aether mit blauer Farbe; es wird bei 0° ganz dick, ohne Stearopten abzuscheiden; das entwässerte Del enthält nach Bornträger über 9,5% Sauerstoff. Aus dem bei der Destillation der Chamillenblumen gewonnenen Wasser zog derselbe durch Aether in geringer Menge ein Del aus, welches ganz farblos war und viel anders roch, als das blaue Del.

Oleum Chamomillae romanae, Römisch-Chamillenöl.

Das durch Destillation der Blüten von *Anthemis nobilis* mit Wasser gewonnene ätherische Del ist sowohl im Geruch als in Farbe dem gemeinen Chamillenöl sehr ähnlich.

Oleum Chenopodii, Traubenkrautöl.

Von Bley durch Destillation des Krautes von *Chenopodium ambrosioides* mit Wasser dargestellt; es ist gelblich, sehr dünnflüssig, leichter als Wasser, hat einen eigenthümlichen Geruch und einen aromatischen, bitterlichen, brennenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Kalilauge; bildet mit Ammoniak ein beständiges Liniment und wird von Salpetersäure in ein gelbes, aromatisch

riechendes und von concentrirter Schwefelsäure in ein rothes Harz verwandelt.

Oleum Cinae, Wurmsamenöl.

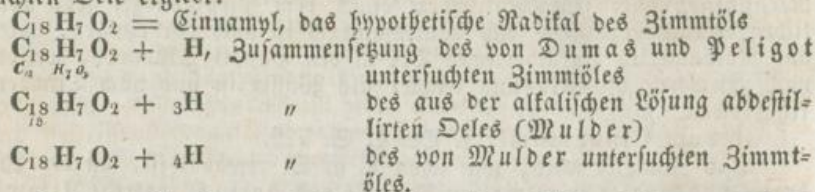
Aus dem Wurmsamen durch Destillation mit Wasser darzustellen; es ist bläsgelb, von 0,925 bis 0,936 spec. Gewicht, hat einen durchdringenden widerlichen Geruch nach Wurmsamen und einen bitterlichen campherartigen Geschmack und verpufft nicht mit Jod; Bötkel fand, daß es bei fractionirter Destillation Oele von verschiedener Zusammensetzung giebt, die aber immer Sauerstoff enthalten, und daß es bei der Rectification über festes Kalihydrat einen dem Pfefferminzöl sehr ähnlichen Geruch erhält. — Als Wurmsamenöl ist auch vor einigen Jahren aus Nordamerika ein ätherisches Del in den Handel gekommen, welches nach Buchner bläsgelb und leichter als Wasser ist und nach Traubenkraut riecht.

Oleum Cinnamomi, s. Bd. 1. S. 722.

Das Zimmitöl wird, wie schon a. a. O. erwähnt ist, an der Luft braun und enthält dann die von Dumas und Peligot entdeckte Zimmtsäure, welche sich auch bildet, wenn Perubalsamöl mit Kalilauge behandelt wird und kann aus letzterem am vortheilhaftesten auf die Weise gewonnen werden, daß man das Del in einer geistigen Kalilösung aufnimmt, das Ganze gelinde erwärmt, dann zur Trockene verdunstet, den Rückstand in kochendem Wasser auflöst und zu der heißen Lösung überschüssige Salzsäure setzt, wo beim Erkalten Zimmtsäure auskrystallisirt, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus dem Zimmitöl kann sie durch kochendes Wasser ausgezogen und durch Umkrystallisiren gereinigt werden; sie scheidet sich aber auch mitunter von selbst in harten, durchscheinenden Säulen aus. — Die reine Zimmtsäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Blättern, aus Alkohol in farblosen, rhombischen Säulen und bei der Sublimation in Nadeln, welche denen der Benzoesäure sehr ähnlich sind, ist ziemlich hart, läßt sich leicht pulverisiren, schmilzt bei + 127° C. und siedet bei + 290°, destillirt in Gestalt eines schweren Oeles über, welches in den kälteren Theilen der Retorte zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt, ist jedoch schon in niedrigerer Temperatur flüchtig, hat einen schwachen aromatischen und fragenden Geschmack, löst sich schwieriger als die Benzoesäure in kaltem und in heißem Wasser, aber leicht in Alkohol und bildet mit den basischen Dryden den benzoësäuren Salzen sehr ähnliche Verbindungen. Durch Salpetersäure wird die Zimmtsäure unter Entwicklung rother Dämpfe in Bittermandelöl und eine krystallisirbare Säure verwandelt, die von Dumas und Peligot für Benzoesäure gehalten wurde, nach Plantamour aber in den Salzen wesentlich davon verschieden ist und wahrscheinlich sich dadurch unterscheidet, daß sie 1 Aequiv. Kohlenstoff mehr enthält, als die wasserfreie Benzoesäure. Die Zimmtsäure selbst fanden Dumas und Peligot im wasserfreien Zustand der Formel $C_{18}H_7O_3$ entsprechend zusammengesetzt und betrachteten sie als das erste Dryd des hypothetischen Radikals des Zimmitöles, welches an der Luft 2 Aequiv. Sauerstoff aufnimmt, wovon 1 Aequiv. mit 1 Aequiv. Wasserstoff zu Wasser, das zweite Aequiv. aber mit dem theilweise entwasserstofften Zimmitöl (oder dem Cinnamyl, dem Radikal des Zimmitöles) zu Zimmtsäure zusammentritt, weshalb sie auch diese Säure Cinnamylsäure nennen.

Das Zimmitöl, welches vollkommen entwässert worden war, fanden dieselben Chemiker der Formel $C_{18}H_8O_2$ entsprechend zusammengesetzt

oder als die Wasserstoffverbindung des Cinnamyls, während Mulder (s. unten) nach den von ihm erhaltenen Resultaten eine andere Formel des Zimmtöls aufstellte und durch Destillation der Lösung des Zimmtöles aus Kalilauge ein Del erhielt, welches in Beziehung auf seine Wasserstoffäquivalente zwischen den von Dumas und Peligot und dem von Mulder selbst analysirten Zimmtöle steht, weshalb es wahrscheinlich ist, daß das Zimmtöl ein Gemische verschiedener Oele ist, welche aber sämmtlich die Wasserstoffverbindungen des Cinnamyls zu sein scheinen, wie nachstehende Vergleichung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Oele ergibt:



Das von Mulder untersuchte Zimmtöl enthält auf die angegebene Zusammensetzung noch die Elemente von 1 Aequiv. Wasser, welches aber bei der Verbindung mit Salzsäure oder Ammoniak verdrängt wird, also nicht wesentlich zu seiner Constitution gehört.

Wird das Zimmtöl mit farbloser concentrirter Salpetersäure zusammengemischt, so bildet sich eine krystallinische Verbindung, deren Menge je nach der Natur des Zimmtöles sehr verschieden ausfällt; denn Del aus Ceylonzimmt erstarrt dabei fast gänzlich, während andere Zimmtölsorten nur theilweise krystallisiren; diese von Dumas und Peligot entdeckte Verbindung wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und Lösen in möglichst wenig heißem Alkohol gereinigt, wo sie beim Erkalten in farblosen, langen, schiefen, rhombischen Prismen krystallisirt, bald aber wieder und besonders bei gelinder Erwärmung unter Entwicklung von salpetriger Säure und des Geruches nach Bittermandelöl zerlegt wird und bei Berührung mit Wasser augenblicklich in Salpetersäure und eine ölige Flüssigkeit zerfällt, die für sich mit Salpetersäure wieder die krystallisirbare Verbindung liefert; die ölige Flüssigkeit ist wie das von Dumas und Peligot untersuchte Zimmtöl zusammengesetzt und von diesen Chemikern Cinnamylwasserstoff benannt, aber nicht weiter auf eine etwaige Verschiedenheit von Zimmtöl untersucht worden; sie verbindet sich mit 1 Aequiv. Salpetersäure zu salpetersaurem Cinnamylwasserstoff, der eben beschriebenen Verbindung. — Wird hingegen das Zimmtöl mit Salpetersäure erhitzt, so entwickelt sich der Geruch des Bittermandelöles und in der Flüssigkeit findet sich Benzoesäure, welche sich auch bildet, wenn man unterchlorigsaure Alkalien auf das Zimmtöl wirken läßt.

Durch trockenes salzsaures Gas wird das Zimmtöl grün gefärbt und verdickt; die grüne, feste Verbindung besteht aus gleichen Aequivalenten Zimmtöl und Salzsäure und ist demnach chlorwasserstoffsaurer Cinnamylwasserstoff zu benennen.

Durch Chlor wird das chinesische Zimmtöl unter Erhitzung und reichlicher Entwicklung von Salzsäure erst braun, dann farblos und zuletzt dick, wobei man durch Erwärmung die Einwirkung des Chlors unterfügen muß, wo sich dann anfangs ein farbloses Del verflüchtigt, welches mit Aetzkali zusammengebracht krystallinisch erstarrt, später ein gelbliches Del nachfolgt, welches sich nur theilweise mit Aetzkali verbindet und bei

Behandlung mit Kali und Wasser einen chlorhaltigen, blattigen Körper ungelöst zurückläßt; werden diese Destillationsprodukte wiederholt der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, so bleibt zuletzt ein schwarzer, kohligter Rückstand und es sublimirt ein farbloser, bei gewöhnlicher Temperatur fester, nadelförmig krystallinischer Körper, welcher in gelinder Wärme schmilzt, sich ohne Rückstand verflüchtigt, auch in Ammoniakgas der Sublimation unterworfen sich nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure nicht zerlegt wird und von Dumas und Peligot, den Entdeckern, Chlorocinnose benannt worden ist; er hat die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffes, in welchem sich 4 Aequiv. Wasserstoff durch eine gleiche Zahl Chloräquivalente vertreten gedacht werden müssen.

Das Zimmtöl nimmt eine große Menge Ammoniakgas auf und bildet damit eine feste, in seidenartigen Büscheln krystallisirbare, luft- und wasserbeständige, in Alkohol und Aether lösliche Verbindung, welche nach Dumas und Peligot aus gleichen Aequivalenten Cinnamylwasserstoff und Ammoniak besteht und Zimmtöl-Ammoniak oder Cinnamylwasserstoff-Ammoniak benannt worden ist. Laurent hat jedoch in der neuesten Zeit gezeigt, daß die Verbindung zwischen Zimmtöl und Ammoniak nicht so einfacher Natur und das Produkt ein mehr amidartiger Körper sei, indem er der Formel $\frac{C_{52}H_{24}N_2}{3}$ entsprechend zu-

sammengesetzt ist und seine Bildung hiernach auf die Weise erklärlich wird, daß sich bei der Einwirkung von 2 Aequiv. Ammoniak $= 2H_3N$ auf 3 Aequiv. Zimmtöl $= 3C_{18}H_8O_2$ aller Sauerstoff als Wasser abscheidet; Laurent nennt deshalb diesen Körper Azocinnamylhydrür, welches nach demselben Chemiker in farblosen, geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis krystallisirt, schmelzbar ist, beim Erkalten zu einer wie Gummi durchscheinenden Masse erstarrt, in höherer Temperatur zerlegt und in ein Del und eine feste Substanz verwandelt wird, geruchlos und in Wasser unlöslich ist und durch siedende Salzsäure oder in Weingeist gelöstes Kali nicht zerlegt, durch Salpetersäure aber in eine in siedendem Wasser schmelzende Substanz verwandelt wird.

Nach Mulder sind die Verbindungen des Zimmtöles mit Ammoniak und Salzsäure in der Art zusammengesetzt, daß die dritte Wasserstoffverbindung des Cinnamyls mit diesen Körpern verbunden ist. Es läßt sich nun jetzt noch nicht behaupten, ob Dumas und Peligot bei ihren Untersuchungen durch irgend einen Fehler einen geringeren Wasserstoffgehalt gefunden haben oder ob das Zimmtöl wirklich aus den verschiedenen eben angegebenen Verbindungen des Wasserstoffes mit Cinnamyl bestehe, was wahrscheinlich, da schon früher Blanchet und Sell die Beobachtung machten, daß bei der Destillation eines Gemisches von Zimmtöl und Barytwasser ein Del gewonnen werde, welches leichter als Wasser sei, während das schwerere Del ein spec. Gewicht von 1,008 bei + 25° C. habe und bei + 220° siede. Ob dieses leichtere Del mit dem durch Destillation mit Aetzkalilauge von Mulder dargestellten Del identisch ist, wird von diesem nicht angegeben.

Beim Erhitzen des Zimmtöles mit Kalihydrat wird nach Dumas' und Mulder's Beobachtung Wasserstoffgas entwickelt. — Eine eigenthümliche Verbindung geht noch das Zimmtöl mit Jod und Jodkalium ein; werden nämlich 240 Gran Jodkalium und 10 Gran Jod mit ein wenig Wasser gelöst, mit 2 Pfund Zimmtwasser vermischt und das Gemische einer Temperatur von 0° C. ausgesetzt, so scheiden sich stark metall-

glänzende, rothbraune Schuppen aus, welche nach Apjohn, dem Beobachter, wahrscheinlich eine Verbindung von 1 Aequiv. Jodkalium mit 6 Aequiv. einer aus gleichen Aequivalenten Jod und Cinnamylwasserstoff bestehenden Substanz sind.

Mulder fand bei vergleichenden Untersuchungen, daß das Ceylonzimmtöl, das javanische Zimmtöl, das chinesische Zimmtöl, das Zimmtblüthenöl und das Cassiarindenöl sämmtlich gleichartig und wie die oben angegebene dritte Wasserstoffverbindung des Cinnamyls zusammengesetzt sind und sie sich gegen Salzsäure und Ammoniak gleich verhalten, das Zimmtblüthenöl aber nur die Hälfte Ammoniak aufnimmt. — Durch Stehen an der Luft absorbiren sie sämmtlich rasch Sauerstoffgas, wobei sich außer Zimmtsäure und Wasser nach Mulder aber noch zwei Harze bilden, und sehr lange aufbewahrtes Zimmtöl giebt bei der Destillation mit Kochsalzlösung kein Del von der angegebenen Zusammensetzung, sondern ein sauerstoffreicheres, und als Rückstand Zimmtsäure und die beiden Harze mit der Kochsalzlösung; das eine dieser Harze ist in kaltem Alkohol leicht löslich, das andere fast unlöslich; zwei ähnliche Harze bilden sich auch neben einem sehr flüchtigen Del bei der Einwirkung des Salzsäuregases auf Zimmtöl und zwei andere durch concentrirte Schwefelsäure und neben einem nicht näher untersuchten Del ein gelbes Harz durch Ammoniak. Auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zimmtöl beobachtete Mulder neben der krystallinischen Verbindung einen anderen rothen Körper, der bei der Einwirkung von Wasser augenblicklich ein Del abscheidet, welches die Elemente der Benzoesäure in der Weise enthält, daß 1 Aequiv. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Kohlenstoff vertreten ist, oder 1 Aequiv. Sauerstoff weniger enthält, als diejenige Säure, welche sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zimmtsäure bildet.

Wird das Zimmtöl wie das Anisöl mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, so bildet sich nach Persoz Essigsäure und Benzoesäure, nach Marchand auch Bittermandelöl.

Oleum Convallariae majalis, Maiblumenöl.

Ist nach Herberger dem Campher ähnlich krystallinisch, hat einen starken Geruch und ist leichter als Wasser und darin nicht löslich.

Oleum Coriandri, Corianderöl.

Durch Destillation des Coriandersamens mit Wasser darzustellen; es ist farblos, dünnflüssig und von 0,759 spec. Gewicht, hat einen gewürzhafsten Geruch und Geschmack, löst sich in Alkohol und Aether, fulminirt mit Jod und wird von Salpetersäure in eine grüne harzige Masse verwandelt und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber, bald braunroth werdender Farbe gelöst.

Oleum Corticis Winterani, Winterkrindenöl.

Das durch Destillation der Winterkrinde mit Wasser darzustellende Del ist gelb und leichter als Wasser, hat einen durchdringenden Geruch und einen terpenthinartigen Geschmack und trennt sich nach einigen Monaten in flüssiges Del und Stearopten. Das Del der Rinde von *Canella alba* Murray ist dickflüssig, dunkelgelb und schwerer als Wasser; es ist wahrscheinlich, daß es in seiner Zusammensetzung mit dem Zimmtöl übereinstimmt.

Oleum Courbarillae, Courbarillöl, Animeöl.

Das aus dem Animeharz durch Destillation mit Wasser darzustellende Del ist nach Paoli farblos, leichter als Wasser, hat einen angenehmen, starken Geruch und brennenden Geschmack, ist ohne Rückstand flüchtig,

wird in niedriger Temperatur nicht fest und durch Schwefelsäure pomeranzengelb gefärbt.

Oleum Croci, Safranöl.

Das aus dem Stigma von *Crocus sativus* durch Destillation mit Wasser darzustellende ätherische Del ist gelb, leichtflüchtig, schwerer als Wasser, von Safrangeruch und scharfem und bitterem Geschmack; mit der Zeit verwandelt es sich in eine weiße, krystallinische, auf dem Wasser schwimmende Substanz, dem Safranstearopten.

Oleum Culilabani, Culilabanöl.

Das durch Destillation der Rinde von *Laurus Culilaban* mit Salzwasser darzustellende ätherische Del ist farblos, schwerer als Wasser, riecht nach Cajeput- und Nelkenöl und giebt mit Salpetersäure eine carmoisinrothe Flüssigkeit, aus der Wasser ein rothes Harz abscheidet.

Oleum Cumini, Römisches Kümmelöl, s. Bd. 1. S. 724.

Das Römisches Kümmelöl wird durch die Einwirkung eines Gemisches von 0,5 saurem chromsaurem Kali, 1,1 concentrirter Schwefelsäure und 4 Wasser nach Persoz in Essigsäure und zwei eigenthümliche Säuren verwandelt; die eine Säure, die Cyminsäure, bildet glänzend weiße, dem Wallrath ähnliche, einfache oder Zwillingekrystalle von prismatischer Gestalt mit rhombischer Basis, schmilzt bei + 115° C. und verflüchtigt sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung; sie ist ohne Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und in allen Verhältnissen in erwärmter Essigsäure, und stimmt in ihren chemischen Eigenschaften so sehr mit der Benzoesäure, daß sie leicht damit verwechselt werden kann, besonders in ihrem Verhalten zu Salpetersäure und in ihren Verbindungen mit Ammoniak, Baryt, Eisenoryd und Oxyd, Manganoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd. Die zweite Säure, die Cumincyminsäure, welche sich bildet, wenn man auf das Del das angegebene Gemische bei + 60 bis 70° C. wirken läßt, dann die beim Erkalten sich abscheidende Cyminsäure trennt und die Flüssigkeit nun bis zum Sieden erhitzt, wo sich unter Aufbrausen die neue Säure krystallinisch abscheidet; sie ist ohne Zersetzung flüchtig, ohne zuvor zu schmelzen, ist specifisch schwerer als Wasser, löst sich nicht in diesem, so wie auch nicht in Alkohol, Aether und den meisten Flüssigkeiten, läßt sich mit concentrirter Schwefelsäure kochen, ohne im geringsten gefärbt zu werden, wird aber dadurch für kurze Zeit in Wasser löslich und stimmt in ihren Reactionen mit der Umbellinsäure und Cyminsäure überein.

Ueber die bei der Behandlung des Römisches Kümmelöles mit schmelzendem Kalihydrat sich bildende, von Gerhardt und Cahours entdeckte Cumin säure siehe in diesem Band unter der Abtheilung „Pflanzensäuren.“

Oleum Cupressi, Cypressenöl.

Das Del von *Cupressus sempervirens* wird als Wurmmittel innerlich, so wie auch zum Schutze des Pelzwerkes gegen Insekten benutzt.

Oleum Dahliae, Dablienöl.

Das durch Destillation der zu Brei geriebenen Wurzelknollen von *Dahlia pinnata* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Payen leichter als Wasser, von starkem Geruch und von süßlichem hintennach etwas brennendem Geschmack, verwandelt sich an der Luft in ein braunrothes, in Wasser unlösliches Harz und läßt sich mit Wasser zu einer milchig bleibenden Flüssigkeit vermischen; beim längeren Aufbewahren mit Wasser sinkt es allmählig darin zu Boden, wird dabei dicklich und kry-

krystallinisch und hinterläßt eine Substanz, welche Benzoësäure sein soll, während das ausgepreßte Del nicht krystallisirt.

Oleum de Arbre à Bray, Breaöl.

Das durch Destillation des Arbol à Brea-Harzes mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Bonastre von gelblich grüner Farbe und sehr starkem Geruch, leichter als Wasser und wird durch $\frac{1}{4}$ Salpetersäure braunroth gefärbt.

Oleum de Arbre du Lançon, Lançonöl.

Das durch Destillation des Harzes vom Arbre du Lançon mit Wasser darzustellende ätherische Del ist bläsgelb, riecht nach Lobe, ist leichter als Wasser und färbt sich durch Salpetersäure erst rosenroth, dann violett, und zuletzt schwarzbraun.

Oleum de Guiana, Del aus Guiana.

Dieses aus einem zu der Gattung *Ocotea*, *Lithea* oder *Persea* gehörenden Baume, bei der Verletzung dessen Rinde ausfließende Del ist farblos, leichter als Wasser, verdampft bei $+ 24^{\circ}$, hat einen terpenthinartigen Geruch und warmen, stechenden Geschmack, verbrennt mit dickem Rauch, löst sich nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht in Alkohol und Aether, mischt sich nicht mit concentrirter Schwefelsäure und löst leicht Camphor und Harze.

Oleum Fernambuci, Fernambukholzöl.

Von Chevreul aus dem Holze von *Caesalpinia crista* dargestellt, hat einen pfefferartigen Geruch und Geschmack, und die Eigenschaft, schnell Goldchlorid zu reduciren.

Oleum Foeniculi, s. Bd. 1. S. 724.

Das aus dem Fenchelöl sich abscheidende Fenchelstearopten stimmt nach Blanchet und Sell in seinem Schmelzpunkt, Kochpunkt und der Zusammensetzung mit dem Anisstearopten. Auch Cahours fand das Stearopten identisch mit dem Anisstearopten nach der für diesen von ihm ermittelten Zusammensetzung; das flüssige Fenchelöl besteht nach demselben aus zwei verschiedenen Oelen, von denen das eine schwerere nur wenig leichter als Wasser ist, bei 225° C. kocht, dieselbe Zusammensetzung wie das Stearopten hat und mit Salpetersäure dieselben Produkte wie das Anisstearopten giebt; das flüchtigere und leichtere Del des Fenchelöles konnte er nicht vollkommen rein erhalten, in welchem Zustande es sauerstofffrei und mit dem Terpenthinöl gleichartig zusammengesetzt zu sein scheint. — Ueber die bei der Einwirkung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf das Fenchelöl entstehenden Säuren vergleiche man Anisöl.

Oleum Galangae, Galgantöl.

Das aus der Wurzel von *Alpinia Galanga* durch Destillation mit Wasser abgetriebene Del ist nach Neumann und Bucholz gelblichweiß, von aromatisch camphorartigem Geschmack und hat einen dem Casjeputöl ähnlichen Geruch, ist leichter als Wasser, nicht sehr flüchtig, wird an der Luft unter Verlust des Geruches dick und löst sich leicht in Alkohol und Aether, nur unvollkommen in alkalischen Laugen.

Oleum Galbani, s. Bd. 1. S. 724.

Bei der trockenen Destillation des Galbanumharzes wird ein zum Theil brenzlich-ätherisches Del erhalten, welches zu einer bestimmten Zeit blau auftritt.

Oleum Gaultheriae, Oil of Wintergreen, Gaultheriaöl.

Das unter dem englischen Namen aus New-Jersey im Handel vorkommende Del von *Gaultheria procumbens* ist röthlich, wird aber nach Proctier durch mehrere Rectifikationen farblos, hat ein spec. Gewicht von 1,173, einen angenehmen Geruch und einen erwärmend aromatischen Geschmack, siedet constant bei $+ 211^{\circ}$ C. und löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; die wässerige Lösung wird durch Eisenoxydsalze geröthet. Proctier stellte noch eine Reihe von Versuchen mit diesem Oele an, in welchem sich ihm die Bildung einer Säure darthat, welche viel Aehnlichkeit mit der salicyligen Säure habe, aber sich doch wieder bestimmt davon unterscheidet; Cahours aber, welcher fast gleichzeitig diesen Gegenstand bearbeitete, that durch die Elementaranalyse dar, daß dieses Del, dessen Kochpunkt er übrigens bei 224° anzieht, ganz wie der salicylignsaure Holzäther oder der Formel $C_{16} H_8 O_6$ entsprechend zusammengesetzt sei und bei der Destillation mit Kalilauge, wie dieser, ein flüchtiges, brennbares Destillat und einen Rückstand gäbe, aus welcher Mineralsäuren Salicylsäure niederschlagen; das Del sowohl, wie der salicylignsaure Holzäther, erhitzen sich beträchtlich bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure und geben beide als Endresultat eine in gelblichweißen Nadeln krystallisirende Substanz, welche in gelblichweißen Nadeln krystallisirt und wie der indigsaure Holzäther zusammengesetzt ist; Cahours bemerkt aber noch, daß das Gaultheriaöl trotz seiner ätherartigen Constitution sich wie eine Säure verhalte und mit Kali und Natron krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen gebe, welche auf Zusatz von Säuren das Del wieder entlassen, das aber dann leicht in Salicylsäure übergeht; ein abweichendes Verhalten zeigt aber das Ammoniak gegen das Del, in welcher Beziehung Proctier die Beobachtung machte, daß sich das Del beim Schütteln mit Ammoniak allmählig unter brauner Färbung löst, und die Lösung beim Verdunsten Krystalle giebt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol geruch- und farblos sind, vierseitige Prismen und Nadeln darstellen, sich wenig in Wasser, besser in Alkohol und Aether, noch leichter aber in Ammoniak und Kalilauge, auch ohne Zerlegung in der Wärme in Salzsäure und Schwefelsäure lösen, durch Salpetersäure aber zerlegt werden, in verschlossenen Gefäßen bei $+ 118^{\circ}$ schmelzen, einige Grade darüber in weißen Schuppen ohne Rückstand sublimiren und nach der Untersuchung von Cahours der Formel $C_{14} H_7 NO_2$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Cahours machte später noch bekannt, daß das anfangs bei $+ 200^{\circ}$, später aber bei $+ 222^{\circ}$ C. siedende rohe Gaultheriaöl anfangs ein leichteres Del bei der Destillation giebt, welches er *Gaultherol* nennt und auf diese Weise rein darstellte, daß er das rohe Del mit Kalilauge destillirte und das Destillat durch öfteres Waschen mit Kalilauge und Wasser von Holzgeist und Spuren von salicylignsaurem Methyloxyd befreite; es ist farblos, sehr beweglich, siedet bei $+ 160^{\circ}$ C. constant, riecht angenehm pfefferartig, wird durch Salpetersäure, Chlor und Brom lebhaft angegriffen und ist wie das Terpentbinöl zusammengesetzt, womit auch die Dichtigkeit seines Dampfes ($= 4,77$) stimmt. Das später übergehende Del ist wie das salicylignsaure Methyloxyd und demnach auch wie die Anisäure und Mandelsäure zusammengesetzt, und Cahours nennt es in Beziehung seines Verhaltens zu den basischen Dryden *Gaultheriasäure*; wird diese mit überschüssigem Aegbaryt der Destillation unterworfen, so erhält man dieselbe ölige Substanz, welche sich bei der Destillation der Anis-

säure mit Aegbaryt bildet und Anisol genannt worden ist; dieses ist ein farbloses, aromatisch riechendes Del, welches, wie oben beim Anisöl angegeben, der Formel $C_{14} H_7 O_2$ entsprechend zusammengesetzt ist, über $+ 150^{\circ} C.$ kocht, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, und bei hinreichender Einwirkung von Brom in eine in glänzenden Schuppen krystallisirende, bei $+ 54^{\circ}$ schmelzende, ohne Zersetzung flüchtige und der Formel $C_{14} H_3 Br O_2$ entsprechende von Chlor in eine analoge Substanz, durch Salpetersäure in ein durch Wasser abschreibbares, schweres, butterartig erstarrendes, in Alkohol mit chromgrüner Farbe lösliches und daraus in farbloser, in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{14} H_7 N_6 O_{10}$ entsprechenden Nadeln krystallisirende Materie und durch rauchende Schwefelsäure in eine der Schwefelweinsäure analoge Säure und einen in feinen seidenartigen Nadeln krystallisirenden, wahrscheinlich dem Sulfobenzid analog zusammengesetzten Körper verwandelt, bei der Destillation über wasserfreie Phosphorsäure aber nicht verändert wird.

Wird das schwerere Gaultheriaöl mit Brom in Berührung gebracht, so bildet sich ein krystallinischer Körper, welcher im gereinigten Zustand farblose, glänzende Prismen bildet, bei $+ 145^{\circ}$ schmilzt, in höherer Temperatur flüchtig ist, sich gar nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst, mit Kali oder Natron krystallisirbare, durch Säuren wieder zerlegt und in der Hitze zerlegt werdende Verbindungen bildet, sich mit Ammoniak zu einem eigenthümlichen Körper verbindet, und die Constitution des Oels oder salicylsäueren Holzgeistes hat, in welchem aber 1 Aequival. Wasserstoff durch 1 Aequiv. Brom vertreten wird; neben diesem Körper bildet sich auch eine andere Substanz, welche aus der geistigen Lösung langsam in seidenartigen Nadeln niedergeschlagen wird, schon bei $+ 55^{\circ} C.$ schmilzt, nur theilweise flüchtig ist, sich fast gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, mit Kalilauge sich schon in der Kälte verbindet, nach dem Erwärmen der Lösung durch Säuren als Bromsalicylsäure niedergeschlagen wird, und $\frac{1}{2}$ Aequiv. Wasserstoff mehr als die erste Bromverbindung enthält. Eine dieser letzteren Bromverbindung entsprechende Verbindung wird bei vorsichtiger Einwirkung des Chlors gebildet; wirkt aber eine größere Menge Chlor auf das Gaultheriaöl, so erhält man eine der ersten Bromverbindung analog zusammengesetzte Chlorverbindung, welche in Nadeln krystallisirt, bei $+ 100^{\circ}$ schmilzt, in höherer Temperatur unzerlegt flüchtig nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich ist und sich mit kalter Kalilauge unverändert und mit Ammoniak verbindet.

Wird das Gaultheriaöl bei niedrig gehaltener Temperatur mit Salpetersäure in Berührung gesetzt, so erhält man einen krystallinischen Körper, welcher nach dem Reinigen äußerst feine gelbliche Nadeln bildet, bei $+ 88$ bis 90° schmilzt, bei vorsichtiger Erwärmung fast vollständig flüchtig ist, sich wenig in kaltem Wasser löst, in kochendem Wasser zu einem unter sinkenden Oele schmilzt, sich leicht in Alkohol, kalter Kali- und Natronlauge, aber nicht in Ammoniak löst, beim Kochen mit überschüssigem Kali in farbloses, ätherisch riechendes, brennbares Destillat zerfällt und im Rückstand Indigsäure liefert, und wie das indigsaure Methyloxyd oder der Formel $C_{16} H_7 NO_{10}$ oder $C_2 H_3 O$ (Methyloxyd) + $C_{14} H_4 NO_9$ (Indigsäure) entsprechend zusammengesetzt ist; wird dieses indigsaure Methyloxyd mit Ammoniak in Berührung gebracht, so bildet sich Anilamid, welches glänzend gelbe, zum Theil ohne Zersetzung flüchtige, kleine Krystalle bildet,

sich leicht in Alkohol und kalten Alkalien ohne Zersetzung, in erhitzten aber unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von indigsaurem Alkali löst und der Formel $C_{14}H_6N_2O_8$ entsprechend zusammengesetzt ist. Wird das indigsaure Methyloryd der Einwirkung rauchender Salpetersäure bei gelinder Erwärmung ausgesetzt, so bilden sich ölige, schwere Tropfen, welche beim Erkalten erstarren, aus Alkohol in langen blasgelben Nadeln krystallisiren, in der Hitze in feinen gelblichen Nadeln flüchtig sind, sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, in Wasser gelöst nicht auf Eisenoxydsalze röthend wirken und der Formel $\frac{C_{32}H_{13}N_3O_{24}}{2}$ entsprechend zusammengesetzt sind; wird

dieser eigenthümliche Körper mit einem Ueberschuß von Salpetersäure gekocht, so verwandelt er sich in Kohlenstoffsaure.

Oleum Hedwigiae, Hedwigiaöl.

Das aus dem Harze von *Hedwigia balsamifera* durch Destillation mit Wasser dargestellte ätherische Del ist nach Bonastre gelblich, leichter als Wasser, von terpeninähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, löst sich in 4 Theilen Alkohol, in allen Verhältnissen in Aether und wird durch Salzsäure amaranthroth und durch kalte Salpetersäure roth gefärbt, in der Hitze aber in ein gelbes Harz verwandelt.

Oleum Hyssopi, s. Bd. 1. S. 725.

Das Isopöl ist nach Stenhouse im frischen Zustand farblos, wird aber an der Luft gelblich und harzig und sein Siedepunkt ist anfangs bei $+142^\circ$, steigt aber zuletzt bis zu $163^\circ C.$, wo es sich färbt; die bei 142° , 149° und 163° überdestillirenden Dele sind verschiedenartig zusammengesetzt und lassen sich als die verschiedenen Dryde eines Kohlenwasserstoffes betrachten.

Oleum Jasmini, Jasminöl.

Die Blüthen von *Jasminum officinale* enthalten nur eine geringe Menge ätherisches Del, welches durch ein fettes Del ausgezogen und durch Destillation mit wenig Wasser abgeschieden wird. Das Del scheidet schon bei $+6^\circ C.$ Jasminstearopten ab, welches in glänzenden Blättern krystallisirt, bei $+12,5^\circ C.$ schmilzt, leichter als Wasser ist, keinen Geruch hat und einen camphorähnlichen Geschmack besitzt, sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Oelen, gar nicht in Essigsäure löst, mit Jod sich schwach erwärmt und eine rothe, bald grasgrün werdende Verbindung bildet, auf Kalium nicht oxydirend wirkt und von Salpetersäure leicht, von Salzsäure und Schwefelsäure aber nur theilweise gelöst wird.

Oleum Lauri aethereum, s. Bd. 1. S. 726.

Oleum Lavendulae, s. Bd. 1. S. 726.

Das Lavendelöl ist auch von Kane elementarisch untersucht worden, welcher in der Analyse eines Deles mit Saussure fast ganz gleiche Resultate, bei der Analyse eines anderen Deles aber einen Kohlenstoffüberschuß erhielt. Das aus dem Del bei Luftzutritt sich abscheidende Lavendelstearopten oder der Lavendelcamphor wurde schon von Proust für identisch mit dem gewöhnlichen Camphor gehalten und Dumas wies nach, daß es wirklich dieselbe Zusammensetzung habe.

Oleum Ledi palustris, Vorschöl.

Das Del von *Ledum palustre* ist nach Graßmann gelb und leichter als Wasser, hat einen sehr durchdringenden Geruch und brennend gewürzhaften Geschmack, verursacht Betäubung und scheidet das Vorschstearopten ab, welches in zarten, weißen, glänzenden Prismen krystallisirt, fast geruchlos und in der Hitze unter Verbreitung betäubend wirkender Dämpfe flüchtig

ist und sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether, dagegen nur schwierig in Säuren und Alkalien löst.

Oleum Ligni Rhodii, s. Bd. 1. S. 730.

Oleum Lycopi, Wolfsfußöl.

Das in *Lycopus europaeus* enthaltene ätherische Del ist nach Geiger grün, leichter als Wasser und schon bei + 12°C. butterartig.

Oleum Macis, s. Bd. 1. S. 727.

Oleum Majorannae, s. Bd. 1. S. 727.

Das Majoranöl setzt mit der Zeit, selbst in gut verschlossenen Gefäßen, das Majoranstearopten ab, welches weiß, hart und geruchlos ist, bei + 112°C. nichts verliert, bei 140° noch nicht flüchtig und erst in höherer Temperatur, aber ohne Zersetzung, flüchtig ist, ein größeres spec. Gewicht als das Wasser hat, sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Aether, Kalilauge und Salpetersäure löst, von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wird, sich mit salzsaurem Gas, aber nicht mit Ammoniak verbindet und nach Mulder der Formel $O_{14}H_{15}O_3$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Oleum Massoy, Massoyöl, s. Massoycamphor.

Oleum Melissa, s. Bd. 1. S. 727.

Oleum Menthae crispae, s. Bd. 1. S. 728.

Oleum Menthae piperitae, s. Bd. 1. S. 728.

Das Pfefferminzöl ist von Blanchet und Sell und ein zwischen + 188 bis 193°C. siedendes Del von 0,899 spec. Gewicht von Kane untersucht worden; das bei einer niederen Temperatur sich abscheidende Pfefferminzstearopten, welches sich in dem amerikanischen Pfefferminzöl immer, in dem deutschen nach Giese aber nur dann findet, wenn es aus dem blühenden Kraut genommen worden ist, bildet dreiseitige Prismen, schmilzt bei + 27°C., siedet bei + 208°C., hat einen brennenden Geschmack, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelalkohol und Holzgeist, woraus es durch Wasser pulverförmig niedergeschlagen wird, und in Aetzlauge, und wird von Salpetersäure roth gefärbt; es ist nach Dumas, Blanchet und Sell der Formel $C_{10}H_{10}O$ entsprechend zusammengesetzt und unterscheidet sich von dem von Blanchet und Sell untersuchten Pfefferminzöl dadurch, daß es ein Aequiv. Wasserstoff weniger enthält und seine Bildung durch Entziehung von 1 Aequiv. Wasserstoff durch den atmosphärischen Sauerstoff erklärt werden kann. Später hat Walter das Stearopten des amerikanischen Pfefferminzöles, welches auch unter dem Namen *Essence de Menthe crystallisée* im Handel vorkommt, einer umfassenden Untersuchung unterworfen; er erhielt durch Reinigung des käuflichen ein bei + 34° schmelzendes und bei + 213°C. siedendes Stearopten, welches er eben so zusammengesetzt fand, wie das von Blanchet, Sell und Dumas untersuchte, aber durch die Bestimmung des spec. Gewichtes des Dampfes, welches = 5,455 ist, der Formel $C_{20}H_{20}O_2$ entsprechend zusammengesetzt fand; mit Brom findet eine heftige Reaction und unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure die Bildung einer schön rothgefärbten Verbindung statt; Jod wirkt nur wenig darauf. Durch mehrmalige Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure und Destillation oder durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme, wiederholte Behandlung der sich abscheidenden, leichteren, halbflüssigen Masse mit frischer Schwefelsäure und nachherige Behandlung mit Wasser und Aetzkalk wird das Pfefferminzstearopten in ein sauerstofffreies Del, das Menthen, verwandelt, welches klar, durchsichtig und sehr beweglich ist, einen angenehmen Geruch und einen durchbringenden Geschmack

besitzt, bei $+ 163^{\circ}$ siedet, ein spec. Gewicht von 0,851 und in Dampfform von 4,835 hat, mit ruhender Flamme verbrennt, von wenig Alkohol und Aether getrübt, von mehr und auch von Terpenhinöl vollständig, aber gar nicht von Wasser gelöst, von Schwefelsäure nicht verändert und von kalter Salzsäure gelb, von erhitzter roth gefärbt, durch concentrirte Salpetersäure in der Wärme in eine gelbe, ölige, nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser und Alkohol lösliche, der Formel $C_{10} H_8 O_6$ entsprechend zusammengesetzte, aber nicht näher untersuchte Materie und durch Chlor in eine syrupartige, gelbe Flüssigkeit verwandelt wird, welche schwerer als Wasser ist, mit ruhender grüner Flamme verbrannt, in Alkohol, Holzgeist, Aether und Terpenhinöl löslich ist und von concentrirter Schwefelsäure intensiv roth gefärbt wird. Das Menthen ist nach Walter der Formel $C_{20} H_{18}$ entsprechend zusammengesetzt und das Pfefferminzstearopten demnach ein Hydrat des Menthens; in der Verbindung des Chlors mit dem Menthen sind 5 Aequiv. seines Wasserstoffes durch 5 Aequiv. Chlor vertreten; eine andere Chlorverbindung des Menthens bildet sich, wenn man das Pfefferminzstearopten mit Phosphorchlorid behandelt, wobei man einen öfartigen, gelben Körper erhält, welcher leichter als Wasser ist, bei $+ 204^{\circ}$ siedet und sich dabei zersetzt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether und Terpenhinöl löst, bei der Behandlung mit Kalium in der Wärme Chlorkalium bildet, durch eine concentrirte geistige Kalilösung nicht zersetzt und durch Schwefelsäure blutroth gefärbt wird und der Formel $C_{20} H_{17} Cl$ entsprechend zusammengesetzt ist. Bei der Behandlung des geschmolzenen Pfefferminzstearoptens mit Chlorgas im Dunkeln bildet sich ein intensiv gelber Körper, welcher schwerer als Wasser und wenig in diesem, aber leicht in Alkohol, Aether und Terpenhinöl löslich ist, von Schwefelsäure roth gefärbt wird und mit grüner, ruhender Flamme verbrennt; er entsteht auf die Weise, daß 2 Aequiv. Pfefferminzstearopten bei Berührung mit 10 Aequiv. Chlor 5 Aequiv. Wasserstoff an Chlor abgeben und dagegen 5 andere Aequiv.

Chlor aufnehmen, indem er der Formel $\frac{C_{40} H_{31} Cl_5 O_4}{2}$ entsprechend zusammengesetzt ist; läßt man hingegen auf das geschmolzene Pfefferminzstearopten am Sonnenlichte Chlor einwirken, so entsteht ein gelblich-grauer, klebriger, etwas in Alkohol löslicher und sich erst nach längerer Zeit mit Schwefelsäure roth färbender Körper, welcher auf die Weise entsteht, daß 4 Aequiv. Pfefferminzstearopten bei der Berührung mit 44 Aequiv. Chlor 22 Aequiv. Wasserstoff an Chlor abgeben und 22 Aequiv. Chlor aufnehmen, indem er der Formel $\frac{C_{80} H_{50} Cl_{22} O_8}{4}$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Oleum Menthae Pulegii, Oleum Pulegii, Poleyöl.

Das durch Destillation des Krautes von *Mentha Pulegium* mit Wasser darzustellende Del hat im Handel gewöhnlich ein spec. Gewicht von 0,927 bis 0,939, im rectificirten Zustande aber von 0,925 und kocht dann bei $+ 185^{\circ}C$.; es hat nach Kane ganz dieselbe Zusammensetzung wie der gewöhnliche Camphor und enthält im rohen Zustande Stearopten.

Oleum Menthae viridis, Römisch-Minzenöl.

Das durch Destillation des Krautes von *Mentha viridis* mit Wasser darzustellende ätherische Del hat im Handel ein spec. Gewicht von 0,914, durch Destillation aber so viel wie möglich von dem Stearopten befreit von 0,876, siedet dann constant bei $+ 166^{\circ}C$. und ist nach Kane der Formel $C_{33} H_{28} O$ entsprechend zusammengesetzt.

Oleum Millefolii, s. Bd. 1. S. 729.

Oleum Myricae Gale, Gagelöl.

Durch Destillation der Blätter von *Myrica Gale* mit Wasser darzustellen; es ist dunkelgelb, von 0,876 spec. Gewicht, wird schon bei + 12° C. durch Absezung des $\frac{1}{10}$ betragenden Stearoptens fest, hat einen angenehmen, der Mutterpflanze gleichen Geruch und einen anfangs milden, dann brennenden und zusammenziehenden Geschmack, löst sich nur wenig in Alkohol, leicht in Aether und färbt sich mit Jod grün, ohne zu verpuffen; es ist nach Rabenhorst der Formel $C_{14}H_{16}O_2$ entsprechend zusammengesetzt, die Analyse war jedoch mit einem stearoptenhaltigen Oele angestellt; merkwürdig ist der geringe Wasserstoffgehalt dieses Oeles und der Umstand, daß es die Elemente der wasserfreien Benzoesäure enthält, in welcher 1 Aequiv. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Wasserstoff vertreten wird.

Oleum Myrrhae, s. Bd. 1. S. 729.**Oleum Nigellae, Schwarzkümmelöl.**

Das durch Destillation des Schwarzkümmels mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Reinsch klar und leichter als Wasser, schillert im reflectirten Lichte und riecht nicht nach Schwarzkümmel, sondern nach Fenchelöl und Bittermandelöl; bei der Rectification mit schwacher Kalilauge erhält man ein nicht schillerndes und nur schwach riechendes Del und bei der Zerlegung der von dem überschüssigen Del getrennten alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure unter Entwicklung eines camphorähnlichen Geruches reichliche weiße Flocken, welche durch Aether abgeschieden und verdunstet ein butterartiges, camphorähnlich riechendes Del hinterlassen.

Oleum Nucistae aethereum, s. Bd. 1. S. 729.

Das Muskatnußöl setzt nach längerem Stehen das Muskatnußstearopten oder Myristicin in einer krystallinischen Kruste ab; aus seiner Lösung in 19 Theilen kochendem Wasser erstarrt es beim Erkalten mit diesem zu einer schneeweißen, krystallinischen Masse, aus der sich das Wasser auspressen läßt und dieses giebt beim Verdunsten noch mehr Stearopten in farblosen, wasserklaren, langen und dünnen prismatischen Tafeln mit zweiflächiger Zuspizung; es ist schwerer als Wasser, schmilzt erst über dessen Siedepunkt, fließt dann wie Del und verdampft in stärkerer Hitze mit Hinterlassung eines Kohlenrückes; bei der trockenen Destillation zerlegt es sich etwas, indem zuerst ein wasserklares und später ein gelbes Del mit etwas aromatisch riechendem und brennend schmeckendem, alkalisch reagirendem, aber ammoniakfreiem (?) Wasser übergeht; es hat einen aromatischen Geruch und Muskatgeschmack, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, löst sich auch in Säuren, wird aber daraus durch Wasser niedergeschlagen und ist nach Mulder der Formel $C_{16}H_{16}O_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Oleum Olibani, Weihrauchöl.

Das durch Destillation des Weihrauches mit Wasser darzustellende Del ist nach Stenhouse farblos, von 0,866 spec. Gewicht, und dem Terpenthinöl nicht unähnlichem Geruch, verhält sich sonst wie das Elemöl und ist merkwürdiger Weise wie das Römisch-Minzenöl zusammengesetzt.

Oleum Origani cretici und vulgaris, s. Bd. 1. S. 729 u. 730.**Oleum Parmeliae, Wandflechtenöl.**

Ist nach Gumprecht in *Parmelia parietina* in sehr geringer Menge enthalten, von grüner Farbe und butterartiger Consistenz, leichter als Wasser und von einem unangenehmen, schimmelartigen Geruch und Geschmack.

Oleum Petroselini, Petersilienöl.

Das durch Destillation des Petersiliensamens mit Wasser darzustellende ätherische Del ist gelblich oder grünlich und schwerer als Wasser und hat

einen etwas brennenden Geschmack. Durch Schütteln mit Wasser wird es nach Bley in ein dünnflüssiges, leichtes und in ein dickflüssiges, schweres, in der Kälte krystallisirendes Del zerlegt; auch durch Destillation läßt sich das Petersilienöl nach Viebig und Weidemann in ein übergehendes, farbloses, flüssiges, leichtes, bei $+ 160^{\circ}$ siedendes, stark nach Petersilie riechendes, Salzsäuregas absorbirendes und wie das Terpenhinöl zusammengesetztes Del und in einen braunen, harzigen, nicht krystallisirbaren, ohne Zersetzung nicht flüchtigen Körper scheiden, welcher der Formel $C_{12}H_8O_3$ entsprechend zusammengesetzt ist. Aus der gesättigten Lösung des Petersilienöls in Wasser scheidet sich nicht selten das Petersilienstearopten in langen Prismen aus, welche bei $+ 30^{\circ} C.$ schmelzen, und Bolle fand in einem schlecht aufbewahrten Del eine krystallinische Substanz, welche ebenfalls bei $+ 30^{\circ}$ schmolz, durch eine Art Ausfäulung in eine weniger schmelzbare und eine bei $+ 21^{\circ}$ schmelzende Substanz zerfiel, bei $+ 300^{\circ} C.$ zerlegt wurde, ohne zu sublimiren, schwerer als Wasser war, sich nicht in diesem und in Alkalien, aber leicht in Alkohol und Säuren löste und von Blanchet und Sell der Formel $C_{12}H_7O_2$ entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Oleum Phellandrii, Wasserfenchelöl.

Durch Destillation des Wasserfenchels mit alkalischem Wasser erhielt Frichinger ein bräunlich-gelbes, ammoniakhaltiges, ätherisches, stark aromatisch riechendes und schmeckendes Del, welches auf den thierischen Organismus narkotisch zu wirken scheint, demnach vielleicht ein dem Coniin analoges Alkaloid enthält.

Oleum Philadelphii coronarii, Pfeifenstrauchöl.

Von Buchner d. J. durch Ausziehen der Blüten mit Aether, Abdestilliren des Aethers, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Vermischen der geistigen Lösung mit dem ätherischen Destillat, Entziehen des Alkohols durch Chlorcalcium und freiwillige Verdunstung, aber nicht ganz frei von Fett dargestellt.

Oleum Pichurim, Pichurimöl.

Durch Destillation der Pichurimbohnen mit reinem Wasser wird ein ätherisches Del erhalten, welches zugleich viel Pichurimstearopten enthält und deshalb schon bei mittlerer Temperatur erstarret; es ist schmutzig weiß, riecht schwach, schmeckt scharf, und bitter, und bräunt sich an der Luft; das daraus abgeschiedene Stearopten ist nach Bonastre weiß, glänzend, krystallinisch, fast geruchlos, von schwach aromatischem Geschmack, flüchtig und nicht in kaltem, aber leicht in heißem Alkohol und in Aether löslich. Werden hingegen die Pichurimbohnen mit schwefelsäurehaltigem Wasser der Destillation unterworfen, so geht ein stearoptenfreies Del über, welches blaßgelb und leichter als Wasser ist, dem Lorbeeröl und Sassafrasöl ähnlich riecht und sich leicht in Weingeist löst; es scheint demnach das Stearopten eine durch heißes Wasser nicht zersehbare Verbindung mit der Schwefelsäure einzugehen.

Oleum Pimentae, Nelkenpfefferöl.

Durch Destillation der Fruchtkapseln von Myrtus Pimenta mit Wasser darzustellen; es ist nach Bonastre fast farblos oder gelblich, schwerer als Wasser, von dem Nelkenöl ähnlichem Geruch und scharfem und brennendem Geschmack, wird von Salpetersäure anfangs roth und nach stattgefundenem Aufbrausen rothfarben gefärbt und geht mit den Salzbasen ganz wie das Nelkenöl Verbindungen ein, die jedoch noch nicht näher untersucht sind.

Oleum Pimpinellae, Pimpinellwurzelöl.

Aus der Wurzel von Pimpinella saxifraga erhielt Bley ein gold-

gelbes, dünnflüssiges, sehr flüchtiges, leichtes, unangenehm petersilienartig riechendes, bitter und kratzend schmeckendes und durch Salpetersäure roth und in eine braune Harzmasse verwandelt werdendes Del und aus der Wurzel von *Pimpinella magna* ein zähes, hellblaues, mit der Zeit grün werdendes Del, welches bitter und kratzend wie die Wurzel schmeckt und durch rauchende Salpetersäure in ein braunes, geruchloses und durch Schwefelsäure in ein ähnliches, aber noch riechendes Harz verwandelt wird.

Oleum Populi, Pappelöl.

Das durch Destillation der Knospen von *Populus nigra* mit Wasser darzustellende Del ist nach Pelletier farblos, leichter als Wasser, von angenehmem Geruch und löst sich nicht in Wasser, nur schwierig in Alkohol, aber leicht in Aether.

Oleum Rosmarinae, s. Bd. 1. S. 763.

Das Rosmarinöl ist nach Kane $C_{15}H_{25}O_2$, entsprechend zusammengesetzt und läßt sich hiernach als ein Hydrat des Terpeninöles betrachten ($= 9C_5H_9 + 2HO$) vergl. unten; beim freiwilligen Verdunsten oder in Berührung mit Kali bildet sich das Rosmarinsteaeropten, welches mit Proust mit dem gewöhnlichen Camphor identisch sein soll, aber in der neueren Zeit noch nicht wieder untersucht worden ist. Bei der Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure und Rosmarinöl erhält man nach Kane ein lauchartig, aromatisch, dem Nestölen ähnlich riechendes Del, das Rosmarin, welches im reinen Zustand ein spec. Gewicht von 0,867 hat, bei $+173^\circ$ siedet und wie das Terpeninöl zusammengesetzt ist.

Oleum Rosarum, s. Bd. 1. S. 731.

Das dem Rosenöl beigemengte Rosensteaeropten läßt sich entweder durch Abkühlung und Auspressen oder am besten dadurch abscheiden, daß man jenes in der dreifachen Menge Alkohol von 0,85 spec. Gewicht aufnimmt, wobei das Steaeropten ungelöst bleibt und durch Auflösen in Aether und Fällen der ätherischen Lösung mit Weingeist gereinigt wird. Es bildet breite, durchsichtige, farblose Krystallblätter, hat bei gewöhnlicher Temperatur Wachsconsistenz, schmilzt bei $+35^\circ$, erstarrt bei $+34^\circ$, ist jedoch noch bei $+25^\circ C.$ butterartig, siedet bei $+280^\circ$ bis $300^\circ C.$, löst sich nur in 500 Theilen Alkohol von 0,806 spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur, etwas mehr in absolutem Alkohol, aber sehr leicht in Aether und ätherischen Oelen und wird von concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe aufgenommen, von Salzsäure und Salpetersäure nur wenig verändert, von Essigsäure und auch etwas von Kalilauge gelöst und durch Säuren daraus gefällt, aber nicht von Ammoniak aufgenommen; es ist nach den Untersuchungen von Saussure, Blanchet und Sell, welche gleiche Resultate erhielten, wie das ölbildende Gas zusammengesetzt.

Oleum Rutae, s. Bd. 1. S. 732.

Das Rautenöl ist nicht, wie a. a. D. fälschlich angeführt ist, der Formel $C_{23}H_{28}O_3$, sondern der Formel $C_{28}H_{38}O_3$ entsprechend zusammengesetzt und demnach als das Dryd eines Kohlenwasserstoffes zu betrachten.

Oleum Salviae, s. Bd. 1. S. 833.

Das Salbeiöl ist nach Kochleder ein Gemenge verschiedener Oele, welche als die Dryde eines der Formel C_6H_8 entsprechenden Kohlenwasserstoffes betrachtet werden können; ein achtfähriges von im Herbst gesammelten Pflanzen bereitetes und in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrtes Del, welches sich allmählig kaum gefärbt hatte, wurde bei $+135^\circ$ destillirt, das zuerst übergehende $\frac{1}{2}$, im Delbade über Chlorcalcium bei $+128$ bis $130^\circ C.$ rectificirt, wobei das erste $\frac{1}{4}$ des Destillates farblos erhalten wurde, cam-

phorartig roch und der Formel $C_{12}H_{10}O = 2C_6H_5 + O$ entsprechend zusammengesetzt war; eine andere Portion dieses alten Oeles wurde bei $+130$ bis $140^\circ C.$ bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt, das Destillat über Chlorcalcium bei $+96$ bis 105° rectificirt und die letzten übergehenden Tropfen der Formel $C_{18}H_{15}O_2 = 3C_6H_5 + 2O$ entsprechend zusammengesetzt gefunden; dieselbe Zusammensetzung hatten die ersten bei $+150^\circ$ übergehenden Tropfen der zweiten Hälfte des Destillates eines bei 160° rectificirten zweijährigen Salbeioles, während ein eben solches zweijähriges Del bei Abdestillation zu $\frac{1}{4}$ bei $+130$ bis $145^\circ C.$ und nachheriger Abdestillation des Rückstandes mit Wasser ein schwach gelb gefärbtes, nach Salbei riechendes Del gab, welches der ersten Formel entsprechend zusammengesetzt war; dasselbe zweijährige Del gab bei der Destillation über etwas Kalihydrat ohne Gasentwicklung anfangs ein der Formel $C_{30}H_{25}O = 5C_6H_5 + O$ und später ein der Formel $C_{60}H_{50}O_2 = 10C_6H_5 + 3O$ entsprechend zusammengesetztes Del und zuletzt unter Wasserstoffgasentwicklung ein brennend riechendes Del, welches der Formel $C_{22}H_{20}O_2$ entsprechend zusammengesetzt war; achtjähriges Salbeiol mit großem Ueberschuß von Kalihydrat in Bewegung gesetzt und dann destillirt, gab in dem Zeitpunkt, wo das Kalihydrat schmolz, unter Wasserstoffgasentwicklung ein farbloses, brennend riechendes Del, welches der Formel $C_{22}H_{20}O$ entsprechend zusammengesetzt war. — Kochleder machte noch die Beobachtung, daß sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Salbeiol gewöhnlicher Camphor bilde; erhitzt man nämlich rauchende Salpetersäure bis zum Sieden und läßt tropfenweise Salbeiol hinzukommen, so löst sich dieses unter reichlicher Entwicklung von Kohlenäure und Stickstoffoxydgas zu einer rothgelben Flüssigkeit auf, welche nach dem Verdünnen mit dem vierfachen Volumen Wasser beim Erhitzen in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Destillirapparat eine weiße Materie in den kälteren Theilen absetzt, welche ganz wie Camphor zusammengesetzt ist; er bildet sich auch beim Vermischen des Salbeioles mit kalter concentrirter Salpetersäure, wobei eine starke Erhitzung und die Bildung eines rothen Harzes stattfindet; bei der nachherigen Destillation des Gemisches erhält man den Camphor mit einem Del verunreinigt und im Rückstand ein gelbrothes, brüchiges Harz.

Oleum Sagapeni, Sagapenöl.

Das durch Destillation des Sagapenharzes mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Brandes blaßgelb, dünnflüssig, leichter als Wasser und hat einen anfangs milden, dann erwärmend bitterlichen Geschmack und einen knoblauchartigen Geruch, den es an der Luft verliert, dabei dick wird und dann dem Terpenthin und Camphor ähnlich riecht; es löst sich leicht in Alkohol und Aether und wird von kalter Salpetersäure nicht verändert, von erhitzter aber unter Bildung von Oxalessäure dick und gelbroth und von concentrirter Schwefelsäure sogleich dunkelroth gefärbt.

Oleum Sambuci, Holunderblüthenöl.

Durch wiederholtes Cohobiren des Wassers über frische Holunderblüthen darzustellen, ist fest und krystallinisch, grünlich-weiß, hat einen bitterlich-brennenden, hintennach kühlenden Geschmack und ist neutral.

Oleum Sassafras, s. Bd. 1. S. 733.

Das Sassafrasöl scheidet beim längeren Aufbewahren eine große Menge Sassafrasstearopten ab, welcher durchsichtige, farblose, geschoben vierseitige oder unregelmäßige sechsseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung bildet, von 1,245, im geschmolzenen Zustand von 1,110 spec. Gewicht ist, schon bei der Wärme der Hand schmilzt und erst bei $+7,5^\circ$ wieder zu

einer krystallinischen Masse erstarrt, durch längere Berührung mit der Luft wieder flüssig wird und dann auch bei -4° noch nicht erstarrt, den Geruch und Geschmack des flüssigen Deles besitzt und sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, woraus es durch Wasser nicht niedergeschlagen wird; von concentrirter Schwefelsäure wird es zersezt, von concentrirter Salpetersäure zu einer rothen, blartigen Flüssigkeit gelöst, aus der sich bald ein zähes, braunes Harz abscheidet, und von Salzsäure, Essigsäure und Kalilauge selbst in der Wärme nicht aufgelöst.

Oleum Serpentariae, Schlangenzurzelöl.

Das ätherische Del der Wurzel von *Aristolochia Serpentaria* ist gelblich, von durchdringendem camphorartigen Geruch und Geschmack und reducirt Goldchlorid ohne Verlust seines Geruches.

Oleum Serpillae, s. Bd. 1. S. 734.

Oleum Spicae, s. Bd. 1. S. 727.

Das Spiköl, welches einen minder angenehmen Geruch als das Lavendelöl hat und von *Spica latifolia* gewonnen wird, enthält nach Proust ebenfalls viel Spikstearopten, welcher durch Auspressen und Sublimation zu reinigen und dann identisch mit dem gewöhnlichen Camphor ist.

Oleum Spiraeae, Spiräaöl.

Durch Destillation der Blüten von *Spiraea ulmaria* mit Wasser und wiederholtes Cohobiren des wässerigen Destillates über frische Blüten darzustellen, ist nach Vagenstecher nicht fertig gebildet, sondern entsteht erst durch die Einwirkung des Wassers. Das erhaltene Del ist ein Gemenge von zwei oder drei flüchtigen Stoffen; es scheidet bei mehrwöchentlichem Stehen bei -18 bis 20° C. große, durchsichtige Krystalle einer Säure aus, welche bei gewöhnlicher Temperatur zerfließen, und enthält außerdem noch nach Ettling eine camphorartige, in weißen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende, bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibende Materie. Wird das rohe Spiräaöl mit Kalilauge behandelt, so verbindet sich der saure Körper mit dem Kali und es scheidet sich ein nicht saures Del ab, welches in der Kälte nur zum Theil gesteht, honigähnlich riecht, von Chlor bestig angegriffen wird und damit unter Salzsäureentwicklung eine grüne Verbindung bildet und der Formel $C_2 H_3 O_4$ entsprechend zusammengesetzt ist. Löwig, welcher sich mit der Ermittlung der chemischen Verhältnisse des Spiräaöles beschäftigte, nannte den sauren Bestandtheil desselben, abgeleitet von einer eigenhümlichen Radical, dem Spiroyl, welches in jenem mit Wasserstoff zu einer Wasserstoffsäure verbunden sei, Spiroylwasserstoffsäure, und fand diese der Formel $C_{13} H_5 O_4$ oder $C_{13} H_5 O_4 + H$ entsprechend zusammengesetzt, und beschrieb ihr Verhalten gegen die basischen Dryde, gegen Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure, wobei er verschiedene Verbindungen des Radikales mit Chlor, Brom und Jod, das Chlorspiroyl, Bromspiroyl und Jodspiroyl und durch die Einwirkung der Salpetersäure eine neue Säure, die Spiroylsäure oder Nitrospiroylsäure darstellte, welche neben den Elementen des Spiroyls die der Salpetersäure enthält. Dumas suchte jedoch bald darauf die Identität dieser sog. Spiroylverbindungen mit den Salicylverbindungen wahrscheinlich zu machen, was später von Piria und Ettling außer Zweifel gesetzt wurde, da ersterer die Bildung der sog. Spiroylwasserstoffsäure durch Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali aus Salicin und letzterer darthat, daß sowohl das Produkt dieser Einwirkung, welches nach der Salicyltheorie salicylige Säure oder Salicylwasserstoff (s. Salicin) genannt wurde, als auch der in dem gemischten Spiräaöl vorkommende saure Körper

ganz gleichartig und (im wasserfreien Zustand) der Formel $C_{14}H_{10}O_2$ entsprechend zusammengesetzt seien. Wöhler gab später ein wohlfeileres Verfahren zur Erzeugung des Spiroylwasserstoffes oder der salicyligen Säure an, als das von Piria angegebene (s. Salicin) ist; man soll nämlich nach Ersterem sehr gesättigte Abkochungen salicinreicher Weidenrinden bis zur Extraktionssistenz verdunsten und 1 Theil dieses Extractes mit einem Gemische von 1 Theil saurem chromsaurem Kali, $2\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure und 20 Theilen Wasser der Destillation unterwerfen, so lange noch Del mit dem Wasser übergeht, das ganze Destillat mit einem Alkali sättigen, vorsichtig eindampfen, den salzigen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destilliren, das ölige Destillat mit etwas Wasser waschen und über Chlorcalcium rectificiren.

Oleum Syringae, Lilacöl.

Wird nach Favrot auf die Weise dargestellt, daß man die frischen Blumenblätter von *Syringa vulgaris* mit Aether erschöpft, diesen möglichst durch Aufgießen auf frische Blumenblätter sättigt und dann der Ruhe überläßt, wo sich die gelbliche Flüssigkeit in zwei Schichten trennt, von denen die obere das ätherische Del enthält; sie wird einer vorsichtigen Destillation unterworfen und das Destillat durch Ausstellen an die Luft von dem mit übergegangenem Aether getrennt, wobei das Del als eine dickliche Masse hinterbleibt, die sich durch Filtriren in eine wachsähnliche Substanz und ein gelbes, flüssiges Del trennen läßt, welches mit der Zeit noch mehr von ersterer absetzt.

Oleum Tanaceti, s. Bd. 1. S. 735.

Das Rainfarnöl giebt nach Persoz bei der Behandlung mit Chromsäurelösung eine nicht unbedeutende Quantität Camphor, welcher ganz wie der gewöhnliche Camphor zusammengesetzt ist; Persoz konnte nicht entscheiden, ob dieser Camphor schon fertig gebildet in dem Oele enthalten oder ein Produkt der Oxydation durch Chromsäure sei.

Oleum Theae, Theeöl.

Wurde von Mulder aus dem hieran am reichsten Haysanthee dargestellt, daß er diesen mit Aether auszog, den ätherischen Auszug an der Luft größtentheils verdampfen ließ, den Rückstand mit etwas Wasser der Destillation unterwarf, durch Chlorcalcium das Wasser entfernte und durch Ausstellen an der Luft den Rückhalt von Aether verdunsten ließ; es ist citronengelb, leichter als Wasser, erstarrt leicht und hat den Geruch des Thees in so hohem Grade und ist so betäubend, daß es auf Menschen und Thiere als Gift wirken würde, besitz aber in Verbindung mit Gerbstoff harn- und schweißtreibende Wirkungen.

Oleum Thujae, Lebensbaumöl.

Das ätherische Del von *Thuja occidentalis* ist gelblichgrün, riecht dem Rainfarn ähnlich, schmeckt camphorartig und wird gegen Würmer angewendet. — Nach Schweizer ist es im frischen Zustand vollkommen farblos, wird aber bald gelblich, hat den eigenthümlichen Geruch und einen scharfen Geschmack, ist leichter als Wasser, löst sich nur wenig darin, aber leicht in Alkohol und Aether und enthält im durch Chlorcalcium entwässerten Zustande zufolge zweier mit verschiedenen Oelen angestellten Untersuchungen 77,99 und 77,25 Kohlenstoff, 10,73 und 11,11 Wasserstoff, 11,28 und 11,64 Sauerstoff; es ist aber ein Gemenge verschiedener Oele, denn Schweizer fand in dem

bei 193°, bei 195 bis 197° und bei 197 bis 206° C., überdestillirenden Oele

71,00 "	70,55 "	" "	76,13 Kohlenstoff
10,61 "	10,76 "	" "	10,67 Wasserstoff
18,39 "	18,69 "	" "	13,20 Sauerstoff

woraus sich aus den beiden ersteren Analysen die Formel $C_{10}H_8O_2$ und aus der letzten die Formel C_8H_8O berechnen läßt. Durch Kalihydrat wird das Lebensbaumöl augenblicklich schwarzbraun gefärbt und bei der Destillation wird ein Theil desselben verharzt, während ein anderer Theil überdestillirt, dessen Menge sich durch wiederholte Rectification über Kalihydrat immer mehr vermindert; ein fünfmal über Kalihydrat rectificirtes Del war der Formel $C_{10}H_8O_2$ entsprechend zusammengesetzt; der in der alkalischen Lauge sich abscheidende harzige Klumpen löst sich leicht in Wasser, und aus dieser Lösung scheiden Säuren ein rothbraunes, leicht schmelzbares, in Weingeist lösliches und hieraus zum Theil durch eine reine weingeistige Bleizuckerlösung, zum anderen Theil aber nur unter gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak fällbares Harz aus, während aus der von dem harzigen Klumpen getrennten alkalischen Flüssigkeit Säuren eine geringe Menge eines Oeles scheiden, welches mit dem Carvacrol identisch ist. — Jod wird vom Lebensbaumöl in bedeutender Menge aufgenommen und beim Erhitzen findet eine sehr lebhafte Reaction statt, wobei nach Entfernung des Feuers die Flüssigkeit fortfließt und neben einer geringen Menge Jodwasserstoffsäure ein Del überdestillirt, welches nach wiederholter Behandlung mit Jod und endlicher Rectification über gebrannten Kalk und zuletzt über Kalium einen Kohlenwasserstoff, das Thujon giebt, welches farblos ist, bei + 165 bis 175° C. siedet, und einen dem Terpenthinöl ähnlichen Geruch und einen scharfen Geschmack besitzt; seine Zusammensetzung konnte wegen Mangel an Material nicht ermittelt werden. Wird nach dem Uebergehen dieses Kohlenwasserstoffes das jodhaltige Gemische weiter erhitzt, so geht ein dunkelgefärbtes Del über, bis zuletzt Joddämpfe erscheinen; dieses Del löst sich zum größeren Theil in Kalilauge, während ein geringerer Theil ungelöst bleibt, der nach mehrmaliger Rectification über Aetzkalk ein eigenthümliches, dickflüssiges, gelbes, schwach riechendes, milde schmeckendes, mit stark ruhender Flamme brennbares Del giebt, welches leichter als Wasser ist und ebenfalls ein dem Colophon sehr ähnlicher Kohlenwasserstoff zu sein scheint. Die alkalische Lösung des wahren Oeles giebt nach der Zersetzung durch eine Säure und mehrmalige Rectification des abgeschiedenen Oeles über Aetzkalk eine nicht unbedeutende Menge Carvacrol. Die bei der Destillation des jodhaltigen Delgemisches zurückbleibende schwarzbraune Masse besteht aus einem dunkelrothbraunen, sauren, leicht in Aether, schwierig in Weingeist löslichen jodfreien Harz und einem kohlenartigen, in Alkohol und Aether unlöslichen Körper. — Durch Phosphorsäure wird das Lebensbaumöl selbst bei der Destillation wenig verändert, durch Schwefelsäure sogleich verharzt und durch Kalium unter Drydation desselben, aber ohne Entwicklung von Wasserstoffgas, in eine harzige Masse verwandelt.

Oleum Thymi, s. Bd. 1. S. 737.

Oleum Tiliae, Lindenblüthenöl.

Wird nach Winkler auf die Weise erhalten, daß man starkes Lindenblüthenwasser mit Kochsalz schwängert, dann mit Aether schüttelt und die sich abscheidende ätherische Schicht an der Luft verdampfen läßt;

es ist farblos, dünnflüssig, leicht destillirbar, löst Jod ohne Erhitzung und ist wenig zur Ausnahme des atmosphärischen Sauerstoffgases geneigt.

Oleum Valerianae, s. B. 1. S. 737.

Ueber die durch Drydation des Baldrianöles entstehende Baldriansäure ist schon a. a. D. und in diesem Band unter der Abtheilung „Pflanzensäure“ das Nöthige angegeben. Ganz neuerdings hat sich Gerhardt mit der Untersuchung des Baldrianöles beschäftigt. Nach diesem ist das Baldrianöl im frisch bereiteten Zustand durchsichtig, von nicht unangenehmem Geruch und neutral, besteht der Hauptsache nach aus zwei ätherischen Oelen und enthält noch drei andere Stoffe, die jedoch nur Nebenbestandtheile sind und nach dem Alter des Oeles und den Umständen, denen es ausgesetzt war, variiren; erst durch das Alter wird es dick, übelriechend und sauer und enthält dann eine camphorartige Substanz, welche durch Einwirkung von Feuchtigkeit auf das eine Oel entsteht und die verschiedenen Siedepunkte des Oeles bedingt. Die beiden Hauptbestandtheile des Baldrianöles nennt er Borneen und Valerol, ersteres wegen seiner Eigenschaft, unter gewissen Umständen in Borneocamphor überzugehen.

Man erhält das Borneen, wenn man die ersten Portionen des fractionirt-rectificirten Baldrianöles in einer Retorte mit Vorlage auf schmelzendes Kalihydrat tröpfeln läßt, wobei ein vollkommen farbloses Oel übergeht, welches gewöhnlich sehr veränderliche Mengen einer camphorartigen Substanz gelöst erhält, die durch oft wiederholte Rectifikationen und jedesmaliges Auffammeln der ersten Portionen des Destillates entfernt werden kann. Das Borneen ist dann ganz farblos, leichter als Wasser, siedet bei $+ 160^{\circ}$ C. constant, ist vollkommen flüchtig, hat einen terpenthinölartigen, aber angenehmen Geruch, bildet mit Chlorwasserstoffgas eine krystallisirbare Verbindung, wird durch überschüssiges Brom unter gelber Färbung weniger flüchtig und erleidet durch schmelzendes Kali keine Veränderung; wird es aber mit einer Kalilösung, und besonders mit einer geistigen, längere Zeit in Berührung gesetzt und nachher das Gemische der Destillation unterworfen, so tritt eine camphorartige Substanz auf, die alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des von Pelouze untersuchten Borneocamphors hat; sie ist dieselbe Substanz, welche sich zuweilen in dem Oele fertig gebildet vorfindet und entsteht dadurch, daß das Borneen, welches der Formel $C_{20}H_{16}$ oder dem Terpenthinöl, Citronenöl u. s. w. entsprechend zusammengesetzt ist, unter den angegebenen Umständen die Elemente von 2 Aequiv. Wasser aufnimmt. Bringt man hingegen das Borneen mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so tritt eine sehr heftige Reaction und Entwicklung von Salpetergas ein und die Flüssigkeit giebt beim nachherigen Sättigen mit kohlensaurem Natron und der Erhitzung in einem Destillirapparat eine reichliche Menge Camphor, welcher aber wie der Laurineencamphor, d. h. der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ entsprechend zusammengesetzt und daher als ein Drydationsprodukt des Borneens zu betrachten ist. Auch Ettling hatte schon früher die Bildung des Camphors aus dem Baldrianöl beobachtet und fast gleichzeitig mit Gerhardt stellte Kochleder denselben auf dieselbe Weise sowohl aus dem rohen Oel, als auch aus dem durch Kalihydrat von der Baldriansäure gereinigten Baldrianöl Camphor dar, welcher wie der Laurineencamphor zusammengesetzt war.

Die frühere Angabe Gerhards, daß das Borneen sich direkt an der Luft oxydire und in Camphor verwandle, widerrief derselbe später selbst, da das Vorhandensein des Camphors in demselben durch die nicht gehörige Reinigung bedingt sei, gehörig davon befreites Borneen aber später keine Spur dieser Substanz enthält.

Um den zweiten Bestandtheil des Baldriansöles, das Valerol zu isoliren, muß man die letzten Produkte der Destillation von jenem einige Zeit bei 200° erhalten und dann in Eis abkühlen lassen, wo sie gerinnen, wenn sie ganz rein von Borneen sind; zwei oder drei Rectificationen sind hinreichend, um es von Camphor und Baldriansäure zu befreien, da diese mit den ersten Portionen des Destillates fortgerissen werden; wird die Destillation rasch oder in einem Strome von Kohlensäuregas unternommen, so hinterbleibt kein harziger Rückstand, der sich sonst immer zeigt. Das Valerol bildet einige Grade unter 0° farblose und durchsichtige Prismen, welche sich bis zu +20° und darüber halten, dann aber undurchsichtig werden und schmelzen; es ist leichter als Wasser, hat keinen Baldriangeruch, sondern einen schwachen heuartigen Geruch, ist neutral, wird aber an der Luft durch Bildung von Baldriansäure sauer und nimmt dabei den widrigen, die Baldriansäure charakterisirenden Geruch an, wird dick und verharzt sich zum Theil; es löst sich wenig in Wasser, sehr leicht aber in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen; in Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe und wird daraus durch Wasser nur zum Theil abgeschieden, während ein anderer Theil mit der Schwefelsäure zu einer eigenthümlichen, mit Bleioxyd ein lösliches Salz gebenden Säure verbunden bleibt; kalte Salpetersäure wirkt fast gar nicht auf das Valerol, beim gelinden Erwärmen bildet sich aber unter Stickstoffgasentwicklung ein gelbes Harz, welches leichter als Wasser ist; durch überschüssiges Brom wird das Valerol unter dunkelgrün-bräunlicher Färbung pechartig ver dickt. Das Valerol absorbirt viel Ammoniakgas, ohne damit eine krystallinische Verbindung zu bilden; durch siedende Kalilauge wird es nicht merklich angegriffen, durch schmelzendes Kali aber unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Baldriansäure verwandelt. Das Valerol ist der Formel $C_{12}H_{10}O_2$ entsprechend zusammengesetzt; bei der Einwirkung des Kali's nimmt das Valerol die Elemente von 5 Aequiv. Wasser auf und giebt dagegen 6 Aequiv. Wasserstoff und die Elemente von 2 Aequiv. Kohlensäure ab, um in Baldriansäure überzugehen. Ein weiteres über Borneen und daraus entstehendes Borneol siehe im Artikel Camphor.

Oleum Zedoariae und Zingiberis, f. Bd. 1. S. 738.

c) Schwefelhaltige ätherische Oele.

Oleum Allii, Knoblauchöl.

Das durch Destillation der Zwiebel von *Allium sativum* mit Wasser darzustellende ätherische Oel ist sehr flüchtiger Natur und geht deshalb im Anfang der Destillation über, ist schwerer als Wasser, hat einen durchdringenden, dem Senföl und Meerrettig ähnlichen Geruch und Geschmack, erregt auf die Haut gebracht starken Schmerz, löst sich leicht in Alkohol und soll nur frisch gefälltes Eisenorydul, aber nicht Bismuthoryd oder Bleioxyd schwarz färben; es entwickelt beim Verbrennen schwefelige Säure. Ein ganz ähnliches Oel erhält man durch Destillation der Zwiebeln von *Allium Cepa*.

Oleum Armoraciae, Meerrettigöl.

Das durch Destillation der frischen Wurzeln von *Cochlearia Armoracia* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist schwerer als Wasser, hellgelb, hat einen äußerst starken Geruch und scharfen, beißenden Geschmack, löst sich nur wenig in Wasser, theilt aber diesem den Geruch und Geschmack und die Eigenschaft mit, auf Blei- und Silbersalze zerlegend zu wirken und als Schwefelmetalle niederzuschlagen, löst sich leicht in Alkohol und verwandelt sich beim längeren Aufbewahren gänzlich in eine nadelförmig krystallisirende, silberglänzende Substanz, welche noch den Geruch und Geschmack des Deles besitzt, in der Wärme schmilzt und vollständig flüchtig ist, sich aber weniger leicht in Alkohol auflöst. In der neuesten Zeit hat sich *Hubatka* mit der Untersuchung des Meerrettigöles beschäftigt; dieser giebt an, daß das rectificirte Del wasserklar oder höchstens schwach gelblich ist, mit der Zeit aber etwas dunkler wird, von 1,01 spec. Gewicht ist, wie Senföl riecht und sich zur Haut wie dieses verhält, sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, von Chlorgas unter Bildung von Salzsäure und Chlorschwefel in eine dicke, dunkle, bei 100° schmelzende Substanz und durch concentrirte Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas in ein schwefelgelbes poröses Harz verwandelt, durch Schwefelsäure unter Entwicklung schwefeliger Säure zerlegt, bei der Digestion mit frisch gefälltem Bleioxyd unter Abscheidung von Schwefelblei ein dem Sinapolin ähnlicher Körper und durch Ammoniak eine krystallinische, weiße, geruchlose, bitter schmeckende, in der Wärme schmelzbare, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Verbindung gebildet wird, welche bei der Behandlung mit Bleioxydhydrat und Quecksilberoxyd einen sinnaminartigen Körper giebt und in ihrer Lösung durch Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd weiß und voluminös gefällt wird. Das Meerrettigöl ist wie das Senföl, nämlich der Formel $C_8H_{16}NS_2$ entsprechend und Ammoniakverbindung aus gleichen Aequiv. Del und Ammoniak zusammengesetzt.

Oleum Asae foetidae, Asandöl.

Das durch Destillation des stinkenden Asands mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach *Stenhouse* gelblich, von 0,942 spec. Gewicht und mildem, später scharfem Geschmack, wird an der Luft harzig und sein Siedpunkt steigt bei der Rectification von + 163° auf 188° C.; sein Schwefelgehalt kann ihm durch Kali nicht vollständig entzogen werden; es fällt die Silber-, Blei- und Quecksilberoxydsalze schwarz, erwärmt sich mit Quecksilberoxyd und verwandelt dieses in eine grünlichgelbe Masse, bildet mit Quecksilberchlorid einen weißen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, in Salpetersäure löslichen, bei der Behandlung mit Kali Quecksilberoxydul gebenden Niederschlag, löst ruhig Jod, wird von Schwefelsäure geröthet und verkohlt und von Salpetersäure verharzt, und verbindet sich nicht mit Ammoniak. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff, die Elemente variiren aber nach dem Siedpunkt und die verschiedenen Oele scheinen Dryde eines aus Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Körpers zu sein.

Oleum Cochleariae, Löffelkrautöl.

Das durch Destillation des frischen Krautes von *Cochlearia officinalis* mit Wasser darzustellende ätherische Del ist gelb, schwerer als Wasser, sehr leicht zu verflüchtigen, hat einen flüchtigen, durchdringenden

schon von Weitem zum Thränen reizenden Geruch und einen scharfen Geschmack, löst sich in Weingeist, ist mit diesem zu verflüchtigen und wird als Spiritus Cochleariae in der Medicin angewendet.

Oleum Cumuli Lupuli, Hopfenöl.

Das durch Destillation der weiblichen Blüthen des Hopfens oder des Hopfenstaubes mit Wasser darzustellende ätherische Del ist nach Payen und Chevallier dünnflüssig, wenig gefärbt, sehr flüchtig, hat einen betäubenden Hopfengeruch und scharfen Geschmack, ist von 0,910 spec. Gewicht, löst sich ziemlich in Wasser und schwärzt metallisches Silber.

Oleum Lepidii, Pfefferkrautöl.

Bei der Destillation der frischen Blätter von *Lepidium latifolium* mit Wasser erhält man nach Steudel ein im Wasser nieder sinkendes Del und ein milchiges, stark riechendes und scharf schmeckendes Wasser, welches sowohl an der Luft, wie durch Kohle und Chlor seinen Geruch verliert, Silbersalze allmählig schwarz fällt und selbst metallisches Silber mit der Zeit schwärzt.

Oleum Sinapis, s. Bd. 1. S. 734.

Das Senföl ist nach Bussy und Robiquet in mehrere Oele zu scheiden; wird es nämlich mehrere Stunden lang für sich einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, so geht eine geringe Menge eines sehr flüssigen, farblosen, schwach ätherartig riechenden Oeles über, welches sich nicht mit Wasser mischen läßt, demselben aber einen süßlichen Geschmack ertheilt. Wird das Del auf freiem Feuer erhitzt, so beginnt es bei + 110° zu kochen, welcher Siedepunkt nach und nach bis + 155° C. steigt, wo er sich nicht mehr merklich verändert und ein farbloses Del von 1,015 spec. Gewicht überdestillirt, während der zuerst abdestillirende Theil für sich erhitzt schon bei + 90° zu kochen beginnt und bis + 130° C. ein stark gefärbtes Del von 0,986 spec. Gewicht und zwischen 130 bis 155° C. ein farbloses Del von 1,009 spec. Gewicht übergeht. Das bei Einwirkung der Salpetersäure auf das Senföl sich bildende Harz nennt Löwig Nitrosinapylharz; es löst sich nicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether, aber leicht in Kalilauge und wird daraus durch Säuren in gelben Flocken niedergeschlagen; die durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure daraus neben Dralsäure und Schwefelsäure sich bildende neue Säure ist nach Löwig nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, trocknet zu einer rothen Masse ein, giebt mit Blei- und Silbersalzen gelbe Niederschläge, entwickelt bei der Berührung mit concentrirter Kalilauge Ammoniak und wird durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Dralsäure verwandelt. Ueber die bei der Behandlung des Senföles mit Ammoniak oder frisch gefälltem Bleioryd sich bildenden Stoffe vergl. man unter den organischen Salzbasen Thiosinamin, Sinamin und Sinapolin. — Die chemische Constitution des Senföles ist anders, als wir sie Bd. 1. S. 735 nach Dumas und Peligot angegeben haben; es ist nämlich nach Liebig der Formel $C_8 H_8 NS_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Das Senföl ist, wie wir schon im ersten Band S. 561 u. 735 angegeben haben, in dem schwarzen Senffamen nicht fertig gebildet, sondern wird erst durch die Einwirkung von Wasser gebildet, wofür schon Glaser's Versuche sprechen und Planché wies zuerst nach, daß bei der Destillation scharfer Pflanzenstoffe aus der Familie der Cruciferen und Alliaceen Schwefel in

irgend einer Gestalt entwickelt werde; Henry und Garot wollten später in den Samen des schwarzen und weißen Senfes, der *Turritis glabra*, in der Wurzel des Meerrettigs und Rettigs, in den Blättern des Kohlkopfs und des Raps, aber nicht in dem Samen des Löffelkrautes und der Brunnenkresse eine eigenthümliche Säure gefunden haben, die sie Schwefelsensäure nannten; sie sollte angeblich in Wurzeln krystallisiren, in der Hitze nur theilweise flüchtig sein, sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, basische Körper vollständig neutralisiren, Eisenoxydsalze selbst bei großer Verdünnung roth färben und sowohl durch Kochen mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung, als auch durch Schwefelsäure unter Bildung schwefeliger Säure und durch Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure und Entwicklung von Blausäuregeruch zerlegt werden. Hornemann, welcher die Versuche Henry's und Garot's wiederholte, konnte keine Säure von den angegebenen Eigenschaften erhalten, glaubte jedoch in dem schwarzen Senfsamen neben dem ätherischen Del Schwefelcyanwasserstoff aufgefunden zu haben, und auch Pelouze suchte darzuthun, daß der schwefelhaltige Körper dieses Samens eine Schwefelcyanverbindung sei. Henry und Garot, welche hierauf ihre Untersuchungen über diesen Gegenstand wieder aufnahmen, widerriefen dabei die Existenz ihrer Schwefelsensäure, kügnete aber auch das Vorhandensein einer Schwefelcyanverbindung in dem Senfsamen und behauptete dagegen, daß die beiderseitigen Täuschungen durch die Gegenwart einer neutralen schwefelhaltigen Substanz bedingt worden seien; diese Substanz, welche sie Sulphosinapisin nannten und auf die Weise erhielten, daß sie den von Del befreiten und gestoßenen Senfsamen mit Wasser auskochten, die helle Abkochung eindampften, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszogen und den Auszug nach der Abdestillation des Weingeistes der Krystallisation überließen, ist weiß und voluminös, krystallisirt aus der wässerigen und geistigen Lösung in warzig gruppirten Nadeln, hat einen bitteren Geschmack, ist völlig neutral und nicht flüchtig, giebt bei der trocknen Destillation Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und ein stinkendes Harz und bei der Destillation mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Wasser ein auf Eisen- und Kupfersalze wie Schwefelblausäure reagirendes Destillat, löst sich in Salpetersäure unter Gasentwicklung und Bildung von Schwefelsäure mit rother Farbe, wird von Chlor unter Schwefelsäurebildung und Entwicklung von Blausäuregeruch zerlegt, von Salzsäure grün gefärbt und Blausäure entwickelt, von Alkalien mit gelber, später mit grüner Farbe und unter Bildung von ätherischem Senföl und eines Schwefelcyanmetalls gelöst, von Säuren jedoch unverändert wieder abgeschieden, und selbst von Pflanzenalkalien gelb gefärbt, fällt Kupfersalze, Quecksilbersalze und salpetersaures Silberoxyd weiß, färbt Eisenoxydsalze roth und ist der Formel $C_{22}H_{22}NS_2O$, nahe entsprechend zusammengesetzt. Später beschäftigten sich Robiquet und Boutron-Charlard, so wie auch Fauré mit der Untersuchung des Senfsamens und der Ermittlung der Verhältnisse, unter welchen das flüchtige Senföl gebildet wird, aus deren Beobachtungen hervorgeht, daß sich dasselbe erst bei der Destillation des Samens mit Wasser bilde, indem aus demselben durch Behandeln mit Aether oder beim Auspressen nur mildes Del erhalten werde, daß ferner bei unmittelbarer Erhitzung des Samens mit Wasser wenig oder gar kein Del erhalten werde, sondern

eine Digestion bei mittlerer Temperatur vorangehen müsse, und daß nach vorheriger Erhitzung des Samens oder Behandlung desselben mit starkem Alkohol, verdünnten Mineralsäuren, concentrirten Pflanzensäuren, Alkalien und Metallsalzen ebenfalls bei der nachherigen Destillation mit Wasser kein ätherisches Del erhalten werde, daß aber nach vorhergegangener Digestion mit Wasser die genannten Substanzen keinen störenden Einfluß auf das Auftreten des ätherischen Deles bei der Destillation ausüben. Aus diesen Thatsachen mußte die Ansicht hervorgehen, daß die Gegenwart eines eiweißartigen Körpers die Bedingung der Bildung des ätherischen Deles sei, welcher durch die angegebenen Agentien coagulirt werde, woraus dann die Nichtentziehung des Deles nach der Einwirkung der genannten Stoffe erklärlich; Henry und Garot glaubten, daß ihr Sulphosinapisin für die Entstehung des Senföles wesentlich sei, wogegen aber Boutron-Charlard und Robiquet einwandten, daß der Rückstand der Destillation noch Sulphosinapisin enthalte und gerade der schwarze Senfsamen weit weniger davon enthalte, als der weiße Senfsamen, welcher trotz der Gegenwart eiweißartigen Körpers bei der Digestion und nachherigen Destillation mit Wasser kein ätherisches Del giebt; übrigens berichtigten die beiden Letzteren die Angaben der beiden Ersteren über das Sulphosinapisin noch dahin, daß nur solches, welches durch Wasser und Aether aus dem Senfsamen gezogen worden wäre, Eisenorydsalze röthe und bei der Behandlung mit Alkalien ätherisches Senföl entwickle, während aus dem Senfsamen unmittelbar durch Alkohol ausgezogenes Sulphosinapisin in seiner grünlichgelben Lösung kaum auf Eisenorydsalze wirke und bei der Behandlung mit Alkalien kein ätherisches Senföl entwickle, aber auch anders, nämlich der Formel $C_8 H_8 NS_2 O_4$ nahe entsprechend zusammengesetzt sei. Endlich that Simon noch dar, daß man bei Behandlung des schwarzen Senfsamens mit Alkohol von 94%, Verdampfen des geistigen Auszuges, wiederholtes Behandeln des Rückstandes mit Aether, Abdestilliren des Auszuges, wiederholtes Waschen des Rückstandes mit kleinen Mengen Aether, um Zucker, Del und Harz zu entfernen, Lösen des Rückstandes in Alkohol von 90%, Entfärben der Lösung mit thierischer Kohle und Stehenlassen des Filtrates eine schuppig-krySTALLINISCHE Substanz erhält, die nach dem Reinigen durch Auflösen in Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol in blendendweißen Krystallschuppen krystallisirt, in Alkohol, Aether und Oelen, aber nicht in Säuren und Alkalien löslich ist, auch nicht durch letztere gelb gefärbt wird, in ihrer Zusammensetzung ganz frei von Schwefel ist und bei der Einwirkung des schwefelhaltigen Emulsins des Senfsamens, aber keines anderen Emulsins in der Wärme ätherisches Senföl giebt; Simon nannte diese Substanz *Sinapisin*, durch welche zwar ein neuer Bildungsprozeß des ätherischen Deles beobachtet, dieser aber noch nicht hinreichend erklärt wurde. Erst durch die späteren Untersuchungen Bussy's sind die Stoffe bekannt geworden, die zur Bildung des ätherischen Senföles erforderlich sind; der schwarze und der weiße Senfsamen enthält nämlich nach diesem einen dem Emulsin sehr ähnlichen Stoff, den er *Myrosyn* nennt und auf die Weise abzuscheiden lehrt, daß man den weißen Senf mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auszieht, die abfiltrirte Flüssigkeit bei einer + 40° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Syrupconsistenz verdunstet und mit Alkohol vermischt, wobei das Myrosyn niedergeschlagen wird; man löst es nach dem Abwaschen mit Alkohol in

Wasser und verdunstet die wässrige Lösung in gelinder Wärme zur Trockene. Aus dem schwarzen Sessamen läßt sich das Myrosyn nicht darstellen, indem es hier mit einem andern Körper vorkommt, der bei Gegenwart von Wasser die Umsetzung der Elemente beider Stoffe bedingt und flüchtiges Senföl giebt. — Das Myrosyn ist in seinen äußeren Eigenschaften dem Emulsin sehr ähnlich und giebt mit Wasser eine schleimige durchsichtige Lösung, welche schon beim Erwärmen bis zu $+ 60^{\circ}$ und durch Säuren und Alkohol coagulirt wird. In dem schwarzen Sessamen fand Buffy neben nicht abscheidbarem Myrosyn das Kalisalz einer Säure, welche er Myronsäure nennt; er zieht das Kalisalz auf die Weise aus, daß er das scharf ausgepreßte Mehl des schwarzen Sessamens mit Alkohol von 85° erschöpft und auspreßt und dann mit Wasser behandelt; der wässrige Auszug wird eingedampft und mit Weingeist behandelt, wodurch schleimige Substanzen abgeschieden und beim Verdampfen des Filtrates Krystalle von myronsaurem Kali erhalten werden, das man durch Waschen mit schwachem Weingeist reinigt; es bildet durchsichtige, luftbeständige, kühlend bitter schmeckende Krystalle, verliert bei $+ 100^{\circ}$ kein Wasser, löst sich in Wasser, aber nicht in starkem Weingeist, wird in seiner Lösung durch Erd- und Metallsalze nicht verändert, durch Platinchlorid und Weinsäure aber gefällt, und in höherer Temperatur mit Rücklassung von schwefelsaurem Kali zersetzt; wird die Lösung des myronsauren Kalis mit Weinsäure oder die des myronsauren Barytes mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man die Myronsäure in Auflösung, welche beim Verdunsten eine syrupartige, nicht krystallisirbare Masse bildet, nicht flüchtig ist und sich in Wasser und Alkohol, aber schwierig in Aether löst; die Lösung zersetzt sich durch anhaltendes Kochen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas; in Salpetersäure löst sie sich auf, und erst in der Wärme bildet sich unter Entwicklung rother Dämpfe Schwefelsäure. Sie bildet mit Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Kalk, Bleioryd und Silberoryd in Wasser lösliche Salze, die bei der Berührung mit Myrosyn und Wasser ätherisches Senföl geben. Das Myrosyn bedingt demnach die Bildung des ätherischen Senföls aus der Myronsäure, deren Zusammensetzung aber noch nicht bekannt ist, so wie auch die Nebenprodukte, die vielleicht den bei der Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin entstehenden (s. Bittermandelöl) analog sind; daß aber das Myrosyn in dem weißen und schwarzen Sessamen ein und dasselbe ist, zeigt das Verhalten des Gemisches von schwarzem Sessamen und Wasser, welches durch Wärme oder Alkohol zum Gerinnen gebracht worden ist und dann keine Spur von ätherischem Senföl giebt, dieses aber sogleich auftritt, wenn das Gemische mit Myrosyn aus weißem Sessamen in Berührung gesetzt wird. Die Angabe Henry's und Garot's, welche ihr Sulphosinapisin auf die von Buffy für die Darstellung des myronsauren Kali angegebene Methode dargestellt hatten, daß es in weißem und schwarzem Senf enthalten sei, ist eine falsche, da dann aus beiden Samenarten ätherisches Senföl gebildet werden müßte, indem ihr Sulphosinapisin aus dem schwarzen Senf mit dem myronsauren Kali ein und dasselbe ist, und sie nur den Alkaligehalt übersehen haben. In dem weißen Senf erzeugt sich trotz seines Gehaltes an Myrosyn bei der Digestion mit Wasser kein flüchtiges Senföl, sondern eine eigenthümliche scharfe Substanz, deren Bildung aber, wie die des Senföles, aus dem schwarzen Senf, durch

Erhitzung oder Vermischen mit Alkohol verhindert wird. Für den praktischen Pharmaceuten und Mediciner ist diese merkwürdige Bildung des flüchtigen Senföles aus dem schwarzen Senf und der eigenthümlichen Schärfe des weißen Senfes von großem Interesse, indem es einerseits zeigt, daß bei der Darstellung des Senföles eine vorherige Digestion des schwarzen Senfes mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unbedingt nothwendig ist, andererseits aber bei der Bereitung der als Rubefaciens dienenden Sinapismen aus weißem Senf kein heißes, sondern nur ein wenig laues Wasser angewendet werden darf.

d. Blausäurehaltige ätherische Oele.

Oleum Amygdalarum amararum, s. Bd. 1. S. 715—715.

Das ätherische Bittermandelöl, so wie auch die dasselbe begleitende Blausäure sind, wie bereits a. a. O. angegeben worden, kein Odukt, sondern ein Produkt der Destillation der bitteren Mandeln, wie bereits von Boutron-Charlard und Robiquet dargethan worden ist, nach welchen Chemikern eine von ihnen in den bitteren Mandeln entdeckte Substanz, die sie Amygdalin benannten, die wahrscheinliche Ursache der Entstehung des Bittermandelöles und der es begleitenden Blausäure sei; später beschäftigten sich Liebig und Wöhler, so wie auch Winkler mit der Untersuchung dieses Gegenstandes und ermittelten, daß das Amygdalin wirklich das Bedingniß zur Entstehung des ätherischen, blausäurehaltigen Bittermandelöles sei, indem es bei der Einwirkung des ebenfalls in den Mandeln enthaltenen Emulsins und von Wasser gebildet werde, hier aber ebenfalls, wie bei der Bildung des flüchtigen Senföles, ein Coaguliren des Emulsins durch Wärme, Alkohol, Säuren u. s. w. die Entstehung des Bittermandelöles verhindere. Es ist für den pharmaceutischen Chemiker von großer Wichtigkeit, die chemischen Verhältnisse dieser beiden Stoffe zu kennen, da sie die Bedingnisse zur Entstehung eines so wichtigen Heilmittels geben und einer derselben, das Amygdalin, schon für sich als Heilmittel von der Pharmac. badens. aufgenommen worden ist.

Das Amygdalin, Amygdalinum, wurde, wie schon erwähnt, von Boutron-Charlard und Robiquet in den bitteren Mandeln entdeckt, in welchen es nach Winkler aber nicht präexistirt, sondern erst beim Trocknen gebildet wird; auch ist es nach Lætkerem in den Beeren des Kirschlorbeers enthalten. Die beiden französischen Chemiker stellten es auf die Weise dar, daß sie die durch kaltes Pressen vom fetten Oel befreiten, wiederum gestoßenen bitteren Mandeln mit 95procentigem Alkohol auskochten, wobei das Amygdalin nebst etwas Zucker und Gummi gelöst wird, die von fettem Oele befreiete und filtrirte Flüssigkeit der Abkühlung überließen, wobei sich ein Theil des Amygdalins ausscheidet, und die von den Krystallen abgetrennte Flüssigkeit verdunsteten und durch Aether den Rest von Amygdalin ausfällten; durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol wurde das Amygdalin gereinigt. Liebig und Wöhler, welche anfangs dieselbe Methode befolgten, fanden jedoch, daß der Zucker auf diese Weise nicht ganz entfernt werden könnte und änderten das Verfahren dahin ab, daß sie den geistigen Auszug bis zur Syrupconsistenz verdunsteten, dann den Rückstand in Wasser aufnahmen, die Lösung durch Ferment in Gährung versetzten, nach beendigter Gährung filtrirten, die Flüssigkeit durch Verdunsten concentrirten, aus dem Exaporat durch Alkohol

das Amygdalin ausfällen, dasselbe auspressen und durch Umkrystallisiren reinigen oder es sogleich aus der eingedampften, filtrirten Gährungsflüssigkeit durch Kochen mit Alkohol auszogen. — Schon Widemann und Denck fanden, daß man sich zur Ausziehung des Amygdalins eines schwächeren Weingeistes bedienen könne, und Winkler schreibt später in dieser Beziehung vor, die fein zerstoßene und gesiebte Mandelkleie mit dem 5- bis 6fachen Gewicht 85procentigem Weingeist auszukochen, die Flüssigkeit heiß zu coliren, den Rückstand auszupressen und nachher nach dem Befechten mit heißem Weingeist nochmals auszupressen, die vereinigten und abgekühlten Auszüge zu filtriren, dann bis zum halben Gewicht der in Arbeit genommenen Mandeln abzudestilliren, die übrige Flüssigkeit durch Filtriren von dem aufschwimmenden Del zu befreien, das Filtrat im Wasserbad bis zur Syrupconsistenz zu verdunsten, den Rückstand an einen kühlen Ort zu stellen, die nach 2 oder 3 Tagen erhaltene feste Masse durch Uebergießen mit 80procentigem Weingeist und Umrühren vom Zucker zu befreien, das ungelöste Amygdalin auf einem Filter mehrere Male mit Weingeist abzuwaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Alkohol zu reinigen.

Das Amygdalin bildet beim Krystallisiren aus der bei $+ 40^{\circ}$ gesättigten wässerigen Auflösung große, seidenartig glänzende, durchsichtige Prismen, welche etwas über 10,5% oder 6 Aequiv. Krystallwasser enthalten, wovon sie über concentrirter Schwefelsäure 2 Aequiv. verlieren, aus der heiß bereiteten Lösung in 80procentigem Weingeist aber in Schüppchen, welche nur 4 Aequiv. Wasser enthalten und aus der heiß bereiteten Lösung in absolutem Alkohol beim Erkalten in seidenglänzenden Schuppen oder kurzen Nadeln, welche etwas Alkohol zurückhalten, der sich aber durch Erwärmen entfernen läßt; es ist sonst luftbeständig, indem es an warmer Luft nur Krystallwasser verliert, hat keinen Geruch und einen schwach bittermandelartigen Geschmack, und löst sich leicht und in großer Menge in Wasser, fast gar nicht in kaltem, wasserfreiem Alkohol, etwas mehr in kochendem Alkohol und Weingeist, aber gar nicht in Aether. In höherer Temperatur zerfällt es unter Aufblähen und Entwicklung des Geruches nach Weißdornblüthe mit Hinterlassung einer voluminösen Kohle; durch trockenes Chlorgas wird es nicht verändert, durch feuchtes aber zerfällt, indem es aufschwillt und ein weißes, nicht in Wasser und Alkohol lösliches, noch nicht näher untersuchtes Pulver giebt; durch Berührung mit Emulsin und Wasser zerfällt es in Bittermandelöl oder Benzoylwasserstoff u. s. w. (s. unten bei Emulsin); von Schwefelsäure wird es aufgelöst und verkohlt; bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Ammoniak, Benzoylwasserstoff, Benzoylsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, bei der Behandlung mit übermangansaurem Kali unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat in Ammoniak, welches entweicht, und in Benzoylsäure, welche sich mit dem Kali verbindet. Das Amygdalin ist in wasserfreiem Zustande der Formel $C_{40}H_{22}NO_{22}$ entsprechend zusammengesetzt und zerfällt sich beim längeren Kochen mit Barytwasser unter Abscheidung von 1 Aequiv. Ammoniak mit Ausnahme der Elemente von 2 Aequiv. Wasser in eine von Liebig und Wöhler entdeckte Säure, die Amygdalinsäure, welche man aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abscheidet; sie bildet eine farblose, durchsichtige, nicht krystallinische Masse, welche an feuchter Luft zerfließt, hat einen

angenehm sauren Geschmack, löst sich nicht in Alkohol und Aether, bildet mit allen basischen Oxyden lösliche Salze, nur mit Bleioxyd ein basisches unlösliches Salz, zerfällt bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure, Ameisensäure und Benzoylwasserstoff und ist in wasserfreiem Zustand der Formel $C_{10}H_{26}O_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Das Emulsin, früher von J. W. Döbereiner als Amygdalin beschrieben, ist der eiweißartige Körper der bitteren und süßen Mandeln und nicht mit dem Pflanzeneiweiß zu verwechseln, welches man früher auch Emulsin benannte, weshalb der von Robiquet für das Mandelemulsin vorgeschlagene Name Synaptas vorzuziehen wäre. Wöhler und Liebig bedienten sich bei ihren Versuchen eines Emulsins, welches sie auf die Weise darstellten, daß sie einer Emulsion von süßen Mandeln durch Aether alles fette Del entzogen, die klare dickliche Flüssigkeit mit Alkohol vermischten, den entstehenden Niederschlag mit Weingeist auswuschen und über Schwefelsäure trockneten, wobei er zu einer durchscheinenden, hornartigen Masse eintrocknete, die jedoch nach Liebig's Angabe noch vegetabilisches Eiweiß eingemengt enthält; eine gleiche Methode befolgten Richardson und R. D. Thomson. Rein soll man nach Robiquet das Synaptas oder Emulsin auf die Weise erhalten, daß man die süßen Mandeln vorläufig durch Pressen möglichst von allem Del befreit, dann wiederum gepulvert mit dem doppelten Gewicht Wasser anrührt und nach zweistündiger Digestion einem steigenden Druck in einer Presse unterwirft, die erhaltene Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat so lange mit Essigsäure vermischt, als noch ein dicker weißer Niederschlag von sog. Pflanzeneiweiß entsteht, die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung des Gummis mit Weizuckerlösung fällt, die von Gummi befreite Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei trennt, die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, welche nun noch neben Synaptas freie Essigsäure und Zucker enthält, mit Alkohol vermischt, wodurch ersteres niedergeschlagen wird, den Niederschlag mit Alkohol abwäscht und im luftleeren Raum über Schwefelsäure trocknet. Das so dargestellte Emulsin stellt nach dem Trocknen eine gelblich-weiße, hornartige, undurchsichtige, harte, poröse und brüchige Masse dar, welche sich leicht in Wasser löst; die helle wässrige Lösung erleidet sehr bald eine Zersetzung, indem sich unter Entwicklung eines fauligen Geruches ein weißer Niederschlag abscheidet, und wird im frischen Zustand durch Jodtinctur ohne Fällung intensiv roth gefärbt. Die Zusammensetzung des Emulsins ist noch unbekannt, da die von Richardson und Thomson bekannt gemachten Analysen mit einem nach ihrer Methode gewonnenen Emulsin angestellt waren, weswegen auch die von diesen Chemikern gemachte Beobachtung, daß sich beim Kochen des Emulsins mit Barytwasser unter Entwicklung von Ammoniak eine eigenthümliche Säure bilde, die sie Emulsinsäure nennen, noch genauerer Untersuchungen bedarf, um ihre Bildung unzweifelhaft zu machen.

Die merkwürdigste Eigenschaft des Emulsins ist die, daß es unter Mithilfe von Wasser das Amygdalin in seinen Elementen umwandelt; bringt man nämlich 10 Theile in 100 Theilen Wasser gelöstes Amygdalin mit einer Mandelemulsion oder einer Auflösung von 1 Theil Emulsin in 10 Theilen Wasser in Berührung, so geht augenblicklich und schon bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur eine Veränderung des

Gemisches vor sich; es wird im reflectirten Lichte schwach opalisirend, ohne seine Klarheit zu verlieren, und entwickelt den Geruch des Bittermandelöles; bei nachfolgender Destillation geht mit den Wasserdämpfen Blausäure mit ätherischem Bittermandelöl über und es hinterbleibt eine Flüssigkeit, welche durch das in der Wärme coagulirte Emulsin trübe erscheint und nach dem Filtriren und Verdampfen eine süße Masse hinterläßt, welche krystallisirbaren Zucker enthält und nach der Zerstörung des Zuckers durch die Gährung eine nicht flüchtige Säure hinterläßt. Die Menge des Zuckers ist aber größer, als das Amygdalin seinen Bestandtheilen nach enthalten kann (das Amygdalin läßt sich nämlich als eine Verbindung von 1 Aequiv. Blausäure = C_2NH , 2 Aequiv. Benzoylwasserstoff = $2C_{14}H_6O_2$, 1 Aequiv. Zucker = $C_6H_{12}O_6$, 2 Aequiv. Ameisensäure = $2C_2HO_2$ und 7 Aequiv. Wasser = $7HO$, in summa $C_{40}H_{26}NO_{22}$, betrachten), weshalb an seiner Bildung zum Theil die Elemente des Emulsins thätig sein müssen. — Die vollständige Zerfetzung des Amygdalins ist abhängig von der Menge des Wassers, in welchem es und das Emulsin gelöst ist; ist die Menge derselben geringer, als zur Lösung des sich bildenden Benzoylwasserstoffes erforderlich ist, so bleibt eine entsprechende Menge Amygdalin unzerfetzt und wird das Emulsin durch Wärme, Alkohol u. s. w. coagulirt, so wird gar kein Amygdalin zerfetzt. Wir haben bereits bei der Bereitung des Bittermandelwassers angeführt, in welcher Weise verfahren werden muß, um die größte Menge Benzoylwasserstoff und Blausäure überzuführen; aus dem hier Angeführten erklärt sich nun die Reihe der Erscheinungen, die man schon lange beobachtet hatte. In den bitteren Mandeln sind nämlich das Amygdalin, das Emulsin und das fette Del in einer Weise enthalten, in welcher sie nicht auf einander wirken können; wird nun das Del aus den Mandeln durch Pressen getrennt und die Kleie mit siedendem Weingeist übergossen, so wird nicht allein durch die Thätigkeit der Wärme, sondern auch durch den Weingeist selbst das Emulsin coagulirt und dieses zur Einwirkung auf das Amygdalin unthätig gemacht, welches nun ohne Verlust ausgezogen werden kann; eben so wird das Emulsin coagulirt und unthätig gemacht, wenn man die Bittermandelkleie mit siedendem Wasser in Berührung bringt, und bei der nachfolgenden Destillation keine Spur oder nur wenig ätherisches Del erhalten; wird hingegen die Kleie mit kaltem Wasser und in der hinreichenden Menge, auf 1 Theil wenigstens 20 Theile Wasser, in Berührung gesetzt, so tritt die beschriebene Zerfetzung augenblicklich ein und beendigt sich bei der nachfolgenden 24stündigen Digestion.

Nach Robiquet soll sich auch aus der Amygdalidlösung durch Ferment und Zucker, so wie auch durch Diastase Blausäure bilden und die zuckerhaltigen Mutterlaugen von der Darstellung des Amygdalins nach seiner Methode bei bestimmter Abwesenheit von Emulsin allmählig den Geruch nach bitteren Mandeln entwickeln.

Das flüchtige Produkt der Einwirkung des Emulsins auf in Wasser gelöstes Amygdalin ist, wie schon einige Male erwähnt worden, das blausäurehaltige Bittermandelöl, welches der Hauptsache nach aus einem flüchtigen, bereits im ersten Bande nach seiner Gewinnung und seinen Eigenschaften beschriebene Del besteht, das man als die Wasserstoffverbindung eines eigenthümlichen Radikals, des Benzoyls (= $C_{14}H_6O_2$) betrachtet und deshalb Benzoylwasserstoff genannt hat; es bildet sich auch bei der

Einwirkung verdünnter Salpetersäure oder von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure auf Amygdalin und Amygdalinsäure; dasselbe verbindet sich sehr leicht mit Sauerstoff und geht dann, so wie durch die Einwirkung der freien ägenden Alkalien, in Benzoesäure über, die im wasserfreien Zustand als ein Dryd des Benzoyls betrachtet wird und deshalb Benzoylsäure genannt worden ist; der Benzoylwasserstoff nimmt bei dieser Umänderung 2 Aequiv. Sauerstoff auf und bildet die krystallisirte Benzoylsäure $= C_{12}H_8O_2 + HO$, weshalb man die wasserfreie Säure als Benzoylwasserstoff betrachten kann, in welchem 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aequiv. Sauerstoff vertreten ist. Wird hingegen nach Fremy der Benzoylwasserstoff bei Abschluß des Sauerstoffgases mit Alkalien sehr gelinde erhitzt oder längere Zeit stehen gelassen, so bildet sich zwar ebenfalls ein benzoylsaures Salz, aber zugleich ein flüchtiges, öartiges, wasserstoffreicheres Produkt.

Bereits im ersten Band ist angedeutet, daß der Benzoylwasserstoff mannichfaltige Verbindungen und Umänderungen bilden kann, die hier ausführlicher beschrieben werden müssen. Leitet man durch wasserfreien Benzoylwasserstoff so lange trockenes Chlorgas, als sich noch Salzsäure entwickelt, und erhitzt dann die gelber gewordene Flüssigkeit so lange, bis alles Chlor ausgetrieben worden ist, so erhält man nach Wöhler und Liebig eine aus gleichen Aequivalenten Chlor und Benzoyl bestehende Verbindung, das Benzoylchlorid, welches schon im unreinen Zustande von Robiquet beobachtet worden war; es bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,106 spec. Gewicht, hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, die Augen angreifenden Geruch, ist in Dampfform entzündlich und brennt mit rufsender grünesäumter Flamme, läßt sich über wasserfreiem Kalk und Baryt ohne Zersetzung abdestilliren, löst Schwefel und Phosphor ohne Veränderung, läßt sich mit Aether und Schwefelalkohol ohne Veränderung mischen und wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes Wasser schneller in Salzsäure und Benzoesäure, durch Weingeist in benzoësaures Aethyloryd und Salzsäure, durch wässrige Alkalien in benzoësaures Alkali und Chloralkalimetall, durch Phosphorchlorid unter starker Erhitzung in Phosphorchlorid und einen farblosen, öligen, nicht näher untersuchten, vielleicht der Formel $C_{12}H_8Cl_2O_2$ entsprechend zusammengesetzten Körper und durch Ammoniakgas in Salmiak und Benzamid (s. unten) zerlegt. — Das in seiner Zusammensetzung dem Benzoylchlorid entsprechende Benzoylbromid wird wie jenes dargestellt und bildet blättrige, farblose Krystalle, welche sich an der Luft bräunlich färben, wird durch Alkalien und Wasser wie das Benzoylchlorid zerlegt, nur daß sich hier Bromwasserstoffsäure oder Bromalkalimetalle bilden, und löst sich in Aether, aber auch in Alkohol ohne Zersetzung. — Wird das Benzoylchlorid mit Jodkalium der Destillation unterworfen, so erhält man das Benzoyljodid, welches im reinen Zustand farblose, blättrige, leicht schmelzbare Blätter bildet, an der Luft braun wird und sich gegen Alkalien und Wasser wie die beiden vorhergehenden Verbindungen verhält. — Unterwirft man Chlorbenzoyl mit Schwefelblei der Destillation, so erhält man das Benzoylsulfid, welches anfangs ein gelbes Del darstellt, bald aber zu einer krystallinischen Masse erstarrt, mit leuchtender, rufsender Flamme und unter Entwicklung schwefeliger Säure brennbar ist, einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch hat, sich ohne Veränderung in Alkohol und Aether löst und von kochendem Wasser nicht merklich verändert, von Kalilauge aber in Schwefelkalium und Benzoe-

säure verwandelt wird. — Destillirt man das Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber, so erhält man das Benzoylcyamid, welches im reinen Zustand ein farbloses Del bildet, einen starken, zimmtähnlichen, die Augen heftig reizenden Geruch und einen beißenden, süßlichen, hintennach blausäureartigen Geschmack hat und leicht entzündlich ist. — Diese Verbindungen des Benzoyls mit den Salzzeugern sind sämmtlich von Liebig und Wöhler entdeckt worden und geben bei der Behandlung mit trockenem Ammoniakgas unter Bildung von Chlorammonium, Bromammonium, Jodammonium, oder Cyanammonium, das ebenfalls von Liebig und Wöhler entdeckte Benzamid, welches sich auch bildet, wenn Hippursäure mit Bleihyperoxyd in Wechselwirkung gesetzt wird. Man stellt dasselbe nach Liebig und Wöhler auf die Weise dar, daß man Benzoylchlorid mit wasserfreiem Ammoniak sättigt, die entstandene weiße Masse zerreibt, durch kaltes Wasser den vorhandenen Salmiak entfernt und das ungelöste Benzamid in kochendem Wasser löst, aus welchem es beim Erkalten krystallisirt; oder nach Fehling kocht man in Wasser gelöste Hippursäure mit Bleihyperoxyd, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt; es bildet sich hierbei hippursäures Bleiorxyd und Benzamid, die gelöst bleiben; man setzt dann so viel Schwefelsäure zu, daß das hippursäure Salz eben zerlegt wird, und kocht die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Bleihyperoxyd, welche Zersetzung durch Schwefelsäure und Erhitzung mit Bleiorxyd so oft wiederholt wird, bis alle Hippursäure in Benzamid verwandelt ist; beim Verdampfen der bleifreien Flüssigkeit krystallisirt das Benzamid aus. Es krystallisirt in geraden rhombischen Prismen oder vierseitigen perlmutterglänzenden Blättchen und bildet beim Abkühlen seiner gesättigten wässerigen Lösung eine weiße, aus feinen Krystallen bestehende Masse; es ist farblos, durchsichtig, schmilzt bei $+ 115^{\circ} \text{C.}$ zu einer farblosen Flüssigkeit, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersezt in brennbaren Dämpfen, löst sich wenig in kaltem, leicht und ohne Zersetzung in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether und ist der Formel $\text{C}_{14} \text{H}_9 \text{NO}_2 = \text{C}_{14} \text{H}_7 \text{O}_2 + \text{H}_2 \text{N}$ entsprechend zusammengesetzt, also eine Verbindung des Benzoyls mit Amid. Durch wässerige Alkalien und Säuren wird das Benzamid in Ammoniak und Benzoesäure zerlegt, und beim Erwärmen mit wasserfreiem Baryt entsteht unter heftiger Einwirkung und Wärmeentwicklung eine feste, zusammengebackene Masse, welche benzoesäuren Baryt enthält, und zugleich entwickelt sich Ammoniak mit einem farblosen öligen Körper, der zum größten Theil aus Benzol besteht. Als eine Verbindung des Benzamides mit Fumarsäure oder Equisetsäure kann die Hippursäure (s. den Artikel unter den animalischen Säuren) betrachtet werden, da diese der Formel $\text{C}_{14} \text{H}_9 \text{NO}_2$ oder $\text{C}_{14} \text{H}_7 \text{NO}_2$ (Benzamid) $+ \text{C}_4 \text{HO}_2$ (Equisetsäure oder Fumarsäure) entsprechend zusammengesetzt ist. Wird der Benzoylwasserstoff nach Laurent mit dem 20fachen Volumen Aegammoniakflüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von $+ 40$ bis 50°C. in Berührung gelassen, so bildet sich eine krystallinische Masse, die nach dem Auswaschen mit kaltem Aether, lösen in kaltem Weingeist und Verdampfen an der Luft, einen Körper in fester krystallinischer Form giebt; er krystallisirt in farblosen, regelmäßigen Octaedern oder rhombischen Prismen, schmilzt bei $+ 110^{\circ} \text{C.}$, ist nicht flüchtig, brennt mit ruhender Flamme, ist geruch- und geschmacklos, verändert sich schon beim längeren Aufbewahren, löst sich nicht in

Wasser, leicht in Alkohol, schwierig in Aether, zerfällt beim Erhitzen seiner weingeistigen Lösung in Ammoniak und Bittermandelöl, mit Salzsäure gelinde erwärmt in Benzoylwasserstoff und Salmiak, und wird kaum von Kalihydrat angegriffen; er ist der Formel $C_{12}H_{15}N_2$ entsprechend zusammengesetzt und seine Bildung läßt sich dadurch erklären, daß 3 Aequiv. Benzoylwasserstoff bei der Berührung mit 3 Aequiv. Ammoniak dieses aufnehmen und dagegen 6 Aequiv. Wasser, mithin allen Sauerstoff abgeben; Laurent nennt deshalb diesen Körper Hydrobenzamid, welches sich auch bildet, wenn rohes Bittermandelöl mit Ammoniakflüssigkeit in Berührung gesetzt wird, wobei sich aber noch drei andere Körper bilden, welche mit dem Hydrobenzamid zusammen eine gelbliche, harzähnliche Masse darstellen; kocht man diese Masse in Aether, so löst sich nebst dem Hydrobenzamid ein diesem gleichartig zusammengesetzter Körper, das Benzhydramid, und ein dritter Körper; das Hydrobenzamid zerfällt beim fortgesetzten Sieden vollständig in Ammoniak und Benzoylwasserstoff, das Benzhydramid krystallisirt aber beim Erkalten der Flüssigkeit mit dem dritten Körper heraus und wird von diesem durch Behandlung mit kochendem Alkohol, welcher ihn ungelöst läßt, getrennt und das beim Erkalten sich auscheidende Benzhydramid durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; es bildet rechteckige oder sechsseitige Säulen, schmilzt beim Erhitzen zu einer durchsichtigen, beim Erkalten nicht krystallinisch werdenden Masse, wird in höherer Temperatur mit Rücklassung von Kohle zersetzt und erleidet durch kochende Salzsäure keine Veränderung. Der in Aether unlösliche Theil der gelblichen Harzmasse ist ein Gemenge zweier Körper, welche Laurent Azobenzoyl und Nitrobenzoyl nennt; ersteres zieht man durch Kochen mit der 100fachen Menge Alkohol aus, bei dessen Erkalten es sich als ein feines, weißes krystallinisches Pulver ausscheidet, welches in der Wärme unter Rücklassung von Kohle zersetzt wird und der Formel $C_{12}H_{15}N_2$ entsprechend zusammengesetzt ist, also 3 Aequiv. Wasserstoff weniger enthält, als das Hydrobenzamid; der in kochendem Alkohol unlösliche Theil ist das Nitrobenzoyl, welches ein weißes, krystallinisches, geschmackloses Pulver darstellt, sich sehr schwierig in Weingeist löst, in hoher Temperatur zersetzt und durch Alkalien in einen anderen krystallinischen Körper verwandelt wird und der Formel $C_{14}H_9N$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Einen anderen, in seiner Zusammensetzung dem Azobenzoyl sich anschließenden Körper beobachtete Laurent, als er durch Dampfdestillation per descensum dargestelltes Bittermandelöl mit Ammoniak behandelte, wo er eine braune, zähe Masse erhielt, die durch Alkohol und Aether von allem Löslichen befreit, einen weißen, pulverförmigen, nicht krystallinischen Körper hinterließ, der durch Wärme zersetzt wurde; er nannte ihn Azobenzoid und fand ihn der Formel $C_{14}H_{13}N_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Ein diesen Amidien sich anschließender Körper ist das Benzimid oder Bibenzamid, welches nach Laurent unter gewissen Umständen oder immer ein Bestandtheil des Bittermandelöles ist und auf die Weise erhalten werden soll, daß man das Bittermandelöl so lange kocht, bis der Siedepunkt auf $+ 200^{\circ} C.$ gestiegen ist, worauf man unterbricht und den Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei das Benzimid ausgeschieden wird; es bildet weiße, flockige, ungemein leichte, perlmutterartig glänzende

Nadeln und Lamellen, ist geruchlos, schmilzt und erstarrt bei $+ 167^{\circ} \text{C.}$, ist leicht entzündlich und mit rother, rufender Flamme brennbar, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether, mehr in Holzgeist und wird mit Zersetzung von Salpetersäure, Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und letztere dadurch dunkelindig-blau, bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber smaragdgrün gefärbt; es ist der Formel $\text{C}_{28} \text{H}_{11} \text{NO}_2$ entsprechend zusammengesetzt, wonach es nach Liebig als saures wasserfreies benzoësaures Ammoniak, dem 2 Aequiv. Wasser entzogen worden sind, betrachtet werden kann.

Wird der blausäurehaltige Benzoylwasserstoff oder das gewöhnliche Bittermandelöl in Wasser gelöst mit Salzsäure bei gelinder Wärme verdunstet, so zerfällt die Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure, welche letztere in dem Entstehungsmoment mit dem vorhandenen Benzoylwasserstoff sich zu einem eigenthümlichen sauren Körper verbindet, welcher von Winkler, dem Entdecker, Mandelsäure genannt worden ist; sie wird von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak durch Lösen in Aether getrennt und durch Verdampfen der ätherischen Lösung krystallisirt erhalten; ist sie farbig, so wird sie in ihrer wässerigen Lösung durch thierische Kohle gereinigt. Die Mandelsäure bildet ein undeutlich krystallinisches, körniges, weißes Pulver oder eine schuppig krystallinische Masse, schmilzt in der Wärme unter Wasserverlust zu einer öartigen Flüssigkeit, die sich in höherer Temperatur unter Verbreitung eines weißdornartigen Geruches und mit Rücklassung einer voluminösen Kohle zersetzt, hat einen schwachen Mandelgeruch und einen stark sauren Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, zerlegt in der Wärme die kohlen-sauren, essig-sauren und benzoë-sauren Salze und wird in der wässerigen Lösung beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure und bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Chlor in Kohlen-säure und Benzoylwasserstoff verwandelt; sie ist der Formel $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt und kann als ameisen-saurer Benzoylwasserstoff ($= \text{C}_{11} \text{H}_2 \text{O}_2 + \text{C}_2 \text{HO}_2$) betrachtet werden; ihr Kalz- und Natronsalz ist leicht löslich und schwer krystallisirbar, das Barytsalz bildet kleine, harte, durchsichtige Prismen und das durch Zersetzung des salpetersauren Silberoxydes mit mandelsaurem Ammoniak erhaltene mandelsaure Silberoxyd stellt eine weiße, schwere, körnig krystallinische, in heißem Wasser lösliche und daraus in wasserfreien feinen Blättchen krystallisirende Verbindung dar.

Während der reine Benzoylwasserstoff bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas Benzoylchlorid bildet, wird das blausäurehaltige Bittermandelöl durch Behandlung mit feuchtem Chlorgas in eine der Mandelsäure ähnlich zusammengesetzte Substanz, nämlich in benzoë-sauren Benzoylwasserstoff verwandelt, welcher von Boutron-Charlard und Robiquet entdeckt und auch von Laurent bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf die dreifache Menge Kirschlorbeeröl erhalten worden ist; man sättigt das Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas und läßt die Mischung ruhig stehen, wo sie sich nach einiger Zeit in einen ziemlich festen krystallinischen Brei verwandelt, welcher mit kaltem Aether ausgewaschen wird, wobei der benzoë-saure Benzoylwasserstoff als ein blendendweißes, krystallinisches Pulver hinterbleibt; er löst sich nicht in Wasser, nur wenig in Aether, leicht in Alkohol und krystallisirt hieraus in kurzen, dünnen, durchsichtigen, sehr glänzenden, vierseitigen Prismen, löst sich auch in mit Aetzkali gesättigtem Alkohol zu einer farblosen Flüssig-

feil, aus welcher nach einiger Zeit benzoësaures Kali krystallisirt, und ist der Formel $C_{12}H_{10}O_2$ entsprechend zusammengesetzt, wonach er als eine Verbindung von 2 Aequiv. Benzoylwasserstoff = $2 C_{11}H_8O_2$ mit einem Aequiv. krystallisirter Benzoësäure = $C_{11}H_8O_4$ betrachtet werden kann. Laurent stellte später diesen Körper, welchen er Benzoësäurehydrür nennt, auch durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Bittermandelöl dar, indem er das Gemenge nach 24stündiger Ruhe mit einem verdünnten Gemische von Aether und Ammoniak behandelte, wobei sich drei Schichten bildeten, von denen die untere dicke fast nur aus Schwefel, die mittlere aus einer Lösung von Salmiak und die obere aus einer Lösung von Del und Benzoësäurehydrür in Aether bestand.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf gewöhnliches, d. h. blausäurehaltiges Bittermandelöl, aber nicht auf reinen Benzoylwasserstoff, entsteht das von *Boutron-Charlard* und *Robiquet* entdeckte Benzoin und wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des reinen Benzoylwasserstoffes aus Bittermandelöl bei der Destillation mit Kalkhydrat und Eisenchlorür erhalten, indem man nach dem Uebergang des Benzoylwasserstoffes den Rückstand durch Behandlung mit Salzsäure von Eisen und Kalk befreit und das zurückbleibende Benzoin durch Auflösen in Alkohol und Behandeln mit thierischer Kohle reinigt. Oder man sättigt Kalk- oder Barytwasser in der Wärme mit rohem Bittermandelöl und läßt die Mischung in einer verschlossenen Flasche mehrere Stunden lang in siedendem Wasser stehen, wo sich in jener feine, schneeflockenähnliche Krystalle ansammeln, die man nach dem Abkühlen durch Auflösen in Alkohol reinigt. Das Benzoin bildet klare, farblose, stark glänzende Prismen, schmilzt bei $+120^\circ C.$, ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, leicht entzündlich und mit ruhender Flamme brennbar, hat weder Geruch noch Geschmack und löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol; von Schwefelsäure wird es mit veilchenblauer Farbe aufgelöst und die Lösung in der Hitze erst braun, dann grün und zuletzt, unter Entwicklung schwefeliger Säure, schwarz gefärbt; in wässerigen Alkalien ist es nicht löslich, wird aber beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Entwicklung von Wasserstoffgas in benzoësaures Kali verwandelt; beim Durchleiten seines Dampfes durch eine glühende Glasröhre wird das Benzoin in Benzoylwasserstoff verwandelt, mit dem es ganz gleich zusammengesetzt ist. Leitet man über schmelzendes Benzoin so lange Chlorgas, als sich noch Salzsäure entwickelt, so bildet sich nach *Laurent* eine krystallinische Masse, die beim Lösen in heißem Alkohol nach dem Erkalten große, schwefelgelbe, durchscheinende, regelmäßige, sechsseitige, dem rhomboidalen Systeme zugehörnde Prismen darstellt, welche hart sind, zwischen den Zähnen knirschen, bei $+90$ bis $92^\circ C.$ schmelzen, in höherer Temperatur unzersezt flüchtig sind, an der Luft erhitzt mit rother Flamme verbrennen, geruch- und geschmacklos sind, sich nicht in Wasser lösen, von concentrirter Schwefelsäure gelöst und daraus wieder durch Wasser gefällt werden, sich in kochender, wässriger Kalklauge weder lösen noch verändern und wie das hypothetische Radikal des Benzoylwasserstoffes oder der Benzoësäure, also der Formel $C_{11}H_8O_2$ entsprechend zusammengesetzt sind; *Laurent* hielt diesen Körper wirklich für Benzoyl; da er sich aber nicht mit Chlor verbindet und auch gegen Kali ein eigenthümliches Verhalten zeigt, so kann er nicht als dieses betrachtet werden, und wurde deshalb Benzil benannt. — Wird Benzoin oder das eben

beschriebene Benzil mit einer gesättigten Auflösung von Natriumkali in Alkohol in Berührung gebracht, so werden beide Substanzen mit veilchenblauer Farbe aufgelöst; kocht man dann die Flüssigkeit, so verschwindet die Farbe, und setzt man neue Mengen geistiger Kalilösung zu, so kommt sie wieder zum Vorschein; fährt man hiermit so lange fort, bis die im Kochen entfärbte Flüssigkeit durch geistige Kalilösung nicht mehr blau gefärbt wird, so ist in der Flüssigkeit das Kalisalz einer neuen Säure, die zwar schon von Laurent beobachtet, aber erst von Liebig mit Bestimmtheit nachgewiesen und Benzilsäure genannt wurde, enthalten, welche auf die Weise isolirt wird, daß man die Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt, kochendheiß von einer etwas harzigen Materie abfiltrirt, dem Filtrat einen großen Ueberschuß von Salpetersäure zusetzt und erkalten läßt, wobei die Benzilsäure in durchsichtigen, farblosen, glänzenden, rhomboëdrischen Krystallen anschießt; sie schmilzt bei $+ 120^{\circ} \text{C.}$, ist nicht flüchtig, giebt in höherer Temperatur Benzoesäure und entwickelt unter Rücklassung von Kohle einen veilchenblauen Dampf, löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser und färbt, mit kalter concentrirter Schwefelsäure in Berührung gesetzt, diese lebhaft carminroth; sie ist im wasserfreien Zustand der Formel $\text{C}_{10} \text{H}_8 \text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt. — Wird das Benzoin gelinde mit wässrigem Ammoniak erwärmt, so bildet sich Hydrobenzoinamid oder Benzoinamid, welches ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver darstellt, ohne Zersetzung flüchtig und ganz so wie das Hydrobenzoinamid zusammengesetzt ist.

Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sich nach Mitscherlich das Bittermandelöl unter Entwicklung schwefeliger Säure zu einer Säure, welche er Bittermandelölschwefelsäure nennt und die mit Baryt, Magnesia und Zinkoxyd lösliche, nicht krystallisirbare Salze bildet.

Der Benzoylwasserstoff geht, wie bereits oben erwähnt, durch Einwirkung von Alkalien, Sauerstoffgas u. s. w. in Benzoesäure oder, nach der Benzoyltheorie, in Benzoylsäure über, die als officinelles Heilmittel bereits in einer früheren Abtheilung dieses Abschnittes beschrieben worden ist. Ihre Entstehung aus dem Benzoylwasserstoff, so wie überhaupt ihr inniger Zusammenhang mit den Benzoylverbindungen, indem sie als das saure Dryd des Benzoyls betrachtet wird, bestimmt uns, hier noch einige interessante Thatsachen über dieselbe nachzutragen. Wird ein Theil krystallisirte Benzoesäure mit 3 Theilen Kalkhydrat aufs Innigste vermischt der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man einen öligen Körper, der durch neue Destillation mit Wasser oder über Kalkhydrat und gebranntem Kalk rein erhalten und von Mitscherlich, der ihn auf diese Weise darstellte, Benzin oder Benzol genannt worden ist; Faraday hatte ihn jedoch schon als Zersetzungsprodukt der Destillation organischer Körper früher aufgefunden. Das Benzin stellt eine klare, farblose Flüssigkeit dar, siedet bei $+ 85^{\circ} \text{C.}$ und destillirt unverändert über, hat im flüssigen Zustand ein spec. Gewicht von 0,85, im gasförmigen Zustand bei 15° von 2,738, erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, welche erst bei $+ 7^{\circ} \text{C.}$ wieder flüssig wird, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, wirkt nicht auf Kalium, wird nicht durch die Hydrate der Säuren verändert und ist der Formel $\text{C}_6 \text{H}_6$ entsprechend zusammengesetzt, sein Aequivalent muß aber wahrscheinlich durch $\text{C}_{12} \text{H}_{12}$ ausgedrückt werden, wo man dann seine Bildung aus der krystallisirten Benzoesäure ($= \text{C}_{12} \text{H}_8 \text{O}_4$) dadurch

erklären kann, daß der Kalk in der hohen Temperatur dieser die Elemente von 2 Äquivalenten Kohlensäure entzogen hat. Wird das Benzin im Sonnenlicht der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, so bildet sich nach Mitscherlich und Peligot eine krystallinische Masse von Chlorbenzin oder Chlorbenzol; dieses stellt im gereinigten Zustand einen farblosen, krystallisirbaren Körper dar, welcher bei $+ 132^{\circ}$ C. schmilzt, bei $+ 288^{\circ}$ unter theilweiser Zersetzung siedet, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst und der Formel $C_{12}H_6Cl_6$ entsprechend zusammengesetzt ist; wird das Chlorbenzin zu wiederholten Malen rectificirt, so giebt es die Elemente von 3 Äquiv. Chlorwasserstoff ab und verwandelt sich in Chlorbenzid, welches auch sogleich erhalten wird, wenn man Chlorbenzin mit Kalkhydrat destillirt und eine farblose, ölartige, bei $+ 210^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von 1,457 spec. Gewicht darstellt. Gegen Brom verhält sich das Benzin wie gegen Chlor und bildet damit ein festes Brombenzin oder Brombenzol, welches durch Destillation unter Bromwasserstoffsäureentwicklung Brombenzid giebt. — Bringt man Benzin mit wasserfreier Schwefelsäure zusammen, so vereinigen sie sich ohne merkbare Zeichen einer Zersetzung zu einer zähen Flüssigkeit, welche sich in wenig Wasser löst, aber bei Zusatz von mehr Wasser einen eigenthümlichen Körper fallen läßt, welcher von Mitscherlich, dem Entdecker, Sulfobenzid genannt worden ist, und der nach der Lösung in Aether beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt, farb- und geruchlos und sonst ganz indifferent ist, bei $+ 100^{\circ}$ schmilzt, in höherer Temperatur siedet und ohne Zersetzung sublimirt und der Formel $C_{12}H_6SO_2$ entsprechend zusammengesetzt ist. In der von diesem Körper durch Wasser geschiedenen Flüssigkeit ist eine eigenthümliche Säure, die Sulfobenzidunterschwefelsäure nach Mitscherlich enthalten; man sättigt die Flüssigkeit mit kohlen saurem Baryt, zersetzt die abfiltrirte Flüssigkeit, welche sulfobenzidunterschwefelsauren Baryt gelöst enthält, genau durch schwefelsaures Kupferoxyd und die von dem dadurch gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Kupfersalzlösung durch Schwefelwasserstoffgas; beim Verdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung der Sulfobenzidunterschwefelsäure erhält man eine sehr saure Flüssigkeit, welche beim Verdampfen bis zur Syrupconsistenz krystallisirt und ohne Zersetzung eine Temperatur von 200° vertragen kann; die wasserfreie Säure ist der Formel $C_{12}H_6S_2O_5$ entsprechend zusammengesetzt und bildet mit Baryt ein undeutlich krystallinisches und mit Kupferoxyd ein regelmäßig und groß krystallisirtes Salz. — Wird zu erwärmter, rother, rauchender Salpetersäure so lange Benzin gesetzt, als sich dasselbe löst, dann das Ganze mit Wasser vermischt und der Abkühlung überlassen, so schlägt sich nach Mitscherlich ein eigenthümlicher Körper, das Nitrobenzid, nieder, welches bei $+ 15^{\circ}$ C. eine gelbe Flüssigkeit darstellt, bei $+ 3^{\circ}$ C. in Nadeln krystallisirt, im flüssigen Zustand ein spec. Gewicht von 1,209, in Dampfform von 4,294 hat, bei $+ 213^{\circ}$ siedet, flüchtig ist, einen zimmtähnlichen Geruch und einen intensiv süßen Geschmack hat, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, auch in verdünnten Säuren löst, aus letzteren durch Wasser niedergeschlagen, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, durch Alkalien nicht verändert wird und der Formel $C_{12}H_6NO_2$ entsprechend zusammengesetzt ist; wird das Nitrobenzid in Alkohol gelöst mit trockenem Kalihydrat erwärmt und die gebildete rothe Lösung der Destillation unterworfen, so geht anfangs Alkohol, später aber ein neuer

Körper, das Azobenzid, über, welches in einer besondern Vorlage aufgesammelt wird; es bildet große, rothe Krystalle, schmilzt bei $+ 65^{\circ}$, siedet bei $+ 193^{\circ}$ C. und ist der Formel $C_{12}H_8N$ entsprechend zusammengesetzt, wonach sich seine Bildung aus dem Nitrobenzid durch Kali nicht erklären läßt. Wird nach Deville Benzin in seinem 5 — 6fachen Volumen Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit bis auf $\frac{1}{6}$ eingekocht, so bildet sich Dinitrobenzid, welches sich bei der Vermischung mit Wasser ausscheidet und beim Umkrystallisiren aus Alkohol beim Abkühlen in sternförmig gruppirten Blättchen, beim Verdunsten in langen Nadeln krystallisirt und der Formel $C_{12}H_4N_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Erhitzt man die Benzoesäure, statt mit überschüssigem Kalk gemengt, in ihrer neutralen Verbindung mit Kalk zuerst in der Temperatur des kochenden Wassers, später bei $+ 209^{\circ}$, so geht anfangs Wasser und dann Benzin über; tritt dieses bei der angegebenen Temperatur nicht mehr auf und wird dann stärker erhitzt, so erhält man nach Mitscherlich und Peligot neben Naphthalin einen eigenthümlichen Körper, das Benzol oder Carbobenzid, welches durch eine Abkühlung auf 20° C. von ersterem geschieden wird; es stellt eine farblose oder schwach gelbliche, dickflüssige, ölarartige Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist, durch Schwefelsäure und Chlor zerlegt, aber durch Salpetersäure oder Kalihydrat nicht verändert wird und der Formel $C_{12}H_6O$ entsprechend zusammengesetzt ist, wonach seine Entstehung aus der Benzoesäure zwar einfach durch das Entziehen der Elemente von 1 Aequivalent Kohlenensäure erklärt werden kann, hiermit aber die gleichzeitige Entstehung des Naphthalins und Benzins nicht erklärt wird, man müßte denn annehmen, daß 3 Aequiv. Benzoesäure = $3 C_{12}H_6O_2$ in 2 Aequiv. Wasser = $2 HO$, 1 Aequiv. Benzin = $C_{12}H_6$, 1 Aequiv. Naphthalin = $C_{10}H_8$, 1 Aequiv. Benzol = $C_{12}H_6O$, 3 Aequiv. Kohlenensäure = $3 CO_2$ und 4 Aequiv. Kohle = $4 C$ oder 6 Aequiv. Kohlenoxyd = $6 CO$ und C zerfalle.

Leitet man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf krystallisirte Benzoesäure, die in einer mit kaltem Wasser umgebenen Vorlage befindlich ist, so bildet sich nach Mitscherlich eine durchscheinende terpenhinartige Masse, die, sobald die krystallinische Beschaffenheit der Benzoesäure verschwunden ist, beim Uebergießen mit Wasser sich größtentheils löst und eine Doppelsäure, die Benzoëunterschweifelsäure oder Benzoëschwefelsäure, enthält; man isolirt diese Säure auf die Weise, daß man die von der ungebundenen Benzoesäure abgegoffene Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt sättigt, die filtrirte Lösung des benzoëunterschweifelsauren Baryts concentrirt und dann mit Salzsäure vermischt, wo beim Erkalten saurer benzoëunterschweifelsaurer Baryt auskrystallisirt, welcher durch Behandeln seiner Lösung mit gereinigter thierischer Kohle entfärbt und dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure vermischt wird, als noch ein Niederschlag entsteht; die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird zuerst über freiem Feuer und endlich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet, wo die Benzoëunterschweifelsäure in eine farblose, krystallinische Masse übergeht; sie zerfließt an feuchter Luft, verträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von $+ 150^{\circ}$ C., wird aber in höherer Temperatur zersetzt, hat einen stark sauren Geschmack, wird weder durch Kochen mit Salzsäure noch durch Salpetersäure zersetzt und ist im wasserfreien Zustand der Formel $C_{14}H_4S_2O_6$ entsprechend zusammengesetzt, ist also Benzoë

säure, in welcher 1 Aequiv. Wasserstoff durch 1 Aequiv. Unterschwefelsäure vertreten wird, und ihre Bildung läßt sich dadurch erklären, daß der Wasserstoff theilweise auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt wird; ihr saures Salz mit Baryt bildet rhombische Säulen, meist Zwillingkrystalle und löst sich in 20 Theilen kaltem Wasser; das neutrale Barytsalz ist leichter löslich und schwieriger krystallisirbar, und das neutrale Bleisalz bildet feine, weiße, seidenglänzende, sternförmig vereinigte, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Bringt man in einem verschließbaren Gefäße trockenes benzoësaures Silberoxyd neben in einer offenen Röhre befindliches Brom und überläßt das verschlossene Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur der Ruhe, so wird das sich bildende Bromgas von dem Silberoxyd absorhirt und es bildet sich nach Peligot das Silberoxyd einer neuen Säure, der Brombenzoësäure, deren Bildung beendigt ist, sobald sich der leere Raum des Gefäßes mit den rothen Dämpfen des Broms anfüllt; man behandelt dann die Masse mit Aether, worin sich die gebildete Säure, aber nicht das gebildete Bromsilber löst, verdampft die ätherische Lösung, wobei sich die Säure in Form einer braunen, öligen Materie abscheidet, die nach einiger Zeit fest und krystallinisch wird, und reinigt sie auf die Weise, daß man sie mit Kalk sättigt, das gelöste Kalisalz durch thierische Kohle entfärbt und das Filtrat mit Salpetersäure zersetzt. Die Brombenzoësäure bildet eine farblose krystallinische Masse, schmilzt bei $+100^{\circ}$, sublimirt bei $+250^{\circ}$ C. mit Rücklassung von Kohle, ist entzündlich und brennt mit rufender, grünesäumter Flamme, löst sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Holzgeist, fällt nicht die Silberoxyde und ist im wasserfreien Zustande der Formel $C_{22}H_2BrO_2$ entsprechend zusammengesetzt, wonach ihre Entstehung auf die Weise erklärt wird, daß 2 Aequiv. benzoësaures Silberoxyd durch die Einwirkung des Broms zersetzt werden, indem sich Bromsilber bildet, der Sauerstoff des Silberoxydes an die Benzoësäure tritt, der von 1 Doppeläquivalent 1 Aequiv. Wasserstoff durch Brom entzogen und durch 1 Aequiv. Brom in der neuen Säure vertreten wird; die meisten Salze dieser Säure sind in Wasser mehr oder minder löslich und zum Theil krystallisirbar, das Eisenoxydsalz ist aber vollkommen unlöslich und hat das Ansehen und die Eigenschaften des benzoësauren Eisenoxydes.

Oleum Lauro-Cerasi, Kirschlorbeeröl.

Das durch Destillation der Blätter von *Prunus Laurocerasus* darzustellende ätherische Del ist hellgelb, wird mit der Zeit bräunlich, zuweilen auch schön purpurviolettroth, riecht wie Bittermandelöl und verhält sich ganz wie dieses. — Liebig und Wöhler thaten dar, daß man aus den Kirschlorbeerblättern kein krystallisirbares Amygdalin, sondern nur eine nichtkrystallinische Masse ausziehen könne; Winkler stellte später aus dem weingeistigen Extrakte der frischen Kirschlorbeerblätter durch Behandlung mit Aether und, nach Entfernung des ätherischen Auszuges mit Wasser, Verdampfen der wässerigen Lösung, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Fällen der filtrirten Lösung mit Bleizucker, Entfernen des Bleis aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, Verdampfen des vom Schwefelblei erhaltenen Filtrates, Auflösen des Rückstandes in Alkohol, Behandeln der geistigen Lösung mit thierischer Kohle und Verdampfen des Filtrates

einen gelben, nicht krystallisirbaren Bitterstoff dar, der sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser und Alkohol löst und bei der Behandlung mit Mandelemulsin und Wasser ein vom Bittermandelwasser nicht zu unterscheidendes Produkt und bei der Destillation mit Braunstein ein angenehm riechendes, blausäurefreies Destillat gibt. Wasser zieht aus den Kirschlorbeerbllättern einen ähnlichen, aber gegen Emulsin indifferenten Körper, und die Samenkerne reifer Kirschlorbeersrüchte verhalten sich ganz wie die bitteren Mandeln und enthalten demnach Amygdalin und Emulsin, welche bei der Einwirkung von Wasser ätherisches Del bilden.

Auch die Blätter und die Fruchtkerne von *Persica vulgaris* geben ein dem Bittermandelöl gleiches ätherisches Del und da auch hier in den Blättern kein Emulsin enthalten ist, so muß die Entstehung des ätherischen Deles aus anderen, noch unbekanntem Gründen abgeleitet werden; das selbe gilt auch von dem ätherischen Del aus den Blättern und der Rinde von *Prunus Padus*, aus der Wurzel von *Sorbus aucuparia* (nach Grassmann) und der Rinde von *Rhamnus frangula* (nach Gerber), wo überall kein Emulsin als die bildende Bedingniß des blausäurehaltigen Deles zu betrachten ist, während die Entstehung des ätherischen Deles aus den Fruchtbeeren von *Persica vulgaris*, der Waldkirschen und der verschiedenen *Prunus*- und *Amygdalus*-Arten durch die Gegenwart von Amygdalin und Emulsin bedingt ist.

Anhang.

1) Den Stearopten sich anschließende Camphorarten.

Alixiacampbor.

Wurde durch Nees von Esenbeck in der *Alixia aromatica* aufgefunden, ist haarförmig krystallinisch, mit Wasserdämpfen flüchtig, von schwach gewürzhaftem Geruch und Geschmack und löst sich in warmem Wasser, in Alkohol, Aether, Oelen, Essigsäure und Alkalien.

Anemonencampbor, *Pulsatillencampbor*, *Anemonin*.

Diese von Heyer entdeckte, hierauf von Bauquelin, Schwarz und Robert, später von Löwig und Weidmann und zuletzt von Fehling untersuchte Substanz findet sich in dem Kraute von *Anemone Pulsatilla*, *nemorosa* und *pratensis* und wird auf die Weise gewonnen, daß man das frische Kraut einer dieser Pflanzen mit der doppelten Menge Wasser der Destillation bis zur Hälfte unterwirft und von dem Destillat wieder $\frac{1}{8}$ abzieht, aus welchem sich nach Verlauf einiger Wochen das Anemonin krystallinisch abscheidet. Es bildet Nadeln oder Blätter, ist schwerer als Wasser, zerreiblich, hat einen sehr brennenden Geschmack, schmilzt und verdampft in höherer Temperatur unter Verbreitung eines sehr stechenden Geruches, ist jedoch selbst in verschlossenen Gefäßen nur unter theilweiser Zersetzung flüchtig, wirkt auf die Haut gelinde röthend, löst sich wenig in Wasser und Alkohol, leicht in Aether, auch ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure, woraus es durch Wasser wieder abgeschieden und beim Kochen unter Entwicklung schwefelhaltiger Säure zersetzt wird, zerfällt beim längeren Kochen mit Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, wird von Chlor, Brom und Jod nicht auffallend verändert und ist nach Löwig der Formel $C_7H_6O_4$ entsprechend zusammengesetzt. Fehling erhielt das Anemonin als eine zum Theil in Alkohol leicht lösliche Substanz, während der hierin unlösliche Theil auch nicht von Wasser, Aether, ätherischen und fetten Oelen gelöst wurde und ein

weißes Pulver darstellte; das aus dem Alkohol krystallisirte Anemonin fand er der Formel $C_{10}H_8O_2$ entsprechend zusammengesetzt; beim Kochen mit Bleioryd und Wasser bildet es eine krystallinische, aus gleichen Aequivalenten bestehende Verbindung. Wird das Anemonin nach Löwig mit concentrirter Salzsäure oder besser mit Barytwasser gekocht, so verwandelt es sich in eine eigenthümliche Säure, die Anemoninsäure; man isolirt diese auf die Weise, daß man die Barytflüssigkeit zuerst zur Entfernung des freien Barytes mit Kohlensäure behandelt, dann das Filtrat mit essigsaurem Bleioryd und das entstandene anemoninsäure wasserstoffgas zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet, wo die Säure als eine braune, durchscheinende, spröde, leicht zerreibliche, nicht krystallinische Masse hinterbleibt, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, stark sauer schmeckt und reagirt, nicht flüchtig ist, sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist und gar nicht in Aether löst, die kohlen-saure Salze zerlegt, nicht krystallisirbare Salze bildet und im wasserfreien Zustand der Formel $C_{10}H_8O_2$ entsprechend zusammengesetzt ist. Sie bildet sich auch beim längeren Kochen des Anemonins mit Ammoniak.

In dem wässerigen Destillate der oben genannten Pflanzen findet sich nach Schwarz auch eine eigenthümliche Säure, die Anemonsäure, welche in Wasser, Alkohol und Aether kaum löslich ist und durch Alkalien gelb gefärbt und in eine lösliche Substanz geschieden wird; auch soll das frisch destillirte Wasser ein hellgelbes, scharfes Del enthalten, welches an der Luft zuerst in Anemonin und dann in Anemonsäure übergeht.

Asarin, Haselwurzcampbor.

Wird die Wurzel von *Asarum europaeum* mit der achtfachen Gewichtsmenge Wasser so weit abdestillirt, bis $\frac{1}{2}$ desselben übergegangen ist, so erhält man ein milchiges Destillat von aromatischem Geruch, welches schon zum Theil in dem Retortenhalse gelbe, butterartige Tropfen abscheidet, die allmählig krystallinisch werden; löst man diese Tropfen nach Gräger in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser, so erhält man einen weißen, krystallinischen, glänzenden, in der Flüssigkeit suspendirt bleibenden Körper und eine dickliche gelbe Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Haselwurczöl mit einem anderen krystallinischen Körper ist, von welchem sich das Del nicht vollkommen befreien läßt; dieses stellten Blanchet und Sell für die von ihnen ausgeführte Elementaranalyse auf die Weise dar, daß sie die Haselwurzel auszogen, den Alkohol verdunsten ließen und den Rückstand über Kalk rectificirten, wo sie es der Formel $C_{10}H_8O_2$ entsprechend zusammengesetzt fanden; der mit dem Del sich ausscheidende krystallinische Körper wird durch Erwärmen von dem Del befreit, krystallisirt in sechsseitigen Prismen, schmilzt bei $+40^\circ$, kocht bei $+280^\circ C.$, ist nach Gräger bei vorsichtiger Erhitzung unzerlegt, nach Blanchet und Sell gar nicht flüchtig, hat den Geruch und Geschmack des Deles, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, wird hieraus durch Wasser krystallinisch gefällt und ist der Formel $C_{10}H_{11}O_2$ entsprechend zusammengesetzt, wonach er ein Hydrat des Deles wäre, was aber noch nicht mit Gewißheit angegeben werden kann, da in der von Blanchet und Sell für die Zusammensetzung des Deles angegebenen Formel und den gefundenen Resultaten eine Differenz von 4,5% Kohlenstoff und 1,4% Wasserstoff liegt, die Formel also gar keinen Werth hat. Die durch

Wasser krystallinisch ausscheidbare Substanz des Destillates der Haselwurzeln scheint von der eben beschriebenen verschieden zu sein, weshalb sie auch Asarit genannt wird; dieses bildet nämlich kleine, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln von 0,95 spec. Gewicht, schmilzt bei $+ 70^{\circ}$, verflüchtigt sich anfangs unzersezt in reizenden Dämpfen, wird später zersezt, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen, auch unverändert in kalter Schwefelsäure und wird durch Salpetersäure und erhitzte Schwefelsäure zersezt; seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Aurikelcamphor.

Von Hünefeld in der frischen Wurzel von *Primula Auricula* aufgefunden und scheidet sich aus dem wässerigen, milchigen Destillat der Wurzeln in langen, durchsichtigen Prismen ab, welche fenchel- und pfefferminzartig riechen. Eine ähnliche Substanz, den *Primelcamphor*, fand er in der frischen Wurzel der *Primula veris*; krystallisirt in zarten, weißen Nadeln von fenchel- und knoblauchartigem Geruch; die wässerige Lösung beider Substanzen wird durch Eisenchlorid unter Harzabscheidung roth gefärbt.

Caryophyllin.

Diese Substanz wurde von Bonastre in den Gewürznelken entdeckt, ist aber nach Lodbert nicht in allen Nelkenarten in gleicher Menge, und am reichlichsten in den ostindischen Nelken enthalten; man erhält das Caryophyllin, welches sich schon beim Beseuchten der Gewürznelken mit Weingeist nach einiger Zeit krystallinisch auf der Oberfläche derselben abscheidet, durch Auskochen mit Alkohol, bei dessen Erkalten es sich mit etwas Harz abscheidet, von dem es durch Behandeln mit Natron befreit und durch nachheriges Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Caryophyllin krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen, rauh anzufühlenden, kugelförmig vereinigten Nadeln, schmilzt schwierig und verflüchtigt sich nach Bonastre zum Theil unzersezt in weißen Krystallen, löst sich wenig in kaltem, mehr in heißem Alkohol und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgelöst, daraus durch Wasser als eine rothe flockige Substanz niedergeschlagen und beim Erhitzen unter Schwärzung zersezt, löst sich etwas in den wässerigen Alkalien, wird von concentrirter Salpetersäure in eine rothe, harzige Substanz verwandelt und ist nach Dumas der Formel $C_{10}H_8O$ entsprechend und demnach wie der gewöhnliche Camphor zusammengesetzt. Diejenigen Krystalle, welche sich mitunter aus dem Nelkenöl abscheiden, sollen nach Dumas ebenfalls Caryophyllin sein. — Eine andere Substanz wurde ebenfalls von Bonastre in dem über Nelken abdestillirten Wasser aufgefunden und Eugenin genannt; es scheidet sich aus dem Wasser nach und nach in perlmutterglänzenden, dünnen, weißen, durchscheinenden, mehrere Linien breiten Blättchen ab, welche mit der Zeit gelblich werden, hat einen schwachen Geruch nach Nelkenöl, aber fast gar keinen Geschmack, löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, wird von Salpetersäure wie das Nelkenöl blutroth gefärbt und ist nach Dumas der Formel $C_{24}H_{18}O_8$ entsprechend, also wie die von Ettling untersuchte Nelken-säure zusammengesetzt.

Clematicamphor.

Scheidet sich aus dem concentrirten wässerigen Destillate des frischen Krautes von *Clematis flammata* in weißen, schuppenartigen, rettigartig riechenden und scharf schmeckenden, die Haut reizenden Krystallen ab. Nach

Braconnot und Peschier geben alle Clematis-Arten ein rettigartig riechendes und scharf schmeckendes Destillat, welches die Auflösung einer sehr flüchtigen, noch nicht isolirten, aber wahrscheinlich dem Clematis-camphor ähnlichen Substanz ist.

Geraniumcamphor.

Ist in *Pelargonium odoratissimum* Radula enthalten, welches bei der Destillation mit Wasser ein aus krystallinischen Nadeln bestehendes, rosenähnlich riechendes, milde schmeckendes Del giebt, das bei $+ 20^{\circ}$ C. schmilzt und zur Verfälschung des Rosenöles dient; die abgetriebenen Krystalle sind schwieriger schmelzbar.

Helenin, Alantin, Inulin, Alantcamphor.

In der Wurzel von *Inula Helenium*, von Lefebure und Geoffroy d. J. aufgefunden, aus der es entweder, aber in geringer Menge, durch Destillation mit Wasser erhalten wird, wobei ein schweres, fast farbloses, ätherisches Del übergeht, welches fast gänzlich erstarrt; oder besser wird es aus der frischen Wurzel durch Alkohol ausgezogen und durch Destillation mit Wasser gereinigt. Das Helenin bildet weiße vierseitige Prismen oder cubische Krystalle, bei der Sublimation Blättchen, ist schwerer als Wasser und hat den Geruch und Geschmack der Wurzel (nach Gerhardt aber ist es leichter als Wasser und hat nur einen sehr schwachen Geruch und Geschmack), schmilzt bei $+ 72^{\circ}$ und siedet bei $+ 275$ bis 280° C., ist aber schon bei niederer Temperatur unter Verbreitung eines schwach aromatischen Geruches und mit theilweiser Zersetzung flüchtig, erstarrt bei niederer Temperatur geschmolzen und abgekühlt zu einer krystallinischen, und bei höherer Temperatur geschmolzen zu einer colophonumähnlichen Masse, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, woraus es durch Wasser gefällt wird, und in jedem Verhältniß in Kreosot und ätherischen Oelen; auch in Kalilauge ist es löslich und wird daraus durch Säuren unverändert niedergeschlagen, durch schmelzendes Kali wird es verkohlt; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine eigenthümliche Säure, die aber schon durch Wasser zersezt wird; es ist nach Dumas der Formel $C_{14}H_{10}O_2$ entsprechend zusammengesetzt und wäre hienach Benzoyl mit 4 Aequiv. Wasserstoff; nach den von Gerhardt mit dem Helenin und mehrerer seiner Verbindungen angestellten Analysen ist es aber der Formel $C_{15}H_{10}O_2$ entsprechend zusammengesetzt. Letzterer hat nämlich das Verhalten mehrerer Argentien gegen das Helenin untersucht und hierbei mehrere interessante Verbindungen erhalten. Wird das Helenin so lange mit mäßig concentrirter Salpetersäure erhitzt, bis sich das Produkt vollkommen in Ammoniak löst und dann die salpetersaure Lösung in Wasser getropfelt, so schlägt sich Nitrohelenin als eine gelbe Substanz ab, welches nicht flüchtig ist, sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Ammoniak löst, aus letzterem durch Säuren als eine rothe Gallerte niedergeschlagen wird; auch in Salpetersäure ist es löslich, wird jedoch hiermit erhitzt in Dralsäure verwandelt; von schmelzendem Kali wird es verkohlt; nach den von Gerhardt erhaltenen Resultaten ist es wahrscheinlich der Formel $C_{15}H_{10}O_2 + NO_2$ entsprechend zusammengesetzt. Leitet man Chlor über schmelzendes Helenin und kocht die gebildete klebrige Masse mit Alkohol aus, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Flocken aus, die der Formel $C_{15}H_{10}Cl_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt sind. Wird das Helenin mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man einen öartigen Körper, das Helenen, welches

durch rauchende Schwefelsäure von dem mit übergegangenem Helenin befreit und durch Chlorcalcium entwässert wird; es ist farblos, flüchtig, leichter als Wasser, siedet bei $+ 200^{\circ}$, hat einen schwachen Geruch und einen scharfen Geschmack, wird in der Kälte weder von rauchender Schwefelsäure noch von Salpetersäure zerlegt und ist der Formel $C_{12}H_8$ entsprechend zusammengesetzt, wonach dem Helenin nur die Elemente von 2 Aequiv. Wasser durch die wasserfreie Phosphorsäure entzogen worden sind.

Iriscamphor.

In der Wurzel von *Iris florentina* enthalten, ist nach Dumas perlmutterglänzend, krystallinisch blätterig, unlöslich in Wasser und der Formel C_8H_8O entsprechend zusammengesetzt.

Laurin.

Ist nach Bonastre in den Lorbeeren enthalten, aus welchen es durch Alkohol extrahirt und durch Verdampfen und Abkühlen des Alkohols abgesehieden wird; es krystallisirt in Oktaedern mit rhombischer Basis, aus Aether in spröden, zwischen den Zähnen knirschenden, harten Nadeln, schmilzt in höherer Temperatur und ist ohne Zersetzung flüchtig, reagirt weder sauer noch basisch, riecht nach Lorbeeröl und schmeckt scharf und bitter, löst sich wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol und in Aether, färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure erst gelb und dann roth und wird durch kalte Salpetersäure in ein flüssiges, oben auf schwimmendes Del verwandelt. Marsson, welcher sich vor einigen Jahren mit der Untersuchung der Lorbeeren beschäftigte, konnte das Laurin nicht auffinden, erhielt aber dagegen einen dem Stearin sich anschließenden Körper, das Laurostearin.

Massoycamphor.

Nach Bonastre in der Massoyrinde enthalten, ist weiß, pulverig, etwas rauh anzufühlen, schwerer als Wasser, von schwachem Geruch und Geschmack, in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich und wird durch Salpetersäure gelb gefärbt. Das durch Destillation der Rinde mit Wasser erhaltene Massoyöl ist farblos, leichter als Wasser, sehr dünnflüchtig, von sassafrasähnlichem Geruch und scharfem, stechendem Geschmack, löst sich in Alkohol, Aether und Essigsäure und wird durch Salpetersäure kirschroth gefärbt; außerdem enthält die Rinde noch ein zweites Del, welches weniger flüchtig, flüchtig und riechend ist, aber scharf schmeckt, bei $10^{\circ} C.$ weich ist, durch kalte Salpetersäure hochroth gefärbt und durch erhitzte in Dralsäure verwandelt wird und sich mit Alkalien nur unvollständig verbindet.

Nicotianin, Tabackscamphor.

Wurde von Hermbstädt bei der Destillation der Tabackblätter mit wenig Wasser in geringer Menge erhalten; ist nach Posselt und Reimann eine fettige, krystallinisch blätterige Substanz, welche nach Tabakrauch riecht und aromatisch und bitter schmeckt, flüchtig ist und sich nicht in Wasser und Säuren, aber in Alkohol, Aether und alkalischen Laugen löst. Henry und Boutron-Charlard wollen niemals Nicotianin, sondern immer nur Nicotin in dem Tabackdestillat aufgefunden und nur mitunter aus der von der Nicotinbereitung rückständigen Flüssigkeit durch Schwefelsäure flockige Ausscheidungen einer bräunlichen, fettigen, nicht näher untersuchten Substanz erhalten haben.

Quassiacamphor.

Ist nach Bennerscheidt in geringer Menge in dem Holze von Quassia amara enthalten, krystallisirt in weißen, dem Quassienholz ähnlich riechenden Tafeln, welche leichter als Wasser sind und sich in der Wärme etwas darin lösen.

Tonkacamphor, Tonkastearopten, Coumarin.

Ist von Boullay und Boutron-Charlard aus den Tonkabohnen auf die Weise dargestellt worden, daß sie dieselben im gröblich gepulverten Zustande mit Aether digerirten, den ätherischen, neben Coumarin auch Fett enthaltenden Auszug verdunsteten und den Rückstand in Alkohol aufnahmen, welcher das Fett ungelöst läßt und beim Verdunsten des Coumarin krystallinisch ausscheidet. Nach Delalande kann man es auch unmittelbar aus den zerkleinerten Bohnen durch Alkohol von 36° ausziehen, den Auszug zur Syrupsdicke verdunsten und die beim Erkalten sich abscheidenden kleinen Krystalle durch Umkrystallisiren reinigen. Nach Kormann ist das Coumarin auch in der Asperula odorata enthalten, aus welcher man es durch Extraktion mit Alkohol, Behandlung des Extractes mit Aether, Verdunsten des ätherischen Auszuges, Auskochen des Rückstandes mit Wasser und Abkühlen der wässerigen Lösung als eine warzig-krystallinische Substanz erhält. Das Coumarin bildet nach Boullay und Boutron-Charlard glänzende vierseitige Nadeln oder kurze vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, ist ziemlich hart und im Bruch glatt, schwerer als Wasser, schmilzt bei $+50^{\circ}\text{C.}$ zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, ist vollständig und unzersezt flüchtig, hat einen angenehmen aromatischen Geruch und reizenden, erwärmenden Geschmack, und löst sich nach Buchner in 400 Theilen Wasser von 15° und in 45 Theilen kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen zu neutralen Flüssigkeiten. Delalande, welcher das Coumarin vielseitig untersucht hat, giebt an, daß es in geraden rechteckigen Prismen mit verschiedenen Combinationen krystallisire, schon bei $+15^{\circ}\text{C.}$ schmelze, bei $+270^{\circ}\text{C.}$ koche und sich in verdünnten kochenden Säuren ohne Zersetzung löse; er fand es der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt, also wie die Zimmtsäure $+1$ Aequiv. Sauerstoff, wonach es, sowie auch aus folgendem, als das zweite Dryd des Cinnamyls betrachtet werden muß. Wird das Coumarin längere Zeit mit Kalilauge gekocht, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung eine neue Säure, die Coumarinsäure, welche beim Uebersättigen der alkalischen Lauge mit einer Säure in sehr glänzenden, durchsichtigen Blättchen niedersfällt, in der Wärme benzoesartig riecht, bitter schmeckt, in höherer Temperatur in ein flüchtiges, anscheinend mit Alkalien sich verbindendes und Eisensalze wie durch salicylige Säure roth färbendes Oel und ein zurückbleibendes Harz zerfällt, merklich sauer reagirt, in kochendem Wasser löslich ist, beim Erkalten wieder herauskrystallisirt, die Basen vollständig sättigt, Eisenorydsalze röthet und im wasserfreien Zustande der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt und demnach als das dritte Dryd des Cinnamyls zu betrachten ist. Wird das Coumarin mit schmelzendem Alkali in Berührung gebracht, so entwickelt sich zuerst Wasserstoffgas und später ein aromatisch riechender, mit gefärbter Flamme brennender Dampf und das Kali enthält dann Salicylsäure. — Werden kleine Mengen Coumarin in kalte rauchende Salpetersäure geworfen, so lösen

ſie ſich mit geringer Erwärmung, aber ohne Gasentwicklung auf und beim Vermifchen mit Waſſer fallen ſchneeweife Flocken nieder, welche aus kochendem Alkohol in ſeinen weißen Nadeln kryſtalliſiren, ohne merkliche Zerſetzung flüchtig ſind, von kalter Kalilauge mit orangerother Farbe ge- löſt, durch Säuren aber wieder unverändert niedergeschlagen werden, in höherer Temperatur aber durch Kalilauge unter Ammoniakentwicklung und blauer Färbung der Lösung eine Veränderung erleiden und Säuren dann ein dem Kermes ähnliches, rothes Pulver niederschlagen; Delalande fand jene Subſtanz der Formel $C_{18}H_8NO_8$ entsprechend zuſammengeſetzt und nannte es Nitrocoumarin; durch Kochen mit Salpeterſäure wird dieſes, wie das Coumarin, langſam in Kohlenſtichſäure verwandelt. — Wird das Coumarin mit ſalzfaurer Auflöſung von Antimonchlorid gekocht, ſo entwickeln ſich viele Gasblaſen und aus der Flüſſigkeit ſcheidet ſich beim Erkalten eine gelbe kryſtalliniſche Subſtanz ab, welche ſich in höherer Temperatur zerſetzt und anfangs von Waſſer gelöſt wird, ſpäter ſich aber zerſetzt und ein weißes Pulver und feine Nadelchen, anſcheinend Coumarin abſcheidet; Delalande fand dieſe Subſtanz der Formel $C_{18}H_8C_4SbCl_2$ entsprechend zuſammengeſetzt.

Vanillecamphor.

Scheidet ſich auf und in den Schoten der Vanille ab und wurde lange Zeit für Benzoeſäure gehalten, iſt aber nach Bley eine eigenthümliche Subſtanz, welche zwar vollkommen die Kryſtallform der Benzoeſäure hat, indem ſie theils biegsame ſechſſeitige Säulen mit zwei breiteren Seiten, theils Blätter bildet, ſich aber doch hinreichend von dieſer unterſcheidet; der Vanillecamphor iſt nämlich durchſcheinend, ohne Perlmutterglanz, ſchmilzt und verflüchtigt ſich in der Lichtflamme unter Verbreitung eines anfangs ſcharfen, unangenehmen, ſpäter dem des erhitzten Fettes ähnlichen Geruchs, iſt neutral und löſt ſich ſchwierig in Waſſer, leicht in abſolutem Alkohol und Aether.

Betulin, Birkenamphor.

Dieſer Stoff, welcher ſich nach Lowitz in der Oberhaut der Birkenrinde findet und beim langſamen Erhitzen derſelben bis zum Braunwerden in ungemein leichten, welligen Vegetationen auftritt (10 Gran nehmen den Raum von 1 Pfund Waſſer ein), auch aus der zerkleinerten und mit Waſſer ausgekochten Rinde durch Alkohol ausgezogen und bei deſſen Verdunſten als eine körnig kryſtalliniſche Maſſe erhalten wird, iſt von mehreren Chemikern den Camphorarten zugerechnet worden, unterſcheidet ſich aber von dieſen durch ſeine Zerſetzung, unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs bei der Deſtillation; er brennt mit weißer Flamme, löſt ſich nicht in Waſſer, in 120 Theilen kaltem und 80 Theilen kochendem Alkohol, leicht in Aether, ätheriſchen und fetten Oelen, gar nicht in ägenden und kohlenſauren Alkalien und wird von concentrirter Schwefelſäure zu einer Flüſſigkeit aufgenommen, welche im Waſſer geſteht und weiß wird. Heß will auf die zuletzt angegebene Weiſe ein Betulin erhalten haben, welches bei $+200^\circ$ ſchmilzt, in einem Luſtſtrom vollkommen flüchtig und der Formel $C_{10}H_{15}N_4$ entsprechend zuſammengeſetzt iſt. Das Betulin iſt jedenfalls ein Beſtandtheil des empyreumatiſchen Birkenöles, Oleum Rusci s. betulinum, welches in Rußland und Polen durch eine abſteigende trockene Deſtillation der Birkenrinde bereitet, dort ſeit langen

Zeiten als ein Volksmittel gebräuchlich ist und auch in neuerer Zeit in anderen Ländern Europa's medicinisch angewendet wird.

Die Fuselöle und die ihnen wahrscheinlich analogen Fermentöle sind in der neueren Zeit als ätherartige Verbindungen erkannt worden und werden deshalb bei diesen erörtert.

Camphora.

Camphor u. s. w., s. B. 1. S. 738.

Der Camphor findet sich nicht allein in dem a. a. D. angeführten Bäumen, sondern ist auch ein Bestandtheil (oder Bildungsprodukt) des Lavendels, Spick- und Rosmarindöles (nach Proust) und bildet sich nach Berzoz bei der Einwirkung der Chromsäure auf Rainfarnöl und nach Ettling, Gerhardt und Rochleder bei der Einwirkung des Kali auf Baldrianöl und bei der der Salpetersäure auf Valerol und Salbeöl. Wir haben hier noch die Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Camphors, so wie die neuesten Untersuchungen von Pelouze und Gerhardt über die verschiedene chemische Zusammensetzung des von Laurus Camphora und Dryobalanops Camphora stammenden Camphors nachzutragen, in welcher letzteren Beziehung jetzt Laurineencamphor und Borneocamphor oder Sumatracamphor unterschieden werden muß.

Der Camphor absorhirt bei gewöhnlicher Temperatur und Luftdruck ohngefähr das 144fache seines Volumens an salzsaurem Gas und bildet damit eine klare, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft sehr schnell erstarrt, indem sie Wasser aus derselben anzieht, wodurch die salzsaure Verbindung wieder zerlegt und Camphor abgeschieden wird; ähnlich verhält sich die gasförmige Fluorwasserstoffsäure und schwefelige Säure. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit der eilffachen Gewichtsmenge Camphor zu einer bräunlichen, zähen Masse, die sich in Alkohol vollkommen auflöst; die Lösung läßt beim Vermischen mit Wasser den größten Theil des Camphor wieder fallen. Den neueren Untersuchungen von Dumas und von Blanchet und Sell ist, wie bereits im ersten Bande angeführt, der Camphor (d. h. der Laurineencamphor, vergl. unten) der Formel $C_{10}H_8O$ oder $C_{20}H_{16}O_2$ entsprechend zusammengesetzt (in Beziehung auf seine Verbindung mit salzsaurem Gas würde er, wenn diese Verbindung als eine aus gleichen Aequivalenten Camphor und Chlorwasserstoff bestehende angenommen wird, in seiner Zusammensetzung durch die Formel $C_5H_4O_{0,5}$ ausgedrückt werden müssen, da die Verhältnisse zwischen Camphor und Salzsäure auf Gewichtsverhältnisse berechnet, fast ganz nahe durch die Zahlen 38 und 36,5 ausgedrückt werden, welche die äquivalenten Zahlen für Camphor ($= C_5H_4O_{0,5}$) und Salzsäure sind. (Fr. Dbr.)

Das Verhalten des Camphors zu Chlor, Brom und Jod ist in der neueren Zeit von Claus untersucht worden; unmittelbar wirken die beiden ersteren nicht zersetzend auf den Camphor, indem trockenes Chlorgas im Sonnenlicht diesen selbst nach mehrmonatlicher Einwirkung nur gelb färbt, ohne ihn wesentlich zu verändern, und Brom denselben nur löst, selbst bei der Destillation der größte Theil in bloßer Auflösung mit dem Brom übergeht und erst nach Monate langem Stehen sich in einer

solchen Lösung braune Krystalle bildeten, die an der Luft augenblicklich zerfloßen und mit Hinterlassung von wenig verändertem Camphor verdunsteten. Die Substitution des Wasserstoffes in dem Camphor durch Chlor oder Brom gelang Claus bei Anwendung des Phosphorsuperchlorürs oder eines Gemenges von Brom und Phosphor als Lösungsmittel des Camphors und nachherige weitere Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Lösung; eine Chlorverbindung erhielt er auf die Weise, daß er durch eine Lösung von 3 Theilen Camphor in 1 Theil Phosphorsuperchlorür 24 Stunden Chlorgas strömen ließ, wobei anfangs Wärme frei und Salzsäure entwickelt wurde, aber schon nach einigen Stunden die Einwirkung sich so sehr verminderte, daß äußere Erwärmung angewendet werden mußte; als das meiste Chlor unverändert durchging, stellte die Masse eine durchsichtige, wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von der Consistenz des canadischen Balsams dar; nach dem Schütteln mit Wasser, nachher mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, erhielt er ein nochmaliges Gemenge von Chlorcarnphor und Wasser und nach der Entfernung des Wassers mittels des Schmelzens im Wasserbade und raschen Durchströmens trockener Luft eine fast farblose, durchscheinende, salbenartig-ölige Substanz von angenehm aromatischem Geruch und camphorartig bitterem, hinterher scharfem und kratzendem Geschmack; sie ist neutral brennt nur bei Einwirkung einer anderen Flamme, wird bei $+100^{\circ}$ von der Consistenz des Baumöles, zerfällt in höherer Temperatur unter Entwicklung verschieden gefärbter, wohlriechender, chlorhaltiger Oele, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird durch Antimonsuperchlorid erst purpurroth und dann schnell tief indigblau gefärbt; diese Verbindung ist nach Claus der Formel $C_{10} H_{25} O_2 Cl$, entsprechend zusammengesetzt und er betrachtet sie als $C_{20} H_{15} O_2 Cl_3 + C_{20} H_{12} O_2 Cl_4$, also daß eine gewisse Anzahl Wasserstoffäquivalente des Camphors durch eine gleiche Zahl Chloräquivalente vertreten werden; diese Substitution des Wasserstoffes durch Chlor in dem Camphor trieb Claus durch lang anhaltendes Einströmen von Chlorgas in die schmelzende Verbindung so weit, daß er eine der Formel $C_{20} H_{10} O_2 Cl_6$ entsprechende Verbindung erhielt, die farblos war und die Consistenz des Wachses hatte, aber die übrigen Eigenschaften der ersten Verbindung zeigte. — Ganz ähnliche Resultate erhielt Claus durch Brom, aber ganz abweichende durch Jod; wird nämlich ein Gemenge von Camphor und Jod nach mehrtägigem Stehen bis zum Sieden erhitzt, so geht bei $+120^{\circ}$ und bald bis 200° steigend ein flüssiger Körper über, welcher sich in der Ruhe in zwei Schichten sondert, von denen die untere eine sehr concentrirte jodhaltige Jodwasserstoffsäure, die obere ein Gemische mehrerer neuen Körper ist, welche Claus Camphin, Camphokreosot und Colophen nennt. Die beiden letzteren bleiben zurück, wenn man das rohe Del nochmals bei $+180^{\circ}$ rectificirt; erst in höherer Temperatur gehen sie auch als ein braungrünes, dickes Del über; um sie zu scheiden, wird das über $+180^{\circ}$ übergangene Destillat mit starker Kalilauge geschüttelt, wobei sich das Camphokreosot löst und das Colophen ungelöst bleibt und durch Destillation über Aegkalk und zuletzt über Kalium gereinigt wird. Das Colophen stellt ein dickes, gelbliches Del mit schön violettem Schimmer dar, hat einen milden Geschmack und einen sehr angenehmen Weillengeruch, brennt mit hellleuchtender, stark rusender Flamme, ist nur

in sehr hoher Temperatur flüchtig und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Terpenthinöl, Steinöl und Camphin. Das Camphokreosot wird aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren abgetrennt und durch Destillation über Aetzalkali gereinigt; es ist gelblich gefärbt, dickflüssig, ölarartig, hat einen dem Kreosot sehr ähnlichen Geruch und Geschmack, welcher anfangs süßlich, dann beißend ist und einen kräftigen Reiz auf der Zunge erregt; es unterscheidet sich von dem Kreosot durch sein geringeres spec. Gewicht, indem es leichter als Wasser ist, verhält sich aber gegen Kali und Eiweiß wie jenes. — Das Camphin wird aus dem bei $+ 180^{\circ}$ übergegangenen Destillat auf die Weise rein abgetrennt, daß man es nochmals rectificirt, dann mit starker Kalilauge schüttelt, das davon nicht gelöst werdende Del über ein Gemenge von Aetzalkali und Kali destillirt, das farblose Destillat einige Mal über Kalium stehen läßt und jedesmal rectificirt, bis es ganz frei von Jod ist, was man daraus erkennt, daß das Kalium blau darin anläuft. Es stellt ein farbloses, dünnflüssiges Del von 0,827 spec. Gewicht bei $+ 25^{\circ}$ C. dar, siedet bei $+ 167$ bis 170° C., hat einen angenehmen, dem Macisöl ähnlichen, doch auch etwas terpenhinarartigen Geruch, brennt mit hellleuchtender, stark rauchender Flamme, löst sich nicht in Wasser, schwachem Weingeist, Kalilauge und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Steinöl, und ist der Formel $C_9 H_8$ oder $C_{10} H_8$ entsprechend zusammengesetzt. Das Camphin wird von Schwefelsäure erst in der Wärme theilweise zersetzt, von rauchender Salpetersäure aber schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und in ein nach Zimmtöl riechendes, gelbes, stickstoffhaltiges Del, bei längerer Einwirkung in ein dickes, rothes, in Aetzalkali lösliches und diesem einen süßlichen Geschmack ertheilendes Del verwandelt, und von Salzsäure nicht merklich verändert; durch Chlor und Brom wird dem Camphin Wasserstoff entzogen und dagegen Chlor- oder Bromäquivalente aufgenommen; Jod wirkt unter Bildung von Jodwasserstoffsäure verharzend.

Wird der Camphor anhaltend mit Salpetersäure gekocht, so verwandelt er sich in die von Kosegarten entdeckte Camphorsäure, *Acidum camphoricum*, welche am zweckmäßigsten auf die Weise dargestellt wird, daß man in einer Retorte befindlichen Camphor mit dem Zehnfachen seines Gewichtes concentrirter Salpetersäure erhitzt, wo er beim Erwärmen anfangs zu einer dunkelgelben ölarartigen Flüssigkeit schmilzt, bei weiterer Erhitzung unter häufiger Erneuerung der Salpetersäure gänzlich verschwindet und eine saure wässrige Flüssigkeit gebildet wird, welche beim Verdampfen krystallisirte Camphorsäure hinterläßt; man löst diese in siedendem Wasser, sättigt die Lösung mit kohlensaurem Kali, wobei sich gewöhnlich eine Quantität unveränderter Camphor abscheidet, concentrirt die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdampfen und vermischt sie noch heiß mit überschüssiger Salpetersäure; beim Erkalten krystallisirt die Camphorsäure aus und wird durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die so erhaltene Camphorsäure ist ein Hydrat und krystallisirt aus Wasser in kleinen, feinblättrigen, durchsichtigen, farblosen Blättchen oder vereinigten Nadeln, schmilzt bei $+ 170^{\circ}$ C. ohne Verlust, hat einen sauren, hintennach bitteren Geschmack, löst sich wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten

Delen und ist nach Malaguti der Formel $C_{10}H_8O_3 + HO$ entsprechend zusammengesetzt, wonach ihre Bildung aus dem Camphor durch die Einwirkung der Salpetersäure dadurch erklärt wird, daß letztere 3 Aequiv. Sauerstoff abgibt, von denen sich 1 Aequiv. mit Wasserstoff, die beiden anderen Aequivalente aber mit dem zum Theil entwasserstofften Camphor verbinden. Das Camphorsäurehydrat löst sich in Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung und zerfällt bei der trockenen Destillation in Wasser, etwas Kohle und wasserfreie Camphorsäure, welche sublimirt und farblose, glänzende, lange, platte, prismatische Krystalle mit rhombischer Basis bildet, von 1,194 spec. Gewicht ist, nicht sauer reagirt, geschmacklos ist, aber beim Verschlucken im Schlunde wie die Benzoesäure Krassen verursacht, bei $+ 217^\circ$ schmilzt, aber schon bei $+ 150^\circ$ in schönen weißen Nadeln krystallisirt, beim Zerreiben stark elektrisch wird, sich wenig in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser löst, und daraus beim Erkalten in kleinen, weißen, wasserfreien Krystallen anschießt, und wenig löslich in kaltem, mehr in heißem Weingeist ist. Nach Malaguti bleibt sie unverändert nach zweistündigem Kochen mit Wasser, während sie nach Laurent nach mehrstündigem Kochen in Camphorsäurehydrat übergeht. Wird die wasserfreie Camphorsäure in einem Strome von Ammoniakgas destillirt, so giebt sie eine noch nicht weiter untersuchte gelbliche Flüssigkeit, welche zu einer durchscheinenden, leicht in Alkohol und Wasser löslichen Masse erstarrt und beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak entwickelt. Das Camphorsäurehydrat und die wasserfreie Camphorsäure unterscheiden sich auch in ihren Salzen wesentlich von einander; das Kali- und Natronsalz des Hydrates ist sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar, das Baryt-, Strontia-, Magnesia- und Manganorydulsalz leicht löslich und krystallisirbar und die camphorsauren Alkalien geben mit den meisten Metallsalzen schwerlösliche Niederschläge; auch die weingeistige Lösung des Camphorsäurehydrat fällt das essigsaure Bleioryd, was die Lösung der wasserfreien Camphorsäure nicht bewirkt, und das Ammoniaksalz wirkt auch nicht auf die Salze des Kupfer-, Blei- und Silberoxydes. Die wasserfreie Camphorsäure verbindet sich bei Erwärmung mit wasserfreier Schwefelsäure unter Abscheidung von Kohlenoxydgas zu einer Doppelsäure, der Camphorschwefelsäure, welche man durch Lösen der Masse, Filtriren der Lösung und Verdampfen des Filtrates im luftleeren Raum über Schwefelsäure, wo sie krystallinisch zurückbleibt, isolirt und durch Umkrystallisiren reinigt; sie ist nach Walter der Formel $C_{10}H_8O_3 + SO_3$ (im wasserfreien Zustand) entsprechend zusammengesetzt, wonach ihre Bildung von Walter auf die Weise erklärt wird, daß sich ein Aequiv. Kohlenstoff von der Camphorsäure trennt, welches sich mit einem Aequiv. Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Kohlenoxydgas verbindet; dieses läßt aber die Entwicklung schwefeliger Säuren unerklärlich.

Wird der Camphor in Dampfform über schwach-rothglühendem Nephalk geleitet, so erhält man nach Fremy neben anderen Zersetzungsprodukten eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit, welche so oft rectificirt wird, bis sie einen constanten Siedepunkt bei $+ 75^\circ C.$ hat; die so gereinigte Flüssigkeit, welche Camphron genannt worden, ist farblos, leichtflüchtig, siedet bei $+ 75^\circ$, hat einen starken, von dem Camphor verschiedenen Geruch und ist nach Fremy der Formel $C_{10}H_{21}O$, nach Liebig's

Berechnung der Fremy'schen Resultate aber der Formel $C_{30}H_{22}O$ entsprechend zusammengesetzt. — Leitet man den Camphordampf über beinahe bis zur Weißglühige erwärmten Aegkalk, so erhält man nach Fremy kein Camphron, sondern neben ölbildendem Gas und Kohlenwasserstoff im Maximum eine bedeutende Menge farbloses und reines Naphthalin, dessen Bildung dadurch erklärt wird, daß in $C_{10}H_8O$ die Elemente von Naphthalin = C_8H_6 , von 2 Aequiv. ölbindendem Gas = $2CH_4$, von 2 Aequiv. Kohlenwasserstoff = $2CH_2$ und Kohlenoryd = CO enthalten sind. Leitet man hingegen Camphordämpfe über ein Gemenge von Kalk und Kali, welches in einer Röhre befindlich und bis $300-400^\circ C.$ erhitzt ist, so werden diese nach Delalande vollständig absorbiert und kein Gas entwickelt, sondern eine eigenthümliche Säure, die Campholsäure gebildet, deren Kalisalz durch kochendes Wasser ausgezogen und durch eine Säure zerlegt wird. Die Campholsäure krystallisirt leicht aus Alkohol oder Aether, ist dem Camphor äußerlich ähnlich, weiß, unverändert sublimirbar, schmilzt bei $+80^\circ$ und kocht bei $+250^\circ$, röthet schwach Lackmus, sättigt aber die Basen vollständig, löst sich nicht in Wasser, ertheilt demselben jedoch einen schwach aromatischen Geruch, leicht in Alkohol und Aether und ist im sublimirten wie im krystallisirten und geschmolzenen Zustand der Formel $C_{20}H_{16}O_4$ entsprechend zusammengesetzt; im Silbersalz enthält sie Elemente von 1 Aequiv. Wasser weniger. Wird die Campholsäure mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterworfen, so erhält man nach der Rectification ein farbloses, bei $+135^\circ C.$ kochendes Del, das Campholen, welches der Formel $C_{18}H_{16}$ entsprechend zusammengesetzt ist, und wird campholsaurer Kalk der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein Del, welches der Formel $C_{19}H_{17}O$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Was das Vorkommen des Camphors betrifft, so ist nachträglich zu bemerken, daß bereits im Jahr 1838 Martius und Rücker unter dem Namen flüssiger Camphor das im Handel vorkommende rohe Del des Camphors untersuchten, welches durch Destillation der jungen Zweige der camphorführenden Bäume gewonnen werden soll. Es ist gefärbt und enthält Camphor gelöst, welchen es beim Verdunsten an der Luft krystallinisch hinterläßt; durch oft wiederholte Rectificationen erhält man ein wasserhelles, sehr dünnflüssiges Del, welches von 0,910 spec. Gew. ist, erst über dem Kochpunkt des Wassers siedet, beim Verdunsten keinen Camphor hinterläßt, das Licht stark bricht, einen starken, zwischen Camphor und Cajeputöl liegenden Geruch besitzt, sich mit Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Essigsäure und Schwefelsäure mischen läßt, Phosphor, Jod und Schwefel auflöst, mit Copalpulver zu einer festen Gallerte besteht, an der Luft Sauerstoff absorbiert und bei gelinder Erwärmung mit Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstofforydgas in Camphor, und bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure in Camphorsäure übergeht; es verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einer schweren, wachsgelben, butterartigen, neutralen, nicht in Wasser, aber in Alkohol löslichen Substanz, welche bei der Destillation zerlegt wird. Das reine Camphoröl ist nach Martius und Macfarlane der Formel $C_{20}H_{16}O$ entsprechend zusammengesetzt und unterschied sich demnach von dem Camphor nur dadurch, daß es 1 Aequiv. Sauerstoff weniger enthalte; durch die neueren Untersuchungen Pelouze's sind jedoch diese Resultate modificirt worden.

Pelouze untersuchte nämlich zwei Substanzen, von denen ihm die

eine als Camphor von Borneo, die andere als flüssiger Camphor durch Christison in Edinburg übergeben worden waren und die beide von Dryobalanops Camphora stammen. Der Camphor von Borneo bildet kleine Stücke weißer, durchsichtiger, sehr zerreiblicher Krystalle, ist leichter als Wasser, riecht wie der gewöhnliche Camphor und zugleich pfefferartig und schmeckt brennend wie die ätherischen Oele, schmilzt bei $+ 198^{\circ}$, kocht bei $+ 212^{\circ}$ C. und destillirt constant bei dieser Temperatur ohne Veränderung über, löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und zerfällt bei gelinder Erwärmung mit wasserfreier Phosphorsäure unter Wärmeentwicklung, aber ohne Austreten irgend eines Gases, in Wasser und einen Kohlenwasserstoff, welcher wie das Terpenthinöl zusammengesetzt ist. Der Borneocamphor selbst ist der Formel $C_{20}H_{18}O_2$ entsprechend zusammengesetzt und unterscheidet sich hiernach von dem gewöhnlichen Camphor, dem Laurineencamphor, daß er 2 Aequiv. Wasserstoff mehr enthält; wird er mit Salpetersäure von mittlerer Stärke gekocht, so bildet sich unter Entwicklung reichlicher Dämpfe eine ölige auf der Säure schwimmende Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser ein weißer Körper abgeschieden wird, der in dem Geruch und in allen übrigen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung dem Laurineencamphor entspricht welcher dadurch entstanden ist, daß dem Borneocamphor durch die Einwirkung der Salpetersäure 2 Aequiv. Wasserstoff entzogen worden sind; schon in gewöhnlicher Temperatur, aber sehr langsam, geht diese Umänderung des Borneocamphors in Laurineencamphor durch die Einwirkung der Salpetersäure vor sich; ist diese aber sehr concentrirt, so ist die Einwirkung so energigisch, daß man zur Vermeidung von Explosionen nur mit sehr kleinen Mengen operiren darf.

Der flüssige Camphor von Borneo wird durch Einschnitte in junge Bäume erhalten und ist leichter als Wasser, siedet bei $+ 165^{\circ}$, hat einen eigenthümlichen, dem des Terpenthinöles sich nähernden Geruch und zeigt über Chlorcalcium entwässert beinahe dieselbe Zusammensetzung, wie der durch Destillation des festen Borneocamphors mit wasserfreier Phosphorsäure erhaltene Kohlenwasserstoff; in schlecht verschlossenen Gefäßen sich selbst überlassen oxydirt er sich und geht in Laurineencamphor über.

Gerhardt hat nun später im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Bildung des Camphors aus dem Borneen (dem Kohlenwasserstoff des Baldrianöles; s. d. Art. in diesem Band) den festen Borneocamphor Borneol genannt, welcher durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure in Borneen übergehe; er fand das Borneol ganz so zusammengesetzt wie von Pelouze angegeben ist. Was die Bildung des Laurineencamphors, für den er auch die von Dumas und von Blanchet und Sell angegebene Zusammensetzung fand, aus dem Baldrianöl, dem Salbeiöl und dem flüssigen Borneocamphor betrifft, so bemerkt er, daß dieselbe keiner direkten Drydation zugeschrieben werden dürfe, sondern eine vorläufige Bildung von Borneol statifinde, indem ein hiervon freies Oel niemals Laurineencamphor gäbe; diesen letzteren selbst nennt er Camphol und das Borneol könnte der Analogie wegen Campholhydrür oder Campholwasserstoff genannt werden.

6. Harze.

Als Ergänzung des zehnten und elften Abschnittes des ersten Bandes

S. 589—646 ist noch Folgendes für die einzelnen Stoffe in chemischer Beziehung nachzutragen.

Balsamum canadense und carpathicum, s. Bd. 1. S. 590 u. 591.

Balsamum Copaivae, s. Bd. 1. S. 591.

Der Copaivbalsam enthält außer dem schon in der vorigen Abtheilung beschriebenen ätherischen Oele nach Stolze zwei verschiedene Harze, die von Berzelius Alphaharz und Betaharz des Copaivbalsams genannt worden sind. Das Copaivalphaharz macht den Hauptbestandtheil des Copaivbalsams aus, indem dieser gegen 51 bis 54% davon enthält; man erhält es krystallisirt nach Schweizer, wenn man 9 Theile Copaivbalsam in 2 Theilen Ammoniak von 0,95 spec. Gewicht auflöst, das Gemische wohl untereinander schüttelt und bei 10° längere Zeit stehen läßt, wo beim allmählichen Verdunsten des Ammoniaks Harzkrystalle anschießen, die durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Es krystallisirt in deutlichen, farblosen, durchsichtigen oder durchscheinenden, sehr weichen, achtseitigen Prismen mit 4 breiteren und 4 schmäleren Seiten und zweiflächiger, sehr stumpfer Abspizung, löst sich in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff und wird auch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure etwas gelöst und hieraus durch Wasser wieder gefällt; die weingeistige Lösung wird durch die weingeistigen Lösungen des essigsauren Zink-, Kupfer- und Bleiorxydes und die des Zinnchlorür gefällt. Die Verbindungen des Copaivalphaharzes mit den Alkalien sind weich und salbenartig, die mit den Erden und Metalloxyden im trockenen Zustand zerreiblich und die mit letzteren durch diese gefärbt; sie sind sämmtlich in Aether, mehr oder weniger in Alkohol und einige auch in Terpenthinöl löslich. Das Copaivalphaharz ist nach H. Rose der Formel $C_{70}H_{30}O$ oder $C_{40}H_{32}O$ entsprechend zusammengesetzt, hat also die chemische Constitution des Camphors und kann als das Dryd des Copaivbalsamöles oder Copaivyls betrachtet werden, weshalb es auch Copaivyharz oder Copaivylsäure genannt worden ist. — Das Copaivbetaharz ist gelblichbraun und bleibt bei der Behandlung des harzigen Rückstandes von der Destillation des Copaivbalsamöles mit kaltem Steinöl, in welchem sich das Alphaharz löst, zurück; es scheint das Produkt der Verharzung des Oeles zu sein, indem alter Balsam mehr davon enthält als frischer, ist von Salbenconsistenz, löst sich leicht in wasserfreiem Alkohol und Aether, aber nur in erwärmtem 75procentigem Weingeist und Steinöl und giebt mit Aetzkalilauge eine milchige Flüssigkeit, welche sich schon wieder in der Ruhe oder durch Verdünnung mit Wasser scheidet.

Ein Copaivhartzkali ist in England unter dem Namen lösliches Copaivharz in medicinischer Anwendung und wird auf die Weise dargestellt, daß man den Copaivbalsam mit Kalilauge kocht, dann die Flüssigkeit stehen läßt, bis sie sich in zwei deutliche Schichten geschieden hat, und hierauf die obere Schicht, eine wässerige Harzseife, zur Trockene verdunstet. In dieser Form soll der Balsam sehr mild und gut wirken.

Balsamum Liquidambar, s. Bd. 1. S. 595.

Balsamum de Mecca, s. Bd. 1. S. 595.

Durch Destillation des Meccabalsams mit Wasser erhält man nach Trommsdorff das Meccabalsamöl, welches farblos und flüchtig ist, einen angenehmen Geruch und scharfen Geschmack besitzt, in Alkohol,

Aether, Steinöl und fetten Oelen löslich ist, ruhig Jod aufnimmt, durch Schwefelsäure unter dunkelrother Färbung aufgelöst und daraus durch Wasser im verharzten Zustande abgeschieden wird, bei der Behandlung mit Salpetersäure einen Moschusgeruch entwickelt und sich verharzt, und in concentrirter Essigsäure, aber nicht in den ägenden Alkalien löslich ist. — Der Rückstand von der Destillation des Oeles entläßt an starkem und warmem Alkohol das Alphaharz des Meccabalsams, Meccaalphaharz, welches beim Verdunsten des Alkohols als eine honiggelbe, durchsichtige, brüchige und leicht pulverisirbare Masse hinterbleibt, von 1,533 spec. Gewicht ist, bei + 44° weich wie Terpenthin und bei + 91° C. vollkommen flüssig wird, sich wenig in kaltem, aber leicht in heißem Alkohol und Aether, ätherischen und flüchtigen Oelen und mit dunkelrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst, durch Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht wenig angegriffen, von concentrirter aber in Drassäure und eine gelbe, salbenartige Materie verwandelt wird und sich nach Trommsdorff nicht mit Alkalien verbindet, während Berzelius derartige Verbindungen als wahrscheinlich angiebt. Das in Alkohol unlösliche Betaharz des Meccabalsams oder Meccabetaharz ist braun und sehr zähe, kann aber allmählig ausgetrocknet werden, erweicht nach dem Austrocknen bei + 100° und schmilzt vollständig bei + 112° C., hat weder Geruch noch Geschmack, löst sich nicht in Alkohol, aber in ätherischen und fetten Oelen, nicht in Schwefelsäure und Alkalien, und wird durch Salpetersäure aufgebläht, gelb und zerreiblich. Bonastre's Resultate über die Bestandtheile des Meccabalsams weichen hiervon etwas ab.

Balsamum peruvianum, f. B. 1. S. 597—600.

Die Bestandtheile des Perubalsams sind bereits a. a. D. angebeutet; Stolze scheid das Perubalsamöl auf die Weise, daß er 1 Theil Perubalsam genau mit 12 Theilen reinem und warmem Baumöl vermischte, wobei die größte Menge des vorhandenen Harzes ungelöst bleibt, die filtrirte ölige Flüssigkeit mit Alkohol behandelte, wodurch die Benzoësäure (angeblich) und das Perubalsamöl gelöst wird, die saure Lösung mit kohlensaurem Kali sättigte, dann mit Wasser vermischte und durch Verdunstung den Alkohol entfernte, wobei sich das Oel aus der wässerigen Lösung des benzoësauren (?) Kali abschied; es wurde mit Wasser gewaschen, zur Entfernung von etwas aus dem Baumöl aufgenommenem Glain in 70procentigem Weingeist gelöst und dann das Alkohol aus der filtrirten Lösung wieder verdunstet. Das so dargestellte Perubalsamöl ist gelblichbraun, durchsichtig, von 1,084 spec. Gewicht, verflüchtigt sich nicht an der Luft, macht Fettflecke auf Papier, ist nicht mit Wasser flüchtig, kommt für sich erhitzt bei + 125° C. zum Kochen, sein Siedepunkt steigt aber allmählig während der ganzen Destillation und es hinterbleibt zuletzt eine voluminöse Kohle, während man ein hellgelbes, sehr flüssiges, ranzig, aber nicht brenzlich riechendes, öliges Destillat erhält, welches wenig schwerer als Wasser ist. Das hellbraune Perubalsamöl hat einen eigenthümlichen balsamischen Geruch und Geschmack, brennt nur am Docht, löst sich in 75procentigem Weingeist und in allen Verhältnissen in absolutem Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Baumöl, aber nicht in Wasser, wird von warmer Kalilauge nicht vollständig und auch von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, aus letzterer durch Wasser wieder niederschlagen, und von erwärmter Salpetersäure allmählig in eine eigen-

thümliche Säure verwandelt. Aus der Art der Bereitung dieses Perubalsamöles ersieht man schon, daß man kein reines Educt erhalten kann und man machte bald die Beobachtung, daß man nur durch vorläufige Verseifung aus dem Perubalsam, nachdem die seifenartigen Verbindungen getrennt worden sind, durch Destillation des unverseiften Theiles ein reines Del erhalten könne, worauf wir unten zurückkommen werden. Stolze schied aus dem Perubalsam noch zwei Harze, von denen wir das eine das Alphaharz, das andere das Betaharz des Perubalsams nennen wollen. Das Perualphaharz wird erhalten, indem man den Balsam in der 6fachen Gewichtsmenge Alkohol von 75% löst, wobei das Betaharz zurückbleibt, die Lösung verdunstet, den Rückstand in der 12fachen Menge warmen Baumöls auflöst, das unlösliche Alphaharz nochmals mit Baumöl behandelt, dann in 70procentigem Weingeist löst, die Lösung nöthigen Falles mit kohlensaurem Kali neutralisirt, der Mischung warmes Wasser zusetzt, den Weingeist daraus durch Verdunsten entfernt und das sich abscheidende Harz in gelinder Wärme schmilzt. Es ist dunkelbraun, schmilzt über + 100° C., hat weder Geruch noch Geschmack und löst sich nicht in Wasser, alkoholfreiem Aether, kaltem Terpenthinöl und Baumöl, aber leicht in Alkohol, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure, woraus es durch Wasser wieder abgeschieden wird; es ist auch sehr löslich in Kalilauge und durch einen Ueberschuß von dieser wird eine Verbindung von Harz und Kali abgeschieden. Das Perubetaharz bleibt beim Lösen des Balsams in 75procentigem Weingeist zurück, ist schwärzlichbraun, sehr zerreiblich, schmilzt in geringer Wärme unter Verbreitung des Geruches von Benzoe, ist geruch- und geschmacklos und löst sich in kochendem absolutem Alkohol, die Lösung trübt sich jedoch beim Erkalten; in Aether, Terpenthinöl und Baumöl ist es nicht löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, von Salpetersäure zersezt und von alkalischen Laugen in der Wärme gelöst, durch Säuren aber wieder abgeschieden.

In neuerer Zeit ist das Perubalsamöl ein Gegenstand der Untersuchungen von Richter, Plantamour und Fremy gewesen. Ersterer verseifte 4 Theile Perubalsam durch 1 Theil Kali und 1 Theil Wasser und löste die gebildete seifenartige Masse in 3 Theilen Wasser, wobei sich ein schweres Del abschied; dasselbe ist gelblich, von sehr hohem Kochpunkt, läßt sich nicht ganz ohne Zersezung destilliren, giebt ein Destillat, welches nach der Behandlung mit Kalilauge in einiger Zeit einen Geruch nach Bittermandelöl annimmt, der auch durch rauchende Salpetersäure entwickelt wird, und zerfällt nach anhaltendem Schütteln mit 75procentigem Weingeist in zwei verschiedene Oele, von denen Richter das in Weingeist lösliche Del Myriospermin, das unlösliche aber Myrorilin nennt; letzteres wird durch wiederholtes Schütteln mit Weingeist von allem Myriospermin befreit, dann in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung dem Gefrierpunkt ausgesetzt, wo sich noch etwas braunes Del abscheidet, dann mit Wasser vermischt und die Flüssigkeit an der Luft der Verdunstung überlassen; das sich bei + 6° C. auscheidende Myrorilin krystallisirt in talgartigen, rosettenartig zusammengehäuften Massen, hat ein spec. Gewicht von 1,111 und verwandelt sich bei der Behandlung mit Kalilauge in Myrorilinsäure, welche aber mit der Zimmtsäure identisch ist. Die weingeistige Lösung des Myriospermins wird verdunstet, wobei sich dieses in Form eines wenig gefärbten, das Licht stark brechenden Oeles von 1,090 spec. Gewicht

abscheidet; aus seiner Lösung in 75procentigem Weingeist scheidet es sich bei — 10 bis 16° C. in feinen, zusammengehäuften Nadeln ab, welche Alkohol enthalten; durch Behandlung des Myriospermins mit weingeistiger Kalilauge bildet sich eine eigenthümliche Säure, die Myriosperminsäure, welche sich durch ihre Sättigungscapacität wesentlich von der Zimmtsäure unterscheidet; sie krystallisirt in Schüppchen, ist zum Theil sublimirbar und bildet mit Kali ein undeutlich krystallinisches, in Alkohol lösliches Salz. — Richter untersuchte auch die durch Verseifung des Perubalsams erhaltene, von dem Del getrennte, alkalische Flüssigkeit; er zerlegte dieselbe durch Salzsäure und behandelte den Niederschlag mit kochendem Wasser, wodurch Benzoesäure (was jedoch Zimmtsäure ist), Myrorilinsäure und Myriosperminsäure gelöst werden, während zwei durch ihre Löslichkeit in Alkohol sich unterscheidende Harze zurückbleiben. Durch Verdampfen der mit Salzsäure gefällten Flüssigkeit erhielt er einen Rückstand, aus dem Aether ein braunes, nach Vanille riechendes, durch Kali sich verharzendes Del, das Perubalsamaromin, und nachher, nachdem der in Aether unlösliche Theil mit Wasser ausgekocht worden ist, siedender Alkohol eine beim Erkalten in kleinen, weißen, durch Schwefelsäure roth werdenden Nadeln krystallisirende Substanz, das Myroroin, auszieht.

Plantamour untersuchte das durch Verseifung des Perubalsams mit überschüssigem Kali sich abscheidende, durch Schütteln mit Wasser, Verdampfen des Wassers, mehrmaliges Auflösen in Alkohol und durch Digestion mit Chlorcalcium gereinigte Del und fand, daß dasselbe durch Rectification nicht in verschiedene Oele zerlegt wird, mit Chlor und Ammoniak Verbindungen giebt, der Formel $C_{32}H_{15}O_4$ entsprechend zusammengesetzt ist und bei der Behandlung mit geistiger Kalilösung eine krystallinische, hellgelbe, wohlriechende Seife giebt, welche durch Destillation in ein schweres, weißes, stark lichtbrechendes Del und einen salzartigen Rückstand zerfällt, der bei der Zerlegung durch Salzsäure Cinnamylsäure giebt. Fremy, welcher diese Resultate bestätigte, hat die Untersuchung hierüber noch weiter ausgedehnt; er nennt das beim gelinden Erwärmen von 2 Raumtheilen Perubalsam mit 3 Theilen Negkalilauge von 1,3 spec. Gewicht sich oben abscheidende gelbe oder gelbbraune, durch Destillation farblos darzustellende Del Cinnamein und fand es nahe der Formel $C_{144}H_{65}O_{20}$ entsprechend zusammengesetzt; den bei der Behandlung mit wässriger Kalilauge und nachheriger Destillation sich abscheidenden öligen Körper nennt er Peruwın, welches farblos, leichter als Wasser, von starkem Lichtbrechungsvermögen und der Formel $C_{56}H_{25}O_4$ entsprechend zusammengesetzt ist, wonach seine Entstehung aus dem Cinnamein so erklärt wird, daß dieses, $= C_{144}H_{65}O_{20}$, die Elemente von 2 Aequiv. Wasser aufnimmt und in 6 Aequiv. Zimmtsäure $= 6 C_{18}H_7O_5$ und in Peruwın $= C_{56}H_{25}O_4$ zerfällt. Wird die Auflösung des Peruwıns mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat vermischt, so erstarrt sie augenblicklich zu einer glimmerartigen Masse von cinnamylsaurem Kali und die Masse giebt nach Entfernung des Wassers bei der Destillation mit Wasser anfangs ein klares, farbloses Del, welches schwerer als Wasser ist und seiner Zusammensetzung und chemischem Verhalten nach Zimmtsäureäther ist, und zuletzt Peruwın; wird hingegen das Cinnamein mit trockenem Kalihydrat erhitzt, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung nur Zimmtsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Cinnamein in

einen braunen harzartigen Körper und durch Chlor in Chlorbenzoyl und eine chlorfreie öartige Flüssigkeit verwandelt. — Bei -3° C. scheidet sich aus dem Cinnam ein eine Substanz in Krystallen ab, welche neutral, in Alkohol und Aether löslich und nach Fremy ganz so wie das von Dumas untersuchte Zimmtöl oder Cinnamylwasserstoff zusammengesetzt ist.

Balsamum Storacis, s. Bd. 1. S. 600.

Der flüssige Storax ist zuerst von Bonastre genauer untersucht worden; bei der Destillation mit Wasser giebt er nur schwierig das ätherische Storaxöl ab, welches farblos und durchsichtig ist, den eigenthümlichen Geruch des Storares besitzt und unangenehm scharf und brennend schmeckt, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in allen Verhältnissen in Aether löst und bei 0° erstarrt, bis 3 bis 4° C. erwärmt, aber theilweise wieder flüssig wird und eine stearoptenartige Substanz hinterläßt; das isolirte flüssige Del ist nach Henry im Kohlenwasserstoff, der nach den gefundenen Resultaten der Formel C_8H_8 entsprechend zusammengesetzt wäre. In der von der Bereitung des Dels mit dem Harz zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit fand Bonastre eine Menge einer gelben, extraktartigen Materie und eine in vierseitigen Prismen krystallisirende, farblose, nach Anthoxanthum odoratum riechende und schmeckende, wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in Alkohol lösliche Substanz, von der jedoch nicht angegeben ist, ob sie schmelzbar und flüchtig, vielleicht auch nur nicht verflüchtigtes Stearopten sei. Das bei der Destillation mit dem Wasser zurückbleibende Harz wird durch kalten Alkohol von 0,855 spec. Gewicht in ein lösliches und unlösliches Harz geschieden; die Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein weiches, an den Fingern klebendes Harz; das in kaltem Alkohol unlösliche Harz ist von Bonastre Styraein benannt worden; es löst sich in kochendem Alkohol und krystallisirt hieraus beim Erkalten in vierseitigen, nach Vanille riechenden Prismen, welche Wachstconsistenz haben, schon unter $+100^{\circ}$ schmelzen, neutral sind, sich nicht in Wasser lösen und nach den Resultaten der von Henry angestellten Untersuchung der Formel $C_{10}H_{10}O_2$ entsprechend zusammengesetzt sind.

In neuerer Zeit hat sich Simon mit der Erforschung der chemischen Verhältnisse des Styraeoles und des Styraeins beschäftigt. Er destillirte den Storax entweder bloß mit Wasser oder unter Zusatz von 1,5 krystallisirtem kohlensaurem Natron auf 2 Storax und erhielt je nach der Frische und Qualität desselben verschiedene Menge des ätherischen Oeles, welches im frisch destillirten Zustand wasserhell ist, das Licht stark bricht, den Geruch des Storax besitzt, sich in Alkohol und Aether löst und an der Luft nach mehreren Monaten zu einer gallertartigen, nicht mehr in Alkohol, Aether und Terpenthinöl löslichen und nicht ohne Zersetzung flüchtigen Masse erstarrt. Simon nennt das flüchtige Del Styrol, die daraus entstehende zähe Masse aber Styroloryd; das Styrol ist zu Folge der von Marchand angestellten Untersuchung der Formel C_8H_8 entsprechend oder dem Benzin gleich zusammengesetzt und wird durch Salpetersäure in ein Harz verwandelt, welches nach dem Waschen bei der Destillation mit Wasser ein dem Zimmtöl ähnlich riechendes, sehr scharfes, die Haut stark reizendes und röthendes Del giebt, das beim Abkühlen krystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen rhombischen Prismen, welche durch die Abstumpfung der scharfen Seitenkanten als Tafeln erscheinen, anschießt und Nitrostyrol benannt worden ist; zugleich bildet sich Benzoesäure

und Blausäure, Das Styroloryd zeigt diese Anwandlung durch Salpetersäure nicht. — Das Styracin erhält man nach Simon aus der rückständigen, alkalischen Flüssigkeit von der Destillation des Styroles, und wird von dem gebildeten, zimmtsäuren Natron so viel wie möglich durch Abwaschen mit Wasser befreit; man löst das zurückbleibende Harz in der 18- bis 20fachen Menge kochendem Alkohol, destillirt von der filtrirten Flüssigkeit $\frac{2}{3}$ ab, wäscht das beim Erkalten sich abscheidende krystallinische Pulver mit kaltem Alkohol ab, löst es dann in Aether, wobei eine geringe Menge einer Verbindung von Styracin mit Natron hinterbleibt, destillirt von der Lösung den Aether ab und löst den Rückstand nochmals in kochendem Alkohol, bei dessen Erkalten und freiwilligem Verdunsten das Styracin rein austrystallisirt; es bildet schöne, weiße, haarförmige Krystalle, schmilzt bei $+50^{\circ}\text{C}$., ist neutral und löst sich nicht in Wasser, aber in 22 Theilen kaltem und 3 Theilen kochendem Alkohol und 3 Theilen kaltem Aether; die mit 6 bis 8 Theilen heißem Alkohol bereitete Lösung opalisirt beim Erkalten, wird aber auf Zusatz von Zimmtsäure, Essigsäure oder Schwefelsäure wieder hell. Das Styracin ist nach Marchand der Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt; wird es mit Salpetersäure der Destillation unterworfen, so gehen Benzoylwasserstoff und Blausäure über und im Rückstand finden sich Benzoësäure, Kohlenstoffsäure und Harz, und bei der Destillation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird ebenfalls Benzoylwasserstoff gebildet. Wird das Styracin mit Kalkhydrat der Destillation unterworfen, so erhält man ein wie das Benzin und Cinnamonin zusammengesetztes Del, welches aber in seinen Eigenschaften wesentlich von beiden Stoffen verschieden ist. Bei der Destillation des Styracins oder auch der bei der Destillation des flüssigen Storaxes zurückbleibenden Harzmasse mit concentrirter Aegkalilauge erhält man ein schwerflüchtiges Del, welches im letzteren Falle durch Sättigen des milchigen Destillates mit Kochsalz abgetrennt und durch Behandlung mit Chlorcalcium und nachherige Rectification für sich gereinigt werden muß. Simon nennt es Styracou; es ist schwerer als Wasser, siedet bei $+220^{\circ}\text{C}$. und löst sich in 90 bis 100 Theilen kaltem und 30 Theilen kochendem Wasser.

Balsamum toluatanum, s. Bd. 1. S. 601.

Der Tolu balsam enthält nach Fremy dieselben Bestandtheile, wie der Perubalsam, was zum Theil durch die späteren Untersuchungen Deville's bestätigt worden ist. Dieser erhielt durch Destillation des Tolu balsams mit $\frac{3}{4}$ Wasser und öfteres Ersetzen des Wassers durch das wässerige, vom Del getrennte Destillat das Tolu balsamöl, welches sich sehr leicht in Wasser löst, sonst von dem specifischen Gewicht des Wassers ist und durch fraktionirte Destillation in einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, das Tolen, in Benzoësäure und Cinnamein zerfällt; ersteres erhält man, wenn das Tolu balsamöl längere Zeit bei $+160^{\circ}\text{C}$. erhitzt und das erhaltene Destillat über schmelzendem Kalkhydrat rectificirt wird; es kocht bei $+170^{\circ}\text{C}$., hat in Dampfform ein specifisches Gewicht von nahe 5,7 und ist der Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ entsprechend zusammengesetzt. Von der bei der Destillation des Tolu balsamöles später auftretenden Benzoësäure weiß Deville nicht zu sagen, ob sie nur mechanisch durch die Wasserdämpfe mit übergerissen worden oder ein Bildungsprodukt aus einem dem Benzoylwasserstoff isomeren Körper ist. Auch erhielt er bei 180°C . aus dem Tolu balsamöl ein Destillat, welches aus 84,90 Kohlenstoff, 11,83 Wasserstoff

und 3,27 Sauerstoff bestand und demnach ein Tolenhydrat zu sein scheint. Wird das Tolubalsamöl für sich der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so setzt es erst Benzoësäure ab, verharzt sich dann und wird fest. — Das Tolubalsamharz schied Deville auf die Weise ab, daß er den Balsam in sehr verdünnter Kalilauge auflöste, der dabei sich abscheidende Tolen durch Fließpapier wegnahm, dann einen anhaltenden Strom von Kohlenensäuregas durch die Flüssigkeit streichen ließ, den Rest der Kaliverbindung durch Chlorcalcium niederschlug, wobei zimmtsäures und benzoësäures Kali gelöst bleiben, den Niederschlag durch Salzsäure zerlegte und das abgetrennte Harz zur Entfernung von Del in wenig Alkohol löste und die geistige Lösung durch Wasser fällte. Es ist ein rosenrothes Pulver, welches seine Farbe leicht verändert, sehr hygroskopisch ist, durch rauchende Salpetersäure entzündet wird und der Formel $C_{14}H_{10}O_2$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Wird der bei der Destillation des Balsams mit Wasser bleibende harzige Rückstand erst an der Luft so lange erhitzt, bis er ruhig fließt, dann aber in einer geräumigen Retorte der trockenen Destillation unterworfen, so geht anfangs eine große Menge Benzoësäure und etwas Zimtsäure in flüssiger, aber bald in den festen Zustand übergehender Form über, worauf die Destillation eine Zeitlang aufhört, bis bei stärkerer Erhitzung unter anfänglicher Entwicklung von Kohlenensäure und Kohlenoxyd eine schwere, farblose, ölarartige Flüssigkeit übergeht und endlich ein aufgeblähtes und deshalb nicht mehr zersezbares Gemenge von Harz und Kohle zurückbleibt. Dieses Del besteht nach Deville aus Benzoësäureäther und einem flüchtigeren Kohlenwasserstoff, den er Benzoën nennt. Dieses wird auf die Weise isolirt, daß man die gesammte ölige Flüssigkeit bis $+180^{\circ}C.$ erhitzt und das bei dieser Temperatur übergehende Del erst für sich und dann über Natrium bei $+130$ bis $140^{\circ}C.$ rectificirt und durch Chlorcalcium entwässert. Das Benzoën stellt eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit dar, welche bei $+180^{\circ}C.$ von 0,87 specifisch. Gewicht ist, bei $+108^{\circ}C.$ siedet und sich vollständig versüchtigt, fast ganz wie Benzin riecht, sich gar nicht in Wasser, wenig in Alkohol und leicht in Aether löst, in Dampfform von Kalifalk in der Glühhitze nicht zerlegt wird, durch Salzsäure keine Veränderung erleidet und der Formel $C_{14}H_{10}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Deville hat genau das Verhalten des Benzoëns gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor untersucht und fand hierbei die größte Analogie desselben zum Benzin; er erhielt nämlich durch rauchende Schwefelsäure die Benzoënschwefelsäure, $= C_{14}H_{10}S_2O_2$, im wasserfreien Zustand, welche eine weiße, blätterig-krySTALLINISCHE, sehr hygroskopische, leicht schwarz werdende Masse bildet, und neben dieser Säure ein durch Wasser fällbares sehr glänzend krySTALLINISCHES Pulver, welches wahrscheinlich dem Sulfobenzid analog ist und dann der Formel $C_{14}H_{10}SO_2$ entsprechend zusammengesetzt wäre; durch Einwirkung rauchender Salpetersäure bildet sich Nitrobenzoën $= C_{14}H_9NO_2$, welches eine farblose Flüssigkeit von 1,18 spec. Gewicht ist, bei 225° kocht und mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes flüchtig ist, nach bitteren Mandeln riecht, in Kalilauge mit rother Farbe löslich ist und durch Salzsäure daraus ein braunes Pulver niedergeschlagen wird; beim Destilliren der geistigen Nitrobenzoënlösung mit geistiger Kalilösung geht ein dem Azobenzid analoges, röthliches Del über; durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure entsteht das Bin Nitrobenzoën

= $C_{14}H_8N_2O_8$, welches in langen, glänzenden, prismatischen Nadeln krystallisirt, bei $+71^\circ C$ schmilzt, beim Erkalten zu einer sehr harten Masse von strahligem Bruche erstarrt, in höherer Temperatur flüchtig ist und bei $+300^\circ$ unter theilweiser Zersetzung kocht, in Wasser gar nicht löslich ist, in Kalilauge gelöst und daraus durch Säuren als braunes Pulver niedergeschlagen wird und in Salpetersäure gänzlich unveränderlich ist. Durch die Einwirkung des Chlors entstehen unter verschiedenen Einflüssen verschiedene Verbindungen: Einfach Chlorbenzoën = $C_{14}H_7Cl$, ist farblos, sehr flüchtig, siedet bei $+170^\circ C$ und ist unzersezt flüchtig; Chlorbenzoënis = $C_{14}H_6Cl_2$, ist noch nicht isolirt worden; Chlorwasserstoffsaures Chlorbenzoënis = $C_{14}H_5Cl_2 + HCl$, ist farblos, sehr flüchtig, jedoch nicht ohne Salzsäurebildung flüchtig; doppeltchlorwasserstoffsaures Chlorbenzoënis = $C_{14}H_4Cl_3 + 2HCl$, ist krystallisierbar; Chlorbenzoënyl + $C_{14}H_3Cl_4$, ist seidenartig krystallinisch; andere farblose und durchsichtige Krystalle waren der Formel $C_{14}H_5Cl_6$ entsprechend zusammengesetzt.

Terebinthina, s. Bd. 1. S. 602.

Die verschiedenen Arten des Fichten- und Tannenharzes bestehen der Hauptsache nach aus zwei krystallisirbaren Harzen, die sich wie Säuren verhalten; im Colophon findet sich noch ein drittes und in dem von Pinus maritima stammenden Terpenthin von Bordeaux nach Laurent noch ein viertes saures Harz.

Das krystallisirbare Harz des Colophons (nach H. Rose), Betaharz des Colophons (Berzelius) oder die Sylvinsäure wurde von Unverdorben entdeckt und findet sich mit Pininsäure und Terpenthinöl im gewöhnlichen Fichtenterpenthin und mit Pininsäure und Colopholsäure im Colophon. Man stellt die Sylvinsäure auf die Weise dar, daß man Colophon im zerriebenen Zustand mit 60procentigem Weingeist zu einem ganz gleichförmigen Brei anrührt, den man einige Zeit der Ruhe überläßt, wobei sich unreine Sylvinsäure in gelben Flocken abscheidet, die von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, noch einige Male mit 60procentigem Weingeist ausgewaschen und dann in siedend heißem Alkohol von 80% gelöst werden; die noch heiße Flüssigkeit wird mit so viel Wasser vermischt, daß sich ein Theil des Harzes ausscheidet, welches in Gestalt brauner Tropfen zu Boden fällt und nachher die hiervon getrennte Flüssigkeit weit heller erscheinen läßt; sie erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche ausgepreßt und der Rückstand wieder in 80procentigem Weingeist gelöst, ein Theil des Harzes wiederum durch Wasser niedergeschlagen und dann die hiervon abgegoßene Flüssigkeit der Krystallisation überlassen wird, welche Operation man zur vollkommenen Entfärbung der Krystalle noch einmal wiederholt. Die Sylvinsäure krystallisirt in großen, zu Büscheln vereinigten, rhombischen Tafeln, die gewöhnlich so dünn sind, daß sich ihre Seitenflächen nicht erkennen lassen und nach Unverdorben vierseitige rhombische, mit vier Flächen zugespitzte Prismen darstellen, verliert bei $+100^\circ$ erhitzt nichts vom Gewicht, schmilzt bei $+152^\circ C$, wird aber erst in höherer Temperatur vollkommen flüchtig und in noch höherer zersetzt, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist von 72%, leicht in absolutem Alkohol und Aether, ätherischen, fetten und brenzlichen Oelen und kalter Schwefelsäure, läßt sich aus den Oelen nicht krystallinisch abscheiden und wird aus der schwefelsauren Lösung als Pininsäure niederge-

schlagen; die ätherische und weingeistige Lösung reagirt sauer. Die basischen Drybe verbinden sich mit der Sylvinsäure zu den sylvinsäuren Salzen; das sylvinsäure Kali löst sich in Terpenthinöl und Steinöl und kann aus dieser Lösung krystallisirt erhalten werden; die übrigen lösen sich in absolutem Alkohol und Aether, das Magnesiakalz schon in Alkohol von 72%, wodurch es sich von der pininsäuren Magnesia unterscheidet. Die Sylvinsäure ist nach H. Rose der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ entsprechend, also wie der Laurineencamphor, nach Trommsdorff aber der Formel $C_{16}H_{15}O_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Das nicht krystallisirbare Harz des Colophons (nach H. Rose), Alphaharz des Colophons (Berzelius) oder die Pininsäure wurde ebenfalls von Unverdorben entdeckt und wird auf die Weise erhalten, daß man Terpenthin oder Colophon mit Alkohol von 72% erschöpft, wobei fast alle Sylvinsäure (s. oben) ungelöst bleibt, die weingeistige Lösung mit einer weingeistigen Lösung von essigsäurem Kupferoryd fällt, den Niederschlag auswäscht, in warmem Wasser aufnimmt und durch die hinreichende Menge Salzsäure zerlegt, die ausgeschiedene Pininsäure aber durch Kochen mit Wasser reinigt. Sie ist nur dann farblos, wenn man sie aus weißem Terpenthin darstellt, sonst aber immer mehr oder weniger durch Colopholsäure gefärbt, nicht krystallisirbar, hart, spröde, von 1,07 spec. Gewicht, geruchlos, von schwach bitterem Geschmack, zerfällt bei der trockenen Destillation unter Bildung von viel Colopholsäure, löst sich nicht in Wasser, verwandelt sich aber beim längeren Kochen damit in ein trübes Hydrat, wird von Alkohol, Aether, Steinöl und Terpenthinöl zu sauer reagirenden Flüssigkeiten gelöst, verhält sich gegen Schwefelsäure und Salpetersäure wie die Harze, zersetzt in der Wärme die kohlen-säuren Salze und bildet mit den basischen Dryden Verbindungen, die sich von den sylvinsäuren Salzen durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol unterscheiden, namentlich die pininsäure Magnesia, welche darin vollkommen unlöslich ist. Die Pininsäure ist nach Blanchet und Sell der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ entsprechend, also wie die Sylvinsäure und der Laurineencamphor, nach Liebig aber der Formel $C_{20}H_{15}O_2$ entsprechend zusammengesetzt. In Beziehung auf die Entstehung dieser beiden isomeren Säuren kann man entweder sagen, sie seien bloße Drydationsstufen des Terpenthinöles oder, wenn man die wasserstoffärmere Formel als die richtige annimmt, daß sie aus $C_{20}H_{16}$ durch Aufnahme von 5 Aequiv. Sauerstoff entstehen, von denen 1 Aequiv. sich mit 1 Aequiv. Wasserstoff zu Wasser verbindet und als solches abscheidet.

Die Colopholsäure oder das Gammaharz des Colophons (Berzelius) ist in dem Colophon enthalten und findet sich hier in verschiedener Menge, je nach der Temperatur, bei der dieses umgeschmolzen und wobei die Colopholsäure erzeugt wurde; unterwirft man Pininsäure der trockenen Destillation, bis $\frac{1}{3}$ übergegangen ist, so besteht das Destillat aus Colopholsäure, welche sich von der Pininsäure durch ihre braune Farbe, Schwerlöslichkeit in 67procentigem Weingeist und ihre größere Affinität zu den Salzbasen unterscheidet; die colopholsäuren Salze gleichen jedoch den pininsäuren Salzen.

Die Pimarsäure wurde von Laurent in dem von Pinus maritima stammenden Terpenthin von Bordeaux aufgefunden; man zieht diesen durch ein Gemische von 5 Theilen Alkohol und ein Theil Aether aus, läßt

die Lösung verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Alkohol um, wo die Pimarsäure in mikroskopischen, 4- bis 6seitigen Prismen anschießt; sie wird durch Schmelzen in Alkohol löslicher und hat dieselbe Zusammensetzung wie die vorigen Harzsäuren, deren Eigenschaften sie auch im Wesentlichen zeigt; wird sie im luftleeren Raume der trockenen Destillation unterworfen, so verwandelt sie sich in die Pyromarsäure, welche sehr löslich in Alkohol ist, daraus in dreiseitigen Tafeln krystallisirt und mit Bleioxyd ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes Salz bildet, aber dieselbe Zusammensetzung wie die vorige Säure hat. Wird die Pimarsäure längere Zeit aufbewahrt, so wird sie undurchsichtig und geht in amorphe Pimarsäure über, welche zwar noch dieselbe Zusammensetzung hat, aber aus Alkohol nicht mehr krystallisirt; wird die Pimarsäure hingegen vorsichtig mit Schwefelsäure gemischt und daraus nach 24 Stunden durch Wasser gefällt, so krystallisirt sie auch nicht mehr aus Alkohol, enthält aber nun die Elemente von nahe 1 Aequiv. Wasser und ist demnach Pimarsäurehydrat. Behandelt man die Pimarsäure längere Zeit mit Salpetersäure, so verwandelt sie sich in Azomarsäure, welche dadurch entstanden ist, daß die Pimarsäure 4 Aequiv. Wasserstoff verloren, dagegen 1 Aequiv. Stickstoff und 6 Aequiv. Sauerstoff aufgenommen hat. Bei der Destillation der Pimarsäure unter gewöhnlichem Luftdruck bildet sich ein indifferenten Körper, das Pimaron, welches die Elemente von 1 Aequiv. Wasser weniger enthält, an der Luft aber nach und nach eine solche Veränderung erleidet, daß er sich wieder mit Basen verbindet.

Als Tannensäure will Baup in dem Harze von *Pinus Abies* ein ganz besonderes saures, in quadratischen Tafeln krystallisirendes und in Alkohol lösliches Harz gefunden haben.

Nach Berlin findet sich in der schwedischen Provinz Noorland in Höhlungen von *Pinus Abies* ein Harz, welches von den Bauern gekaut und deshalb Kauharz genannt wird; es enthält ein vom Terpenhinöl verschiedenes, wohlriechendes ätherisches Del, Harze, die auch wiederum von dem aus demselben Baume ausickernden, gewöhnlichen Harze verschieden sind, und eine neue, durch Wasser ausziehbare und krystallisirbare Säure; nähere Angaben fehlen noch hierüber. — Schrötter unterwarf das Föhrenharz und Fichtenharz der elementaren Zerlegung und fand die von den Stämmen abgefondert werdenden, möglichst reinen Stücke ganz gleichartig, nämlich der Formel $C_8 H_8 O$ entsprechend zusammengesetzt. Drückt man diese Zusammensetzung durch $5C_8 H_8 O = C_{40} H_{40} O_5$ aus, so ersieht man, daß diese Harze sich von der Sylbinsäure und Pininsäure bloß durch ihren größeren Sauerstoffgehalt unterscheiden.

Nach Johnston besteht das Harz aus *Pinus Abies* oder der gemeine Weihrauch aus zwei sauren Harzen; das eine ist leicht in kaltem Weingeist löslich, schmilzt bei $+100^\circ C.$ und ist der Formel $C_{10} H_{20} O_6$ entsprechend zusammengesetzt; das andere ist schwierig in Weingeist löslich, schmilzt bei $+145^\circ C.$ und ist der Formel $C_{10} H_{20} O_8$ entsprechend zusammengesetzt; die weingeistige Lösung beider Harze wird durch geistige Bleizuckerlösung gefällt.

Das von Caillot angegebene Abietin (s. Bd. 1. S. 602) ist Colopholsäure.

Wird das Fichtenharz nach Fremy so lange bei einer Temperatur erhalten, welche zum Sieden hinreichend ist, so bekommt man anfangs Terpen-

thinöl, später aber etwas Wasser und ein gelbliches consistentes Del; sammelt man letzteres für sich auf und rectificirt man es mehrere Male, so erhält man ein dickflüssiges, farbloses Del, welches er Resine in genannt hat; es ist geruch- und geschmacklos, siedet bei $+250^{\circ}\text{C.}$, brennt wie ein fettes Del, jedoch mit etwas mehr rufender Flamme, löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Aether, reducirt im Kochen Bleioryd und wird von Kalilauge nicht angegriffen, von Salpetersäure aber verharzt; es ist der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}$ entsprechend zusammengesetzt, weshalb Fremy annimmt, daß das Harz $= \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$ bei der Einwirkung der Wärme in diesen Körper und Wasser zerfalle, was jedoch ein Irrthum sein muß.

Pelletier und Walter untersuchten auch das in einer Gasfabrik zu Paris bei der Zersetzung des Harzes aus *Pinus maritima* über glühenden Coaks sich bildende Del, welches bei der fractionirten Destillation in drei verschiedene Substanzen zerfällt, die technische Anwendung gefunden haben. Das rohe Del fängt nämlich bei $+130^{\circ}$ an zu siedeln und dieser Siedepunkt steigt nach und nach auf $+160^{\circ}$, wo die Destillation und das Sieden nachlassen; das hierbei erhaltene Destillationsprodukt wird *Vive Essence* genannt; die Temperatur steigt dann sehr bald auf $+280^{\circ}$, wobei die Destillation und das Sieden aufs Neue beginnen und bis auf $+350^{\circ}$ gesteigert wird; das Produkt heißt *Huile fixe*; dann wird die Vorlage gewechselt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis nur noch Kohle übrig bleibt; das Produkt heißt *Matière solide* oder *grasse*.

Die *Vive Essence* ist dünnflüssig, gelbroth, von starkem Geruch und röthet Lactmus; sie siedet bei $+130^{\circ}\text{C.}$, wobei der Siedepunkt lange stehen bleibt, bis er nach und nach auf $+160^{\circ}\text{C.}$ steigt, bei welcher Temperatur endlich das Sieden und Destilliren aufhören; bei weiterer Erhitzung beginnen Sieden und Destilliren wieder bei $+170^{\circ}$, welche Temperatur allmählig auf 220° steigt, worüber endlich Naphthalin übergeht und eine pechartige Masse zurückbleibt. Die beiden flüssigen Destillate, nämlich das zwischen 130 und 160° und das zwischen 180 und 220°C. übergehende Del geben, jedes für sich aufgesammelt und durch abwechselnde Behandlung mit Kalilauge und Schwefelsäure gereinigt, zwei constant siedende Destillationsprodukte, von denen das aus dem flüchtigeren Oele *Retinnaphtha* und das aus dem minder flüchtigen Oele *Retinyl* genannt worden ist. — Die *Retinnaphtha*, oder nach Berzelius die *Harznaphtha* ist ein farbloses, klares Del, bricht das Licht stark, wird durch dessen Einfluß nicht verändert, ist von $0,86$ und in Dampfform von $3,23$ spec. Gewicht, siedet constant bei $+108^{\circ}\text{C.}$, destillirt unverändert über, erstarrt nicht bei -20°C. , hat einen angenehmen Geruch und stechenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, nimmt Harze und in der Wärme auch Schwefel auf, welcher beim Erkalten in blasgelben, farrenkrautähnlichen Vegetationen auskrystallisirt, wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlor nur gelb, löst Jod mit rother Farbe auf, kann ohne Zersetzung über Schwefelsäure rectificirt werden und ist der Formel C_8H_8 entsprechend und demnach wie das Benzöen zusammengesetzt. Durch kochende Salpetersäure wird die *Harznaphtha* unter Entwicklung rother nach Blausäure riechender Dämpfe in eine eigenthümliche Säure verwandelt, die beim Erkalten in weißen, warzenförmigen, theilweise sublimirbaren, wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslichen, aber noch nicht weiter untersuchten Körnern heraus-

krystallisirt und vielleicht dem Binitrobenzoën analog zusammengesetzt ist. Kochende Harznaphtha verbindet sich nur schwierig mit Chlor zu einer schweren, ölarartigen, gelbbraunen, stark und stechend, rettigartig riechenden, die Augen zum Thränen reizenden, brennend schmeckenden, nur schwierig mit grünesäurter rother Flamme brennenden, durch Destillation zerlegt werdenden Flüssigkeit; eine analoge Flüssigkeit bildet sich auch beim wiederholten Abdestilliren eines Gemisches von Harznaphtha und Brom; beide Verbindungen werden durch Waschen mit Wasser und durch Austrocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raum gereinigt. — Das Retinyl oder nach Berzelius das Harzöl, ist schwieriger zu reinigen, muß von der sie begleitenden Harznaphtha durch längere Erhitzung bis zu 140° befreit und zuletzt einige Male über Kalium rectificirt werden; es ist klar und farblos, weniger leichtflüchtig als die Harznaphtha, in flüssiger Form von 0,87, in Dampfform von 4,244 spec. Gewicht, kocht und destillirt constant bei $+150^{\circ}$ C., hat einen von der Harznaphtha abweichenden Geruch und einen mehr brennenden, mit etwas Bitterkeit vermischten Geschmack, ist in Alkohol, Aether und Brom löslich, löst Jod und Schwefel, so wie auch Harze und ist der Formel $C_{10}H_{8}$ entsprechend zusammengesetzt; durch Kochen mit Salpetersäure werden salpetrige Säure und Blausäure entwickelt und beim Erkalten scheiden sich fettartige, mit rother Farbe in Kalilauge lösliche Flocken ab; die Chlorverbindung, welche ebenfalls nur in der Wärme gebildet wird, hat einen schwächeren und von der der Harznaphtha ganz abweichenden Geruch.

Das Huile fixe ist ein dickes, ölarartiges Liquidum von braungelber Farbe mit blauem Schein und scheidet bei der Behandlung mit Kalilauge von 41° Beaumé, welche Kreosot, Essigsäure und eine bituminöse Substanz auszieht, ein Gemische von Harznaphtha, Harzöl, einem flüssigen Brandfett, einem krystallisirenden Brandfett und Naphthalin aus; das flüssige Brandfett wurde nur von Pelletier und Walter aus diesem Gemische geschieden, und Retinol genannt, während sie das krystallisirbare Brandfett, welches sie Metanaphthalin nannten, aus der Matière solide darstellen. — Das Retinol oder nach Berzelius der Harzthran wird durch fractionirte Darstellung des Huile fixe gewonnen, die mittlere Portion des Destillates wiederum verschiedene Male der fractionirten Destillation unterworfen, dann zu wiederholten Malen abwechselnd mit Schwefelsäure und Kalilauge behandelt und zuletzt für sich rectificirt, bis der Siedepunkt constant bei $+238^{\circ}$ C. ist; es ist ein farbloses, klares, schwerflüssiges, fettig anzuführendes Del von 0,9, in Dampfform von 7,11 spec. Gewicht, siedet zwischen $+236$ bis 244° C., wird jedoch dabei in geringer Menge zerlegt, verdunstet an der Luft nur sehr langsam, verursacht auf Papier allmählig verschwindende Fettflecke, ist ohne Geruch und Geschmack, mischt sich mit Oelen, löst Harze und Caoutchouc, letzteres mit Verlust seiner Elasticität, schwillt mit Copal an, ohne denselben zu lösen, nimmt in der Wärme eine große Menge Schwefel auf, der beim Erkalten in durchsichtigen Krystallen anschießt und wird durch Kalium, wenn es frei von Harzöl ist, nicht geschwärzt und durch Alkalien nicht verändert; es ist der Formel $C_{10}H_{8}$ oder $C_{16}H_{12}$ entsprechend zusammengesetzt, wird von Salpetersäure ohne bemerkbare Entwicklung von Blausäure in einen ölarartigen, stark gefärbten Körper verwandelt und verbindet sich mit Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Salzsäureentwicklung zu einem zähen, durchschei-

nenden, in Wasser unter sinkenden, darin nicht löslichen, schwach rosenartig riechenden und sehr schwer verbrennbaren Körper.

Die Matière grasse ist blaugrün, von der Consistenz der Butter und besteht hauptsächlich aus durch Harzthran erweichtem Metanaphthalin und Naphthalin; bei der Umdestillation geht zuerst der Harzthran und das Naphthalin über und dann, wenn der Kochpunkt sehr hoch gestiegen ist, ein weißer Rauch, der im kalten Retortenhalse zu einer wachsartigen Masse erstarrt und hauptsächlich aus dem Metanaphthalin oder nach Berzelius aus dem Harzfett besteht; sie wird so lange für sich gesammelt, bis die Retorte erweicht und endlich grüne und gelbe Dämpfe übergehen, durch Pressen zwischen Fließpapier von anhängendem Harzthran befreit, dann in kochendem, absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit thierischer Kohle behandelt, heiß abfiltrirt, die beim Erkalten sich abscheidende Masse mehrere Male umkrystallisirt, dann mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Pulver gerieben, wodurch die letzten Spuren von Harzthran aufgelöst und zerstört werden, dann mit der Säure im Wasserbad geschmolzen, nach dem Erstarren abgewaschen und endlich aus heißem Alkohol umkrystallisirt, wo das sich abscheidende Metanaphthalin durch Schwefelsäure weder roth noch grün gefärbt werden darf, indem es im ersten Falle dann Naphthalin, im letzteren Harzthran enthält. Das Harzfett krystallisirt in weißen, perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt bei $+67^{\circ}\text{C}$. und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, kocht bei $+325^{\circ}\text{C}$., hat einen schwach wachsähnlichen Geruch und keinen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leichter in kochendem absolutem Alkohol, und noch leichter in Aether, Terpenthinöl, Harznaphtha, Harzöl und Harzthran, läßt sich mit Schwefel zusammenschmelzen, wirkt nicht auf Kalium, wird von Kali und kalter Schwefelsäure nicht verändert, von kochender unter Entwicklung schwefeliger Säure verkohlt und durch Kochen mit Salpetersäure in einen ockergelben, harzähnlichen Körper verwandelt, bildet im geschmolzenen Zustand mit Chlorgas unter Salzsäureentwicklung einen grünlichen, harzähnlichen, noch weniger als das Harzfett in Alkohol löslichen Körper und ist nach Pelletier und Walter der Formel C_{16}H_2 entsprechend zusammengesetzt. Dumas, der die übrigen von Pelletier und Walter angegebenen Resultate richtig fand, erhielt bei der Untersuchung des Harzfettes andere Resultate, fand es nämlich der Formel C_{16}H_2 entsprechend zusammengesetzt und benennt es Retisteron, da es sich von dem Retinol = C_{16}H_8 nur durch 1 Aequiv. Wasserstoff weniger unterscheidet.

Nach Fremy wird das vom Terpenthinöl befreite Harz bei der Berührung mit Kalk in der Hitze in zwei eigenthümliche Substanzen verwandelt, die mit einander vermengt als ein ätherartig riechendes Del überdestilliren; dieses wird zuerst in einem Delbad bei $+160^{\circ}$ rectificirt und die beiden Bestandtheile des Destillates durch fractionirte Destillation, die mit der ersten und letzten Portion so oft wiederholt wird, bis der Siedepunkt beständig ist, geschieden. Das flüchtigere Del, das Resinon ist farblos, ätherartig, dünnflüssig, kocht bei $+78^{\circ}\text{C}$., brennt wie Alkohol, hat einen starken ätherartigen Geruch und einen brennenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und ist der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ entsprechend zusammengesetzt. Das weniger flüchtige Del, das Resineon, ist weniger dünnflüssig und in Alkohol löslich als das Resinon,

hat auch einen weniger brennenden Geschmack, kocht bei $+ 148^{\circ}$ C. und ist der Formel $C_{29} H_{23} O$ entsprechend zusammengesetzt. Die Bildung dieser beiden Stoffe läßt sich nach Fremy so erklären, daß 2 Aequiv. Harz = $2C_{20} H_{16} O_2$ durch die Einwirkung des Kaltes in Resinon = $C_{10} H_9 O$, Resineon = $C_{29} H_{23} O$ und CO_2 zerfallen, wo man aber die von Rose für die Sylvinsäure und von Blanchet und Sell für die Pininsäure gefundene Zusammensetzung als die richtige annehmen muß.

Resina Anime, s. Bd. 1. S. 607.

Das ätherische Del des Animegummi's ist bereits oben unter dem Namen Oleum Courbarillae beschrieben; wird der bei der Destillation derselben erhaltene, vom Wasser getrennte harzige Rückstand in kochendem Wasser aufgelöst und die Lösung der Abkühlung überlassen, so krystallisirt das Harz in farblosen Nadeln aus, welche sublimirbar, saurer Natur und nach Laurent der Formel $C_{40} H_{32} + HO$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Resina Benzoës, s. Bd. 1. S. 608.

Das Benzoëharz enthält, wie schon Stolze darthat, Spuren eines ätherischen Oeles, welches nach Unverdorben an der Luft in Benzoesäure übergeht. Cahours stellte durch trockne Destillation des Benzoëharzes und Rectification des etwas zähen, schweren, braunen Destillates mit Wasser ein Benzoeöl dar, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium und der Rectification für sich farblos, klar und schwerer als Wasser ist, bei $+ 205^{\circ}$ C. kocht, einen angenehmen Geruch und brennenden, scharfen Geschmack besitzt, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und der Formel $C_{18} H_8 O_2$ entsprechend, also gleich dem Zimmtsäurehydrat zusammengesetzt ist, durch Alkalien aber in Benzoesäure und ein dem Benzin sehr ähnliches, leichtes Del verwandelt wird, mit Chlor und Brom Benzoylverbindungen und harzige Stoffe bildet und durch Salpetersäure in Bittermandelöl und ein Harz verwandelt wird. — Die Masse des Benzoëharzes besteht nach Unverdorben aus drei verschiedenen Harzen, die man auf die Weise scheidet, daß man das Harz mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kochend behandelt, wobei sich das Benzoeammaharz löst, das Alpha- und Betaharz aber ungelöst bleiben. Das Benzoealphaharz wird aus dem in kohlensaurem Natron unlöslichen, mit Wasser gewaschenen und getrockneten Harz durch Aether ausgezogen, bei dessen Verdunsten es zurückbleibt; es ist in Alkohol und Kümmelöl sehr löslich, in Steinöl und Ammoniak unlöslich, zersetzt nicht das essigsaure Kupferoxyd, löst sich leicht in Kali, wird durch dieses im Ueberschuß nicht gefällt und ist nach van der Blint der Formel $C_{70} H_{42} O_{14}$ entsprechend zusammengesetzt; seine Verbindungen mit den Dryden sind in Aether unlöslich. Das Benzoebetaharz ist der in Aether unlösliche Theil des von kohlensaurem Natron nicht aufgenommenen Harzes, braun, unlöslich in ätherischen Oelen und Ammoniak, leicht löslich in Alkohol und Kalilauge, aus welcher bei Ueberschuß Kaliharz abgeschieden wird; es ist nach van der Blint der Formel $C_{40} H_{22} O_6$ entsprechend zusammengesetzt. Das Benzoeammaharz wird aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, ist dunkelbraun, in 68procentigem Weingeist leicht, in Aether und ätherischen Oelen wenig, in Steinöl gar nicht löslich; seine Lösung fällt das essigsaure Bleioxyd, aber nicht das Kupferoxyd; die Kaliverbindung ist in Wasser und absolutem Alkohol, aber nicht in Aether und Terpenthinöl löslich und wird in der wässerigen Lösung durch Salmiak gefällt; es ist nach van der Blint der Formel $C_{30} H_{20} O_8$ entsprechend zusammen-

gesetzt. Die Formeln der Benzoesharze zeigen einen innigen Zusammenhang, denn das Alphaharz ist wie das Betaharz und Gammaharz in Summa zusammengesetzt oder es bildet sich Betaharz, wenn man dem Alphaharz die Elemente des Gammaharzes entzieht und van der Blint zeigte durch Versuche, daß bei lang fortgesetztem Kochen mit kohlensaurer Kalilösung alles Alphaharz verschwindet, Gammaharz in Auflösung übergeht und Betaharz ungelöst bleibt; auch Unverdorben beobachtete die Umwandlung des Alphaharzes und Betaharzes in Gammaharz, wenn diese aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren gefällt noch feucht der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden.

Kopp hat in Beziehung auf die quantitativen Verhältnisse der in dem Benzoe vorkommenden Harze wesentlich dieselben Resultate erhalten, wie Unverdorben, fand aber, daß sich aus der ätherischen Lösung des Alphaharzes mit der Zeit eine geringe Menge eines vierten röthlichen Harzes abscheide, welches man Benzoëdeltaharz nennen könnte. — Bei der trockenen Destillation der Benzoesharze erhielt er als Destillat eine butterartige Substanz, die sich in Benzoesäure und Phenol zerlegen ließ. — Bei der Behandlung der Benzoesharze mit Salpetersäure bilden sich Benzoylwasserstoff, Blausäure, etwas Benzoesäure, Kohlenstoffsäure und eine neue Säure, die Kopp Benzoëresinsäure nennt; sie wird aus dem Rückstand durch Behandeln mit heißem Wasser, Sättigen mit Kali, Auskrystallisiren des kohlenstoffsauren Kali und Zerlegen der concentrirten Mutterlauge mit einer Säure erhalten und stellt ein amorphes gelblich weißes Pulver dar, schmilzt bei $+120^{\circ}\text{C.}$, zerfällt in höherer Temperatur theilweise und giebt ein glänzendweißes, blätteriges Sublimat, ist entzündlich und brennt mit rother rauchender Flamme, hat einen stechenden Geschmack, reagirt sauer in der weingeistigen und ätherischen Lösung, löst sich ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen und giebt mit den Alkalien gelbe, nicht krystallisirbare Salze; das Kalisalz fällt Bleisalze schwefelgelb, Silbersalze bräunlichgelb, Kupfersalze bellgrün, Eisenorydsalze gelblichweiß, Eisenorydulsalze grünlichgelb und Thonerdesalze rein gelb. — Die Benzoesharze geben ferner nach Kopp bei der Behandlung mit Chromsäure Benzoesäure und etwas Benzoylwasserstoff, und bei der Behandlung mit trockenen Alkalien in der Hitze ein dem Benzol analoges Del.

Ein weißes Benzoesharz von muscheligen Bruch, Fettglanz und 1,23 spec. Gewicht, bei $+60^{\circ}\text{C.}$ weich und bei $+95^{\circ}\text{C.}$ flüssig werdend und in Aether vollkommen löslich, fand Schrötter der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_6$ entsprechend zusammengesetzt.

Eine von der Unverdorben'schen Weise abweichende Zerlegung der Benzoesharze hat Johnson unternommen und in Beziehung auf die elementaren Zusammensetzungen folgende Resultate erhalten. Ein viermal mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali gekochtes, dann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschenes, mit Essigsäure ausgekochtes und wiederum ausgewaschenes Benzoesharz fand er der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_8$ entsprechend zusammengesetzt; beim Kochen des Benzoesharzes mit Aetzkalk und Wasser bildet sich eine purpurfarbene, beinahe ganz unlösliche Verbindung, während sich ein Theil derselben in Wasser mit gelber Farbe löst; der unlösliche Theil gab nach der Zerlegung mit Salzsäure ein Harz, welches bei $+100^{\circ}\text{C.}$ getrocknet der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_6$ entsprechend zusammengesetzt war, über 100°C. getrocknet aber die Elemente von 1 Aequiv. Wasser verloren hatte; die lösliche Verbindung durch

Salzsäure zerlegt gab ein Harz, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{40} H_{29} O_7$ oder $C_{40} H_{30} O_7$ ausdrücken läßt. Wird das käufliche Benzoesharz in kaltem Weingeist gelöst, so bildet sich beim Eintröpfeln einer concentrirten Kalilauge ein grauer, im Ueberschuß von Kali löslicher Niederschlag, dessen Harz der Formel $C_{40} H_{22} O_9$ entsprechend zusammengesetzt ist; wird die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser vermischt, filtrirt und durch Salzsäure zerlegt, so wird ein der Formel $C_{40} H_{30} O_7$ entsprechend zusammengesetztes Harz gefällt. Der in einer alkalischen Benzoeslösung durch weingeistige Bleizuckerlösung entstehende Niederschlag enthält ein der Formel $C_{40} H_{22} O_9$ entsprechendes Harz und die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Ammoniak einen neuen Niederschlag, dessen Harz der Formel $C_{40} H_{26} O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Resina Caranna, s. Bd. 1. S. 610.

Resina Copal, s. Bd. 1. S. 610.

Der Copal enthält nach Unverdorben und Berzelius außer einer Spur von ätherischem Del fünf verschiedene Harze. Alkohol von 67% löst aus demselben das Copalalphaharz und das Copalbetaharz; ersteres ist farblos, etwas weich, schmilzt bei $+100^{\circ} C.$, löst sich in 72procentigem Alkohol, wird daraus mit etwas Alkohol verbunden durch Wasser in öligler Form geschieden, und ist in Kali und Ammoniak löslich; das Betaharz verhält sich ähnlich, ist aber schwerer schmelzbar; die Verbindungen beider Harze mit den Metalloryden unterscheiden sich dadurch, daß die des Alphaharzes sich in Aether, aber nicht in Alkohol, und die des Betaharzes in Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Der in Alkohol von 67% unlösliche Theil des Copals enthält noch etwas der beiden ersten Harze und Gammaharz, welches durch Kalilauge ausgezogen und durch Schwefelsäure gefällt wird; es ist pulverig, ohne Zerlegung nicht schmelzbar, löst sich nicht in Alkohol, aber in Aether und Oelen, verbindet sich mit Alkalien, scheidet bei Ueberschuß des Alkali's Harzkali aus und löst sich nur in weingeistiger Ammoniakflüssigkeit; die Verbindungen mit den Metalloryden sind in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen unlöslich. Der in Kalilauge unlösliche Theil des Copals enthält die Kaliverbindung des Copalbetaharzes, welches unschmelzbar, pulverig, weiß und in Ammoniak unlöslich ist, und das Copalepsilonharz, welches indifferent, gallertartig und in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich ist; die beiden letzteren Harze verwandeln sich, wenn sie in nicht ganz angefüllten Flaschen unter ätherhaltigem Weingeist aufbewahrt werden, unter Sauerstoffabsorption in die drei ersten Harze. Geschmolzener Copal enthält außer dem Alphaharz und Betaharz des ungeschmolzenen noch zwei andere Harze, welche sich beide in Terpenthinöl lösen und mit den Alkalien und Metalloryden verbinden; das eine dieser Harze ist in starkem Alkohol und Alkalien löslich, gummiartig und verbindet sich mit einer gewissen Menge zu einer leicht schmelzbaren Masse, das andere ist hart, selbst bei $+100^{\circ} C.$ nicht klebrig, löst sich nicht in Alkohol und verbindet sich mit Alkalien, ohne sich in ihnen zu lösen.

Filshof hat in der neuesten Zeit eine neue Beschreibung und Untersuchung der Copalorten bekannt gemacht; die im Handel unter dem Namen harter Copal unterschiedenen Sorten zergliedert er in a) von dem weiter unten zu beschreibenden weichen Copal, Copal von Madagascar, welcher ziemlich selten ist und große, stets platte, citronengelbe, geruch- und geschmacklose Stücke darstellt und auf glühenden Kohlen einen

stark aromatischen Geruch verbreitet; b) Indischer Copal, am häufigsten vorkommend, ist auf der Oberfläche durch Sandeindrücke stets raub und zerfällt in *a.* Copal von Calcutta, welcher fast ungefärbt ist und kleine platte Stücke bildet und mit diesem vermengt, vielleicht auch als besondere Sorte vorkommend, große eckigwarzige, citronengelbe Stücke, welche mit *β.* Copal von Bombay, der gelbe, auf der Oberfläche rothfarbige, rauhe, innerlich ganz durchsichtige Stücke bildet, identisch zu sein scheint; und *c)* und *d)* Copal von Südafrika und Brasilien, welche sehr selten vorkommen. Filhof nimmt einen allmählichen Uebergang des Copals von Calcutta in den gelben von Bombay an, nennt beide deshalb insgemein indischen Copal und glaubt, daß sämmtliche beschriebene Copalsorten identisch seien, indem er sie fast ganz gleichartig zusammen-
gesetzt fand, nämlich in

Madagascarc.,	weißen Calcuttac.,	gelblichen Calcuttac. und	Bombaycopal	
79,80	80,34	80,66	79,7	Kohlenstoff.
10,78	10,32	10,57	10,4	Wasserstoff.
9,42	9,34	8,77	9,9	Sauerstoff.

Filhof stellte die meisten Versuche mit dem Bombaycopal an und fand denselben wie Berzelius und Unverdorben aus fünf verschiedenen Harzen bestehend, an denen er aber von den von jenen Chemikern angegebenen Eigenschaften abweichende fand. Er schied diese Harze auf die Weise, daß er den Copal im gepulverten Zustand mit Alkohol von 67% erschöpfte und die geistige Lösung sogleich mit essigsaurem Kupferoryd fällte, wobei ein Niederschlag entsteht, der außer anderen Resinaten das Alphaharz enthält, welches aus dem möglichst rasch unter Abschluß der Luft getrockneten und bei 100° C. zur Entfernung des Wassers und ätherischen Oeles geschmolzenen Niederschlag mit Kupferoryd verbunden durch Aether ausgezogen wird; die durch essigsaures Kupferoryd nicht fällbare Lösung des Copals enthält das Betaharz; der in 67procentigem Alkohol unlösliche Theil des Copals ist zähe und giebt bei der Digestion mit absolutem Alkohol außer Alpha- und Betaharz das Gammaharz ab. Der in absolutem Alkohol unlösliche Theil ist weich und elastisch und löst sich in geistiger Kalilauge zum Theil; die Lösung läßt beim Vermischen mit Schwefelsäure außer Gammaharz auch Deltaharz fallen, welches letztere auch in dem ungelösten Theil des Copals mit Kali verbunden enthalten ist und in dieser Verbindung durch Alkohol ausgezogen werden kann. Der in 67procentigem und absolutem Alkohol, in geistiger Kalilauge und nachher in Alkohol unlösliche Theil ist das Epsilonharz, welches mit der Zeit löslich wird, indem es sich oxydirt.

Das Alphaharz des Copals wird aus der ätherischen Lösung seiner Kupferorydverbindung durch Verdunsten, Lösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Alkohol, Fällen der Lösung mit Wasser und Waschen des niedergeschlagenen Harzes mit kochendem säurehaltigem Wasser und nachher mit reinem Wasser erhalten; im frischen Zustand ist es weich, dem burgundischen Pech ähnlich, enthält noch etwas ätherisches Oel, das es beim Kochen mit Wasser verliert, schmilzt bei + 100°, wird dabei durchsichtig und gelb, ist nach dem Erkalten sehr spröde, verbreitet auf glühenden Kohlen einen angenehmen Geruch, löst sich in 72procentigem und stärkerem Weingeist, in Aether und Terpentinöl und wird in seiner weingeistigen Lösung durch Kupferorydsalze grünlichblau, durch Bleizucker weiß und durch die übrigen Metallsalze farbige und voluminös niedergeschlagen; die Verbindungen mit den Basen sind in Aether, aber nicht in Alkohol löslich; das Kaliresinat löst sich jedoch in Alkohol und auch

etwas in Wasser, wird aber durch Alkaliüberschuß gefällt, und die Ammoniakverbindung löst sich ebenfalls in Alkohol und entläßt das Ammoniak nur nach längerem Kochen. Zusammensetzung = $C_{40} H_{31} O_5$; sie ist jedoch zweifelhaft, da sich das Alphaharz ungemein rasch an der Luft oxydirt.

Das Betaharz des Copals wird aus seiner Verbindung mit Kupferoxyd und deren Lösung in Alkohol durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen des Filtrates, Auflösen in salzsäurehaltigem Alkohol u. s. w. und endlich durch Lösen in schwachem Weingeist und Verdampfen erhalten: es ist weich, durchsichtig, schmilzt weit unter 100° , giebt beim längeren Schmelzen oder Kochen mit Wasser viel ätherisches Del ab und wird dann spröde und citronengelb, ist leichter als Wasser, löst sich in Alkohol, Aether und Terpenthinöl in allen Verhältnissen und giebt mit den Basen dem Alphaharz ähnliche Verbindungen, die aber nicht allein in Aether, sondern auch in Alkohol löslich sind; es scheint dieselbe Zusammensetzung wie das Alphaharz zu haben.

Das Gammaharz des Copals erhält man am besten durch Behandlung des in absolutem Alkohol unlöslichen Theils des Copals mit geistiger Kalilauge, Zersetzen der filtrirten Lösung durch verdünnte Schwefelsäure, Waschen und Trocknen des Niederschlages und Lösen desselben in ätherhaltigem Alkohol. Es ist weiß, pulverig, sehr leicht, schwerer schmelzbar als die vorigen, löst sich in Alkohol und Aether und seine Verbindungen mit den Basen sind weder in Alkohol, noch in Aether löslich; nur die Kaliverbindung löst sich in Alkohol, auch in geistiger Kalilauge, aber nur wenig in Wasser; es ist wahrscheinlich der Formel $C_{40} H_{31} O_3$ entsprechend zusammengesetzt.

Das Deltaharz des Copals ist frisch gefällt gallertartig, getrocknet weiß, pulverig, sehr schwer schmelzbar, unlöslich in Alkohol und Aether, auflöslich in geistiger Kalilauge; seine Zusammensetzung konnte wegen der geringen Menge nicht ermittelt werden.

Das Epsilonharz des Copals stellt nach dem Waschen mit saurem und reinem kochendem Wasser gallertartige, in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Kalilauge unlösliche Klümpchen dar, welche beim Trocknen harte Körper bilden; es verbindet sich nicht mit Basen, scheint der Formel $C_{40} H_{31} O_2$ entsprechend zusammengesetzt zu sein und wird durch Liegen an der Luft löslich.

Den weichen indischen Copal beschreibt Filhof als große, ganz weiße, äußerlich erdige, innen aber wasserhelle, kugelige, 66 bis 80 Grammen schwere Thränen, welche bei $+100^\circ C.$ schmelzen und in Terpenthinöl schon in der Kälte, in absolutem Alkohol aber nur sehr wenig löslich sind; er fand diese Copalsorte aus 85,3 Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff und 3,2 Sauerstoff zusammengesetzt und nimmt wegen der großen Ähnlichkeit mancher weichen Copalsorten mit dem Amineharz an, daß alle Harze von Amineharz durch den weichen Copal zum indischen Copal von Madagascar nur eine fortlaufende Reihe mit steigendem Sauerstoffgehalt bilden.

Filhof stellte auch einige Untersuchungen über die Umänderung des Copalpulvers in erhöhter Temperatur und unter dem Einfluß der Luft an, wodurch der Copal bekanntlich in Alkohol löslicher und in äther- oder terpenthinölbaltigem Alkohol ganz löslich wird und den Namen Copal soluble führt; Er fand einen solchen von Durozier erhaltenen Copal aus 71,42 Kohlenstoff, 9,24 Wasserstoff und 19,34 Sauerstoff und ein drei Monate lang der Einwirkung der Wärme und Luft ausgesetzt

gewesenes Copalpulver aus 77,0 Kohlenstoff, 10,1 Wasserstoff und 12,9 Sauerstoff zusammengesetzt.

Nach Perrotot ist *Hymenaea verrucosa* (*Trachylobium Hornemannianum*) die Mutterpflanze des Copals von Madagascar und wahrscheinlich von allem indischen Copal, indem nach den Aussagen von Kaufleuten der aus Ostindien kommende Copal gar nicht in Indien gesammelt, sondern durch arabische Schiffer, welche ihn an den Küsten von Madagascar und Afrika sammeln, erst nach den ostindischen Handelsplätzen gebracht werde. Auch ist bis jetzt die angegebene Pflanze in Ostindien nicht aufgefunden worden, eben so wenig wie *Hymenaea Courbarilla*, die Mutterpflanze des sogenannten westindischen Copals.

Resina Dammarae, s. B. 1. S. 613.

Das Dammarharz besteht nach Brandes hauptsächlich aus zwei verschiedenen Harzen, wovon sich das eine, das *Dammara alphas* harz, in Alkohol löst, woraus es durch Wasser gefällt und durch gelindes Erwärmen von mit niedergerissenem Alkohol und einer Spur ätherischem Del befreit wird, wodurch es seine weiche Consistenz und den dem Copalibalsam ähnlichen Geruch verliert; es löst sich nur in warmem Alkohol von 77%, aber in weniger als seinem gleichen Gewicht absolutem Alkohol, in Aether, ätherischen und fetten Oelen und wird von Schwefelsäure und Salzsäure roth gefärbt und im veränderten Zustand gelöst und von Salpetersäure dunkler gefärbt und zersezt. Das *Dammara beta* harz, oder das *Dammara in* scheidet sich nach dem Lösen des *Dammara alpha* harzes in kochendem absolutem Alkohol beim Erkalten als ein leichtes, schneeweißes, voluminöses Pulver ab, ist schmelzbar, verbrennt mit Flamme, löst sich in 1000 Theilen kaltem Alkohol und 40—50 Theilen Aether, aber in der doppelten Menge Terpenthinöl und in erwärmten fetten Oelen und wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Außer dem von *Dammara loranthisfolia* oder *orientalis* stammenden *Dammara* harz kommt noch ein Harz von *Dammara* oder *Agathis australis* im Handel vor, welches nach *Prideaux* sehr verschiedene, unregelmäßige außen rauhe, stäubige, innen durchscheinende, milchweiße, gelbe bis braune Stücke von glasigem Bruch darstellt, zuweilen aber auch ganz klar und durchsichtig, weniger hart als Copal und zuweilen sogar elastisch, von 1,04 bis 1,06 spec. Gewicht und von angenehmem, elemiartigem, zuweilen süßlichem Geruch ist, beim Erwärmen aufschwillt, dabei Wasser und ätherisches Del abgibt und nach dem Erkalten durchsichtig und hart wird; es löst sich nur theilweise in Alkohol und Terpenthinöl, der in der einen Flüssigkeit unlösliche Theil wird aber von der anderen gelöst. *R. D. Thomson* hat in der neuesten Zeit dieses Harz untersucht und giebt von ihm an, daß es unregelmäßige, große, im ganz frischen Zustand durchsichtige, durch die Seefeuchtigkeit auf dem Transporte opalescirend werdende Stücke von gelber Farbe darstelle, unter Verbreitung eines terpenthinartigen Geruches leicht schmelzbar sei, mit absolutem Alkohol und Terpenthinöl gute Firnisse gebe und sich in Alkohol nur unvollständig, in Schwefelsäure aber vollkommen auflöse. Er zerlegte es durch Kochen mit Alkohol in ein saures, lösliches Harz, die *Dammarsäure*, und ein indifferentes unlösliches Harz, das *Dammaran*. Die *Dammarsäure* krystallisirt bei der freiwilligen Verdunstung der geistigen Lösung in krystallinischen Körpern und scheidet sich beim Vermischen der geistigen Lösung als Hydrat ab, welches sich in Ammoniak löst; die geistige Lösung reagirt sauer und wird durch Metallsalze, aber nicht durch

Ammoniak gefällt; sie ist im wasserfreien Zustand der Formel $C_{40} H_{50} O_6$ entsprechend zusammengesetzt. Das Dammaran bildet den in heißem Alkohol unlöslichen Theil des Dammarharzes, ist weiß, pulverig und löst sich in absolutem Alkohol und Terpentinöl, damit gute Firnisse gebend; es ist wie das unzerlegte Dammarharz, dessen Zusammensetzung Thomson zu $C_{40} H_{31} O_6$ fand, zusammengesetzt, erleidet aber beim längeren Erwärmen an der Luft Veränderungen in seiner Zusammensetzung, indem es Sauerstoff aufnimmt. — Wird das Dammarharz für sich bei vorsichtigem Feuer destillirt, so geht ein leichtes, gelblich gefärbtes Del über, welches Thomson Dammarol nennt; es siedet weit über $100^{\circ} C.$ und ist der Formel $C_{40} H_{28} O_2$ entsprechend zusammengesetzt, also Dammarharz weniger 3 Aequiv. Wasser; wird hingegen das Harz mit der gleichen Menge Aegfalk gemengt, der Destillation unterworfen, so geht ein gelbes Del, das Dammaron, über, welches im gereinigten Zustand bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, in der Wärme aber sehr dünnflüssig und bei $+ 121^{\circ} C.$ destillirend $C_{38} H_{30} O$ entsprechend zusammengesetzt, also Dammarharz weniger 2 Aequiv. Kohlensäure und 1 Aequiv. Wasser ist.

Ein blasgelbes, fast wasserhelles Dammarharz, welches von starkem Fettglanz, muscheligem Bruch und 1,056 spec. Gewicht war, bei $+ 75^{\circ}$ weich und bei $+ 150^{\circ}$ dünnflüssig wurde, in stärkerer Hitze unter Bräunung einen terpenbinartigen Geruch entwickelte und bei der trockenen Destillation Essigsäure gab, fand Schrötter der Formel $C_{16} H_{13} O$ entsprechend zusammengesetzt.

Resina Elemi, f. Bd. 1. S. 613.

Das Elemiharz enthält nach Bonastre ätherisches Del, welches bereits oben beschrieben worden ist, und das hiervon getrennte Harz giebt mit kaltem Alkohol eine Lösung, welche sauer reagirt und beim Verdunsten ein durchsichtiges Harz hinterläßt; der in kaltem Alkohol unlösliche Theil des Harzes ist das Elemi; es löst sich in kochendem Alkohol, scheidet sich daraus beim Erkalten weiß und krystallinisch ab, ist indifferent, löst sich nicht in Alkalien und ist nach Rose der Formel $C_{20} H_{16} O$ entsprechend zusammengesetzt. Bei der Destillation der Auflösung des Elemi's in Alkohol erhielt Bonastre gegen das Ende derselben einen krystallinischen sublimirten Körper, welcher wie eine Säure reagirte, sonst aber nicht weiter untersucht wurde. — Schrötter fand ein unzerlegtes, aus einer alten Sammlung stammendes, terpenbinartig riechendes, sprödes, bei $+ 80^{\circ}$ erweichendes, bei $+ 120^{\circ}$ völlig flüssiges, in größerer Hitze unter Verbreitung eines camphorartigen Geruches sich bräunendes Elemiharz von 1,055 spec. Gewicht der Formel $C_{10} H_8 O$ entsprechend zusammengesetzt.

Resina Guajaci, f. Bd. 1. S. 615.

Das Guajakharz besteht nach Unverdorben der Hauptsache nach aus zwei Harzen; das Guajakalphaharz macht den in Ammoniak löslichen Theil desselben aus, ist nur in geringer Menge vorhanden und fällt in seiner Auflösung in Weingeist die geistige Lösung des essigsauren Kupferoxydes; der in Ammoniak unlösliche Theil des Harzes ist eine Verbindung von Ammoniak mit Guajakbetaharz, welches den Hauptbestandtheil des Guajakharzes ausmacht und deshalb die Eigenschaften des unzerlegten Harzes mit wenigen Abänderungen hat; es wird aus seiner Verbindung von Ammoniak, welche theerartig und erst in 6000 Theilen Wasser löslich ist, durch Säure geschieden und löst sich in Alkohol; diese Lösung wirkt jedoch nicht fällend auf das essigsaure Kupfer-

oxyd; es löst sich leicht in den Alkalien und zerlegt sogar die kohlen-sauren Alkalien; wird die Lösung der Kali-Verbindung tropfenweise mit einer Auflösung von Chloreisen oder Quecksilberchlorid vermischt, so bildet sich ein Niederschlag von oxydirtem blauem Harz mit Eisenorydul oder Quecksilber-orydul, dem durch Alkohol das blaue Harz entzogen werden kann, welches beim Verdunsten dunkelblau hinterbleibt, diese Farbe durch Salzsäure oder Schwefelsäure, ohne sich zu lösen, und durch Kali mit Auflösung verliert, durch Schmelzen, so wie auch durch desoxydirende Substanzen aber wieder in Betaharz, und durch oxydirende Substanzen in ein anderes braunes Harz verwandelt wird. Verdunstet man die geistige Lösung des Guajakharzes zur Trockne, schmilzt das hinterbleibende Harz zur Entfernung von allem Alkohol in gelinder Wärme, löst es dann in der geringsten Menge Kalilauge und vermischt diese Lösung tropfenweise mit einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid unter der Vorsicht, daß nicht alles Gold ausgeschieden wird, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Harzgoldsuboxyd, welches durch Erhitzung pulverig und durch Salzsäure violett wird und sich in Kalilauge gänzlich mit purpurrother Farbe löst; beim Erhitzen der kalihaltigen Gold-Verbindung mit Weingeist wird das Gold metallisch ausgeschieden und das Harz löst sich in Alkohol, ist aber dann ein Gemenge von drei neuen Harzen; ähnliche Verbindung wie mit dem Goldoxyd geht das Guajakharz mit dem Silberoxyd und dem Kupferoxyd ein. Zahn hat das käufliche Guajakharz in drei verschiedene Harze zerlegt, indem er dasselbe mit Aether erschöpfte, wobei er die zwei Harze in Lösung erhielt, die sich nach dem Verdampfen des Aethers durch Digestion mit Ammoniak trennen lassen; das hierin leicht lösliche Harz scheint jedoch auch ein gemengtes Harz zu sein oder wird leicht durch den Einfluß der Luft verändert, da es in dem durch Säuren gefällten Zustand in Alkohol leicht löslich, in dem eingedampften Zustande aber nur theilweise, auch zum Theil in Wasser löslich ist und von essigsaurem Kupferoxyd nach einiger Zeit schwach gefällt wird; das in Ammoniak schwerlösliche Harz löst sich bei sorgfester Digestion hierin und unterscheidet sich von dem Betaharz Unverdorben's, daß es in seiner geistigen Lösung durch essigsaures Kupferoxyd erst dunkelblau gefärbt und dann ebenso gefällt wird, hat aber sonst viel Aehnliches mit dem genannten Harz; seine geistige Lösung wird durch Spirit. nitrico-aethereus sehr stark blau gefärbt, welche Eigenschaft auch dem ersten Harz etwas zukommt, dem dritten Harz aber, nämlich dem in Aether unlöslichen Theil des Guajakharzes, welches in Ammoniak bis auf Verunreinigungen löslich ist, abgeht; die Lösung dieses dritten Harzes unterscheidet sich von dem Alphaharz Unverdorben's, daß sie von essigsaurem Kupferoxyd in Weingeist gelöst nur in sehr geringer Menge gefällt wird.

Das Guajakholzharz, *Resina Guajaci artificialis*, welches von der Pharm. boruss. und austriac. aufgenommen worden ist und wie das Jalapenharz bereitet werden soll, ist geschmacklos und zeigt die im ersten Band angegebenen Färbungen, während das Harz der Guajakrinde hinterher einen etwas brennenden Geschmack hat und nicht die Färbungen zeigt. Die weingeistige Lösung des Harzes aus dem Holze giebt mit Bleizucker einen weißen, an der Luft blau werdenden Niederschlag und reducirt nach einiger Zeit Silberoxyd; Johnston fand es der Formel $C_{40} H_{23} O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt.

Unter dem Namen Guajaksäure giebt Righini eine Substanz an, die er durch Vermischen der Guajakinctur mit Wasser, Sättigen

der vom Harz getrennten Flüssigkeit mit Magnesia, Verdunsten, Zerlegen durch Schwefelsäure, Auflösen in Alkohol und Verdunsten dieser Lösung in Nadeln krystallisirt erhalten haben will und der Benzoesäure ähnlich sein soll. Vielleicht gehört hierher der von Landerer beobachtete nadelförmig-krystallinische Absatz aus einer Guajaktinktur; dieser Absatz war weiß, reagirte sauer, war schmelzbar und zum Theil flüchtig, geruchlos und von bitterem und brennendem Geschmack, unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und firen Alkalien, auflöslich in kochendem Alkohol, etwas in Ammoniak, und wurde von Salpetersäure und salpetriger Säure grün gefärbt, ohne gelöst zu werden. Die von ihm getrennte Guajaktinktur hatte die Eigenschaft verloren, durch Salpetersäure gefärbt zu werden. Auch Thierry wollte im Guajakharz eine eigenthümliche Säure gefunden haben, aber Zahn wies in der neuesten Zeit nach, daß dieselbe ein Gemenge von ätherischem Del, Harz und Benzoesäure sei.

Nach Deville giebt das Guajakharz bei der trocknen Destillation: ein leichtes, bei $+ 180^{\circ}$ C. kochendes, nach bitteren Mandeln riechendes Del von 0,874 spec. Gewicht; dieses ist nach der Formel $C_{20}H_8O_2$ zusammengesetzt, oxydirt sich an der Luft und geht zu einem schön blätterig krystallisirten Körper über; einen in perlmutterglänzenden Blättchen unzerlegt sublimirenden, bei $+ 180^{\circ}$ schmelzenden Körper, welcher nach der Formel C_6H_4O zusammengesetzt scheint; mehrere eigenthümliche empyreumatische Producte, und die bereits früher von Sobrero entdeckte Pyroguajaksäure, welche dem Kreosot sehr ähnlich ist und nach Deville so wenig den Namen einer Säure verdient als das Kreosot. Sie stellt eine farblose, bei $+ 210^{\circ}$ C. siedende Flüssigkeit von 1,119 spec. Gewicht dar, hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft, ist entzündlich, brennt mit weißer, rußender Flamme, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien, sehr leicht in ägender Kalilauge zu einer an der Luft trübe und schwarz werdenden Flüssigkeit, wird von Salpetersäure heftig angegriffen, reducirt Gold- und Silber-salze und verwandelt Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze in Drydulsalze, wird durch Chlor, Brom und Jod unter Entwicklung der entsprechenden Wasserstoff-säuren in feste, krystallisirbare Körper verwandelt und giebt in der geistigen Auflösung mit basischem essig-saurem Blei-oxyd einen in concentrirtem Weingeist löslichen, bei $+ 100^{\circ}$ schmelzenden Niederschlag. Sobrero fand die Pyroguajaksäure nach der Formel $C_{15}H_9O_4$ zusammengesetzt.

Resina Hederac, f. B. 1. S. 616.

Resina Jalapae.

Resina Jalappae s. Gialappae, Magisterium Jalappae, Extractum Jalapae spirituosum, Jalapenharz, Jalappenharz, geistiges Jalapenwurzel-extrakt. Pharm. wirt., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Darstellung. Das Verfahren der angegebenen Pharmacopöen, mit Ausnahme der badischen, zur Darstellung des Jalapenharzes ist im Wesentlichen ein und dasselbe; man soll nämlich die gröblich gepulverte Jalapenwurzel mit einer hinreichenden Menge Weingeist 2 bis 3 Tage lang in gelinder Wärme digeriren, dann die Flüssigkeit coliren, den Rückstand auspressen und ihn noch ein- oder zweimal mit derselben Quantität Weingeist digeriren (wozu die Pharm. Hass. zur Ersparung von Wein-

geist das weingeistige Destillat von dem mit Wasser vermischten ersten geistigen Auszug vorschreibt), die erhaltenen Auszüge mit $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{6}$ Wasser vermischt durch Destillation von dem Weingeist trennen, das sich hierbei abscheidende Harz von der wässerigen Flüssigkeit (welche jedoch nach der Pharm. slesv. hols. weiter eingedampft und der Rückstand nach dem gehörigen Waschen mit Wasser zu dem zuerst erhaltenen Harz gegeben werden soll) befreien, dann erst mit kaltem und hierauf mit heißem Wasser auswaschen und endlich im Wasserbade so lange schmelzen, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist, worauf man das schmelzende Harz in cylindrische Stangen formt. — Am zweckmäßigsten, besonders bei der Bereitung des Jalapenharzes in größeren Mengen, ist es, die gröblich gepulverte Jalapenwurzel in eine vollkommen reine, gut verzinnte Destillirblase zu geben, sie hier mit so viel Weingeist zu übergießen, daß sie 1 bis 2 Zoll davon bedeckt wird, einen tubulirten Helm aufzusetzen und ein gelindes Destillationsfeuer zu unterhalten, den überdestillirten Weingeist immer wieder zurückzugießen und diese Operation 1 bis 2 Tage lang zu unterhalten, dann aber den Inhalt der Destillirblase abkühlen zu lassen, den flüssigen Theil abzuzugießen, den Rückstand auszupressen und ihn mit einer neuen Quantität Weingeist der destillirenden Digestion zu unterwerfen. Zur ersten Ausziehung der Wurzel kann man einen Weingeist von 35 bis 40% Alkoholgehalt anwenden, weil dadurch die Wurzel vermöge des vorhandenen Wassers besser aufgeschlossen wird, zur zweiten Digestion aber muß man dann einen Weingeist von 70% nehmen, welcher das nun nicht mehr von schleimigen und extraktiven Theilen umhüllte Harz vollkommen auflöst. Die Behandlung der Jalapenwurzel mit stärkerem Weingeist wird so oft wiederholt, bis eine ausgepreßte Probe des Wurzelpulvers bei der Digestion mit Alkohol dieses nicht mehr färbt und durch Wasser fällbar oder milchig macht, worauf man sämtliche abgeseigte und durch jedesmaliges Auspressen des Wurzelpulvers erhaltene Auszüge vereinigt, absetzen läßt, filtrirt und mit Wasser vermischt in der vollkommen gereinigten Destillirblase den Weingeist abzieht, welcher wegen des eigenthümlichen Geruches nur zur ferneren Extraktion der Jalapenwurzel oder zur Lösung von Harzen behufs der Firnißbereitung oder als Brennspiritus benutzt werden darf. Ist der Weingeist vollkommen abdestillirt, so wird der Apparat auseinander genommen und das unter einer braunen wässerigen Flüssigkeit am Boden der Destillirblase liegende, die Consistenz eines weichen Terpenthin habende Jalapenharz herausgenommen, mit heißem Wasser so lange gewaschen, als dieses gefärbt wird, und hierauf in einer gut verzinnten und gereinigten Pfanne über sehr gelindem Feuer oder besser im Wasserbad so lange geschmolzen, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist, was man daran erkennt, daß eine Probe, auf ein kaltes Blech gebracht, nach dem Erkalten sich brüchig zeigt; man entfernt dann die Pfanne vom Feuer und formt das erkaltende Harz in Stängelchen. — Die Pharm. badens. hat das von Gummi vorgeschlagene Verfahren zur Bereitung des Jalapenharzes aufgenommen: man soll nämlich die ganzen Jalapenwurzeln mit so viel heißem Wasser übergießen, daß diese einige Zoll hoch davon bedeckt werden, und dann in der Wärme so lange digeriren, bis die Wurzeln vollkommen weich geworden sind, dann die Flüssigkeit abgießen, die gut ausgepreßten Wurzeln zerschneiden und nun auf die oben angegebene Weise zu wiederholten Malen mit so viel Weingeist von 33° Bk. digeriren, daß sie vollkommen davon bedeckt werden, dann aber aus den filtrirten und mit Wasser vermischten Tink-

turen den Weingeist abdestilliren und das ausgeschiedene Harz weiter reinigen. Auf diese Weise wird nicht allein eine größere Menge Harz, sondern auch dasselbe von reinerer Beschaffenheit gewonnen, wie auch Wolff, Torosiewicz und Th. Martius bestätigt haben. Mohr bemerkt dagegen in seiner Pharm. univ., daß die Ausbeute geringer und gegen ein farbige Harz in medicinischer Beziehung nichts einzuwenden sei. — Bei der Darstellung des Jalapenharzes im Kleinen kann man sich recht passend eines Deplacirungsapparates bedienen und zwar nach Mouchon eines gewöhnlichen Trichters, den man in seiner Oeffnung mit etwas Baumwolle verstopft; soll das Harz so viel wie möglich farblos erhalten werden, so giebt man in dem unteren Theil des Trichters gereinigte thierische Kohle und hierauf das doppelte Gewicht eines Gemenges von Knochenkohle und Jalapenpulver, bedeckt die ebene Fläche des Pulvers mit einer dasselbe vollkommen bedeckenden, durchlöcherten Metallscheibe und gießt dann starken Weingeist ohne Unterbrechung darauf, bis das Harz vollkommen ausgezogen ist, wozu gewöhnlich das gleiche Gewicht hinreicht, fällt das Harz aus dem hellen Auszug mit Wasser und trocknet es im Wasserbad. — Auch das auf die gewöhnliche Weise dargestellte Jalapenharz kann nach Martius ziemlich entfärbt werden, wenn man die geistige Auflösung derselben mit thierischer Kohle kocht. Nativelle giebt zur Darstellung eines vollkommen weißen Jalapenharzes folgende Vorschrift; man soll die Wurzeln in 2 oder 3 Stücke zerschneiden, diese mit kochendem Wasser übergießen, nach 24 Stunden die aufgequollenen Stücke in kleinere zerschneiden, diese mehrere Male mit Wasser auskochen und jedesmal stark auspressen, hierauf mit Weingeist von 63% dreimal im Wasserbad extrahiren, auspressen und die filtrirte geistige Flüssigkeit abdestilliren und das Harz endlich im Wasserbad austrocknen.

Erklärung. Das Jalapenharz ist in der Wurzel neben Stärkmehl, gummösem Extraktivstoff, Stärkmehl und Pflanzeneiweiß enthalten: durch die Digestion desselben mit Weingeist wird das Eiweiß coagulirt, der Stärkmehl zum Theil löslich macht und nebst dem Harz und gummösen Extraktivstoff ausgezogen; wird der geistige Auszug mit Wasser vermischt, so scheidet sich das nur in stärkerem Weingeist lösliche Harz größtentheils, bei der nachfolgenden Destillation durch die Entfernung des Weingeistes aber gänzlich ab, schließt jedoch eine gewisse Portion extraktiver und färbender Theile dabei ein, wovon ihm nur erstere durch hinreichendes Waschen mit heißem Wasser, letztere durch Behandlung mit thierischer Kohle entzogen werden können; das ausgeschiedene Harz enthält zugleich eine gewisse Quantität Wasser, welches es weichlich erhält und durch das längere Erwärmen für sich entfernt wird.

Eigenschaften. Das Jalapenharz, wie es nach den Vorschriften der angegebenen Pharmacopöen dargestellt wird, ist gewöhnlich in gerade oder gewundene Stängelchen verarbeitet, hat eine gelblich braune Farbe, ist glanzlos, rissig und uneben, undurchsichtig, auf dem frischen Bruch mattglänzend und braungelblich, in völlig trockenem Zustande fest, sehr spröde, leicht zerbrechlich und zerreiblich, hat einen widrigen Jalapengeruch, der besonders hervortritt, wenn es gerieben, erwärmt oder auf glühende Kohlen gestreut wird, und einen bitterlich scharfen, besonders hinten im Halse stark kratzenden Geschmack, löst sich vollständig in Alkohol, Essigäther und Essigsäure, und zum geringeren Theil in Aether, gar nicht in den ätherischen und fetten Oelen und giebt mit erwärmter Natronlauge eine seifenartige Lösung, welche einen eigenthümlichen quittenar-

tigen Geruch beim Verdampfen entwickelt; derselbe Geruch entwickelt sich, wenn die geistige Lösung des Jalapenharzes mit Natriatron vermischt wird, wobei nur eine leichte Trübung entsteht; in Salpetersäure löst sich das Jalapenharz in der Kälte leicht und ohne Gasentwicklung auf. — Das Jalapenharz besteht, abgesehen von dem braunfärbenden Stoffe, nach Cadet aus $\frac{3}{10}$ eines in Aether löslichen Weich- oder Balsamharzes und $\frac{7}{10}$ Hartharz, nach Trommsdorff aus $\frac{1}{10}$ des ersteren und $\frac{9}{10}$ des letzteren. Das Weichharz erhält man aus der ätherischen Lösung des Jalapenharzes beim Verdunsten als eine dunkelbraune Masse von der Consistenz eines Pflasters, ist fettig und weich anzufühlen, verursacht auf Papier einen Fettsleck, wird in der Wärme leicht und unter Entwicklung eines bituminösen Geruches und erstickender Dämpfe zersezt und durch ägende Natronlauge gelöst, daraus aber nicht durch Säuren gefällt; das Hartharz ist in Aether unlöslich, wird aber aus seiner Lösung in Natronlauge durch Säuren gelb gefällt; Göbel's Ermittlung der Elemente des Jalapenharzes hat wenig Werth, da sie mit einem gemischten Harz angestellt sind und die Resultate überhaupt einen Fehler vermuthen lassen, indem er eine für Harze ganz ungewöhnlich große Menge Sauerstoff, nämlich nahe 54% auffand. — Einen eigentümlichen Körper fanden noch Buchner und Herberger im Jalapenharz und nannten ihn Jalapin; sie erhielten es, indem sie die geistige Lösung des Jalapenharzes mit einer geistigen Lösung des essigsauren Bleioxydes fällten (das Bleioxydresinat ist jedoch nicht näher auf seinen sauren Bestandtheil untersucht worden), wobei ein großer Theil des Harzes gelöst bleibt, die von dem Niederschlag befreite Flüssigkeit verdunsteten und den trockenen Rückstand mit Alkohol auszogen, bei dessen Verdunsten sie das Jalapin ganz farblos und durchsichtig erhielten; es löst sich nicht in Aether und soll mit den Säuren chemische Verbindungen eingehen, weshalb es von den Entdeckern als eine Pflanzenbase betrachtet wird. — Nach Johnston besteht das Jalapenharz nur aus einem einzigen Harze, welches sich nach der Entfernung aller extraktiven Stoffe vollständig in Aether löst und der Formel $C_{40} H_{34} O_{18}$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Prüfung. Ein gutes Jalapenharz muß die angeführten Eigenschaften besitzen; ist es bei seiner Bereitung nicht gehörig ausgewaschen worden, so hat es eine dunklere Farbe, fühlt sich klebrig an, wird an der Luft feucht, bleibt beständig schmierig, färbt kochendes Wasser braun und löst sich in Alkohol nur theilweise unter Rücklassung eines schleimigen Stoffes. Da es von den Apothekern häufig von Handlungen bezogen wird, so muß dasselbe einer besonderen Prüfung unterworfen werden, indem es nicht selten mit Colophon, Pech oder einem andern Tannenharz verfälscht ist, wo es dann ein dunkleres oder bisweilen auch schwarzes Ansehen hat, sich nur schwer zerbrechen oder zerreiben läßt, nicht so spröde ist, beim Reiben an einem Tuch oder beim Werfen auf glühende Kohlen einen Pech- oder Terpenhingeruch entwickelt und sich dann auch mehr oder weniger in Terpenhinderl löst. Man prüft ein so verdächtiges Jalapenharz auch auf die Weise, daß man es in der geringsten Menge Alkohol löst, die Lösung durch Wasser zersezt, zu der entstandenen milchigen Flüssigkeit erst tropfenweise Kalilauge setzt, bis sie sich vollkommen geklärt hat, und dann eine größere Menge Kalilauge zusetzt, wo dann bei reinem Harz keine Trübung entsteht, bei Gegenwart von Colophon, Terpenthin u. s. w. aber ein Niederschlag von in über-

schüssiger Kalilauge unlöslicher Harzseife entsteht. Vermuthet man die Gegenwart von Lerchenschwammharz, so zieht man das verdächtige Jalapenharz mit Terpenthinöl aus, verdunstet die Lösung, löst den Rückstand in wenig Alkohol, fällt die geistige Lösung mit Wasser und behandelt die milchige Flüssigkeit wie zuvor mit Kalilauge, wo sich aber durch einen Ueberschuß von Alkali keine Lerchenschwammharzseife ausscheidet; Trommsdorff giebt auch an, daß die geistige Lösung des Lerchenschwammharzes sauer reagire, was jedoch auch die Colophonlösung thut, und das Harz sich selbst leicht in ätherischen und fetten Oelen, aber nur langsam in kochender Natriumcarbonatlauge löse, wodurch es sich hinreichend vom Jalapenharz unterscheidet. Eine Verfälschung des Jalapenharzes mit Aloë läßt sich schon durch die dunklere Farbe und den auffallend bitteren Geschmack desselben erkennen. Herberger berichtet auch von einem farblosen billigen Jalapenharz des Handels, welches sehr spröde und zerreiblich war, den bekannten Geruch des Harzes in der Wärme entwickelte und sich in Weingeist, Salpetersäure und absolutem Aether leicht und auch zu 65% in Terpenthinöl löste, die Lösung reagirte sauer. Dieses Harz war demnach weder Jalapen- noch Lerchenschwammharz und scheint dem der stänglichen Jalape am nächsten zu stehen, aus der es vielleicht bereitet wurde.

Anwendung. Das Jalapenharz wird zu 4 bis 6 Gran in Pulvern und pulveraufnehmenden Formen, so wie auch, aber höchst unpraktisch wegen der leichten Zerlegung in der geistigen Auflösung, jetzt seltener wie früher als Laxirmittel angewendet; die *Resina Jalapae praeparata* aus gleichen Theilen Jalapenharzpulver und verstoßenen Mandeln zusammengefest, soll dem leicht stattfindenden Ankleben des Harzes an den Schlund- und Magenwänden vorbeugen; über *Sapo jalapinus* s. Salze.

Resina Labdani, s. Bd. 1. S. 617.

Das künstliche Labdanumharz löst sich nach Johnston nur zu $\frac{1}{4}$ in Weingeist; beim Verdunsten der bitter schmeckenden Lösung hinterbleibt ein dunkelbraunes, durchsichtiges Harz, welches der Formel $C_{20} H_{33} O_7$ entsprechend zusammengefest ist.

Resina Laccae, s. B. 1. S. 618.

Die Untersuchungen John's und Hattchet's, so wie die von Nees v. Esenbeck und Marquart über das Gummilack haben wir bereits im ersten Bande nach ihren Resultaten angegeben; die ebenfalls dort angeedeuteten Bestandtheile des Gummilackes nach Unverdorben sind folgende: Gummilackalpbaharz wird erhalten, indem man das Lack mit kochendem Alkohol von 67% erschöpft, den Auszug erkalten läßt, filtrirt, das Filtrat mit Wasser verdünnt, die Lösung verdampft, den Rückstand mit Wasser auszieht, die Lösung mit Phosphorsäure fällt und den Niederschlag wohl auswäscht; es ist braun, leicht schmelzbar, löst sich leicht in Alkohol von 67% und theilweise in Aether (welcher ein besonderes, aber auch in Kalilauge und Alkohol von 67% lösliches Harz und bei der Verdunstung reines Alphaharz hinterläßt), und wird von Kalilauge mit violetter Farbe aufgelöst. Die weingeistige Lösung wird durch essigsaures Kupferoxyd und Bleioxyd gefällt und die entstehenden Verbindungen lösen sich weder in Alkohol, noch in Aether; die Verbindung mit Kali soll beim Kochen so zerlegt werden, daß ein Drittel des Harzes in Delsäure und Margarinsäure verwandelt wird. Gummilackbetaharz erhält man, wenn das bei der Darstellung von vorigem Harz in Wasser Unlösliche in seinem gleichen Volumen Alkohol aufgelöst und die Lösung mit der achtfachen Raummenge Aether vermischt wird,

wobei sich das Betaharz als ein klebriger Niederschlag abscheidet, welcher nach dem Verdunsten des Aethers hart wird; es löst sich nicht in Aether, aber in 75procentigem und nach stärkerem Alkohol, schmilzt beim Erhitzen und bläht sich unter Verbreitung des Geruchs von geschmolzenem Gummilack auf; die weingeistige Lösung wird durch Wasser in Form einer Gallerte gefällt, welche in kochendem Wasser zu einer harzartigen Masse zusammenbackt, giebt mit essigsaurem Kupferoxyd einen pulverigen, in Aether, aber nicht in Alkohol löslichen Niederschlag und zerfällt unter Lösung die kohlensaure Magnesia, während die mit Hülfe der wässerigen Lösung durch doppelte Zersetzung erhaltene Magnesiaverbindung in Alkohol unlöslich ist; die Kaliverbindung ist in Wasser löslich, wird durch Erd- und Metallsalze bräunlich und pulverig, aber nicht durch überschüssige Kalilauge niedergeschlagen und giebt beim Kochen mit Wasser ebenfalls Delsäure und Margarinsäure. Gummilackgammaharz bleibt bei der Bereitung des Betaharzes mit Deltaharz in der ätherischen Flüssigkeit gelöst; man verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in der kleinsten Menge Aether, vermischt diese Lösung mit ihrem gleichen Volumen Steinöl, wobei sich beide Harze größtentheils abscheiden, löst sie dann in der geringsten Menge ägender Kalilauge, fällt die Lösung mit schwefelsaurer Magnesia, kocht den Niederschlag mit ägender Kalilauge, wobei sich das Deltaharz löst und eine basische Magnesiaverbindung des Gammaharzes als ein violettes Pulver bildet, und zerlegt beide Verbindungen durch Salzsäure. Das Gammaharz ist im geschmolzenen Zustand bei auffallendem Licht schwarz, bei durchfallendem röthlich braun-gelb, gleicht sonst ganz einem Harz, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen Alkohol und Aether, und krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösungen an der Luft, besonders aus der mit Salzsäure vermischten ätherischen Lösung, in voluminösen Nadeln; es löst sich wenig in Terpenthinöl, gar nicht in Steinöl und in kalten concentrirten Säuren, nur in der Hitze unter Zersetzung; die in kochendem Alkohol, aber nicht in Aether lösliche Kaliverbindung ist violett, bei Harzüberschuß braun und wird durch Erd- und Metallsalze mit farbloser Basis violett, bei gefärbter Basis rothbraun, aber nur durch eine gewisse Menge von überschüssigem Kali gefällt; die Verbindungen mit den Erden und Metalloryden werden, mit Ausnahme der Magnesiaverbindung, durch Aetzkali zerlegt. Das Gummilackdeltaharz behält nach der Ausscheidung aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure seine weiche Consistenz und enthält wahrscheinlich noch Coccusfett, schmilzt bei + 100° C. ruhig und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Kalilauge und Ammoniak; die Kaliverbindung wird durch überschüssiges Kali gefällt und die ammoniakalische Lösung beim Kochen zerlegt; die Kupferoxydverbindung ist pulverig und löst sich nicht in Aether. Das Gummilackepsilonharz scheidet sich aus der mit kochendem Alkohol von 67% bereiteten Lösung des Gummilackes beim Erkalten ab und ist nach dem Waschen und Trocknen hart, porös, braun und harzähnlich, schmilzt beim Erhitzen und verwandelt sich dabei in ein wahres Harz, löst sich nicht in kaltem Alkohol, Aether und ätherischen Oelen, aber in Kalilauge und weingeistiger Ammoniakflüssigkeit unter Bildung von Delsäure und Margarinsäure und giebt mit Kupferoxyd eine braune, in Aether nicht lösliche Verbindung. —

Der Lackstoff ist derjenige Theil des Gummilackes, welcher bei der Behandlung desselben mit kochendem Alkohol von 67% ungelöst bleibt; er wird durch Behandlung mit Steinöl oder Aether vom Wachs befreit,

dann in salzsäurehaltigem, 67procentigem Alkohol gelöst, die filtrirte und mit Wasser vermischte Lösung abdestillirt, der abgeschiedene Lackstoff getrocknet und durch nacheinander folgende Behandlung mit kochendem Aether und Alkohol gereinigt. Er ist bräunlich, durchsichtig, brüchig, hautartig zusammengebacken, sehr harzähnlich, wird bei $+ 100^{\circ}$ zusammenhängender, schmilzt erst in höherer Temperatur unter Ausblähung und Verbreitung des Geruches von Gummilack und zerlegt sich dabei, schwillt in Alkohol und Aether nur an, ohne ihn zu lösen, ist auch in Essigsäure und Oelen unlöslich, wird aber von salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Alkohol in der Wärme aufgelöst; durch Wasser wird aus dieser geistigen Auflösung der Lackstoff unverändert abgeschieden, beim Sättigen mit kohlensaurem Kalk aber wird nichts abgeschieden, indem sich jener in zwei in Alkohol lösliche Harze, welche dem Alphaharz und Betaharz ähnlich sind, verwandelt; durch Lösen des Lackstoffes in ägender Kalilauge wird er ebenfalls in diese beiden Harze verwandelt.

Die von John in dem Gummilack entdeckte Säure, die Stocklacksäure oder Lacksäure stellte dieser auf die Weise aus dem rohen Schellack dar, daß er denselben in Alkohol löste, die filtrirte Lösung mit siedend heißem Wasser vollständig zerlegte und die vom Harz abfiltrirte Flüssigkeit verdunstete, den Rückstand aber im gepulverten Zustand mit Aether auszog, die ätherische Lösung verdunsten ließ, den Rückstand in Wasser löste, die Lösung mit Bleizucker fällte, das gebildete Bleisalz durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zerlegte und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überließ, wobei die Lacksäure in körnigen Krystallen ansetzte; sie ist farblos, zerfließt an der Luft, schmeckt sauer, löst sich in Wasser und giebt mit den Alkalien und Kalkerde zerfließliche und in Alkohol lösliche Salze; die wässerige Lösung fällt die Eisenoxydsalze weiß, aber auch Blei- und Silberalze, aber nicht Kalk- und Barytsalze.

Der wachsartige Stoff des Gummilackes ist nach Unverdorben weiß, erdig-pulverig, schmilzt in der Hitze zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten undurchsichtig wird, destillirt im luftleeren Raum unverändert über, macht auf Papier geschmolzen einen Fettsleck, löst sich in kochendem Alkohol, gesteht mit diesem beim Erkalten zu einer halb durchsichtigen Gallerte, und wird selbst von concentrirter und kochender Kalilauge nur sehr wenig gelöst und dieses durch Säuren wieder unverändert niedergeschlagen, wodurch er sich vom Wachs unterscheidet.

Resina lutea novi Belgii, s. Bd. 1. S. 620.

Das durch Wasser aus der geistigen Lösung gefällte Botanybaharz, welches auch den Namen *Acaroidharz* führt, ist nach Johnston der Formel $C_{30} H_{20} O_{12}$ entsprechend zusammengesetzt.

Resina Mastix, s. Bd. 1. S. 620.

Schon Mathews und Neumann bemerkten, daß der Mastix durch kalten, wasserhaltigen Alkohol in zwei verschiedene Harze zerlegt werde; das Mastixalphaharz löst sich nämlich in kaltem, wasserhaltigem Alkohol, röthet in dieser Lösung Lactmus und wird durch Chlorgas als eine dem Mastixbetaharz sehr ähnliche Masse niedergeschlagen; dieses Betaharz, auch Masticin oder Mastichin benannt, bleibt beim Lösen des Mastixes in kaltem, wasserhaltigem Alkohol als eine weiße, weiche und zähe, zu langen Fäden dehnbare Masse zurück, welche durch Trocknen und Schmelzen durchsichtig und gelb wie Mastix und pulverisierbar wird, sich in absolutem Alkohol, Aether und Terpenhöl löst und im gepulverten Zustande durch längeres Aufbewahren an einem warmen Ort auch in wasserhaltigem Wein-

geist löslich wird. — Auch Johnston fand in dem Mastix ein in kaltem Weingeist lösliches, saures Harz, welches der Formel $C_{40} H_{31} O_4$ entsprechend zusammengesetzt ist und ein darin unlösliches Harz, welches der Formel $C_{40} H_{31} O_2$ entsprechend zusammengesetzt ist. — Eine Mastixsorte, welche ausgesuchte, klare, bei $+ 80^\circ$ erweichende, bei $+ 105^\circ$ bis 112° C. sich zerfallende Stücke bildete, fand Schrötter wie den Bernstein, nämlich der Formel $C_{10} H_8 O$ entsprechend zusammengesetzt, was von den vorigen Angaben nur wenig abweicht, da das lösliche Harz der Hauptbestandtheil des Mastixes ausmacht.

Resina Sandaraca, s. Bd. 1. S. 620.

Das von Giese in dem Sandarak aufgefundenene Sandaracin ist nach Unverdorben ein Gemenge von dem Betaharz und Gamma-harz des Sandaraks. Das Sandarakalphaharz wird erhalten, wenn man den Sandarak in absolutem Alkohol löst, die Lösung durch Kali fällt, die filtrirte Lösung durch Salzsäure zerlegt und das sich ausscheidende Gemenge von Alphaharz und Betaharz mit Alkohol von 67% kocht, worin sich nur das Alphaharz löst; nach dem Ausscheiden stellt dieses eine der Pininsäure sehr ähnliche Substanz dar, löst sich in Steinöl nur theilweise, jedoch hat der ungelöste Theil dieselben Eigenschaften wie der gelöste, zerlegt in der Wärme die kohlen-sauren Alkalien, löst sich in Aetkali, wird aber durch einen Ueberschuß derselben gefällt und giebt mit den Erd- und Metallsalzen in Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen; die Ammoniakverbindung wird durch Kochen zerlegt. Das Sandarak-beta-harz muß durch Kochen mit Wasser von zurückgehaltenem Alkohol befreit werden; es ist dann ein gelbes Harz, welches sich in absolutem Alkohol und Aether, so wie auch in Kümmelöl, aber nicht in Terpenthinöl und Steinöl löst und mit Kali eine sehr leicht schmelzbare, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösliche Verbindung giebt, woraus es durch Säuren gallertartig niedergeschlagen wird; die Verbindungen mit Erden und Metalloryden sind pulverig und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, die mit Goldoryd ist roth und die Ammoniakverbindung wird beim Kochen bald zerlegt. Das Sandarakgamma-harz scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Sandaraks in absolutem Alkohol mit Aetkali und Kali verbunden ab; diese Verbindung wird in Alkohol von 67% gelöst und die noch heiße Lösung durch Salzsäure zerlegt, das erhaltene weiße Pulver aber ausgewaschen und durch Erwärmen von dem anhängenden Wasser befreit; es schmilzt erst in erhöhter Temperatur, wodurch es leicht bräunlich wird, löst sich nicht in 67-, aber in allen Verhältnissen in 90procentigem und noch stärkerem Alkohol und Aether, nicht in Kümmelöl, Steinöl und Terpenthinöl, im geschmolzenen Zustand nur schwierig, in wasserhaltigem Zustand leicht in Kalilauge, und wird aus dieser Lösung sowohl durch überschüssiges Aetkali als auch durch Salze mit alkalischer Basis gallertartig gefällt; das gefällte pulverige Gamma-harz verbindet sich mit Ammoniak, ohne sich zu lösen oder seine Form zu verändern, und die Verbindung löst sich in kochendem Alkohol auf, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig in Flocken wieder ab; durch Kochen mit Wasser entweicht das Ammoniak nicht, aber beim längeren Liegen an der Luft; die Verbindungen mit Erden und Metalloryden sind pulverig und in Alkohol, Aether und Wasser unlöslich; die ätherische Gamma-harz-lösung fällt die ätherische Lösung des pininsäuren Kupferorydes. — Auch Johnston fand in dem käuflichen Sandarak drei verschiedene Harze, die sämmtlich saurer Natur sind. Das eine Harz ist blaßgelb und leicht

in kaltem Weingeist löslich, wird bei $+100^{\circ}\text{C}$. weich, macht fast $\frac{3}{4}$ des ganzen Harzes aus und ist der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{O}_6$ entsprechend zusammengesetzt; das zweite Harz ist ein blasgelbes, in heißem Weingeist lösliches, schwer schmelzbares Pulver und der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{O}_6$ entsprechend zusammengesetzt; das dritte Harz endlich, welches in der geringsten Menge in dem Sandarak vorkommt, ist ein weißes oder gelbes in Weingeist schwerlösliches und schwierig schmelzbares Pulver und der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{O}_4$ entsprechend zusammengesetzt.

Resina Sanguis Draconis, s. Bd. 1. S. 622.

Das von Melandri in dem Drachenblutharz aufgefundenene Dracin erhielt er durch Digestion desselben mit schwefelsäurehaltigem Wasser, wo es ungelöst bleibt; es ist schön roth, läßt sich schon zwischen den Fingern erweichen und zu Fäden ziehen, schmilzt bei $+55^{\circ}$ wird beim Erstarren carmoisinroth und giebt beim Zerreiben ein zinnoberrothes Pulver, und löst sich leicht in Alkohol; diese Lösung wird durch Säuren gelb gefärbt und giebt beim Vermischen mit Schwefelsäure und Wasser einen gelben Niederschlag, welcher eine Verbindung von Harz und Säure ist und nach dem Waschen mit Wasser mit großen Mengen Wasser eine gelbe Lösung giebt, die durch die geringste Menge Alkali roth wird; das Dracin ist auch in Alkalien löslich. Man vergl. übrigens Draconin unter den Farbstoffen.

Nach Johnston ist nur das in Wasser vorkommende Drachenblut unverfälscht und der in Alkohol und Aether lösliche Theil desselben nach 12stündigem Trocknen der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{21}\text{O}_8$ entsprechend zusammengesetzt.

Resina Storacis, s. Bd. 1. S. 625.

Resina Tacamahaca, s. Bd. 1. S. 627.

Die Takamahakaharzsorten sind bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. — In der neuesten Zeit hat Lewy das unter dem Namen Maynas harz aus der südamerikanischen Provinz Maynas kommende Harz, welches, wie das ostindische Takamahaka (s. Bd. 1. S. 628) von *Calophyllum Caloba* oder *longifolium* aus der gerigten Rinde stieffen soll, untersucht. Das frisch ausgeflossene Harz ist farblos und durchsichtig und wird an der Luft bräunlich; aus seiner Lösung in kochendem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in großen, schön gelben, schiefen, rechtwinkligen Prismen von 1,12 spec. Gewicht, welche bei $+105^{\circ}\text{C}$. zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse schmelzen, in höherer Temperatur zerfällt werden, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Essigsäure und mit schön rother Farbe in Schwefelsäure lösen, aus letzterer unverändert durch Wasser gefällt werden, durch Chlor und Brom langsam eine Veränderung erleiden, durch Salpetersäure in eine stickstoffhaltige Säure und von einem Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Kohlensäure und Ameisensäure verwandelt werden, saurer Natur sind, sich in Kali, Natron und Ammoniak lösen und der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_9\text{O}_8$ entsprechend zusammengesetzt sind; die durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure sich bildende Säure ist gelblichweiß, nicht krystallisirbar und nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; die bei Einwirkung der Salpetersäure von 36° sich bildende Säure ist flüchtig, flüchtig und von den Eigenschaften der Butter Säure.

Gummi-Resina Ammoniacum, s. Bd. 1. S. 629.

Das Ammoniakgummi harz giebt bei der Destillation mit Wasser unter Verlust seines Geruches etwas wasserklares, farbloses Del;

das Harz erhält man durch Lösen in Weingeist, Vermischen mit Wasser, Abdessilliren und Waschen des harzigen Rückstandes mit kochendem Wasser; es ist dann röthlich, durchsichtig, erweicht durch die Wärme der Hand, schmilzt bei $+ 54^{\circ}\text{C}$., riecht wie das Gummiharz, ist geschmacklos, wird durch Reiben nicht elektrisch, zerfällt sich in höherer Temperatur unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, löst sich in Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen und ohne Zersetzung in Schwefelsäure, woraus es durch Wasser niedergeschlagen wird und wird durch Aether in ein lösliches und ein unlösliches Harz geschieden, von ägenden Alkalien zu einer unklaren, sehr bitterschmeckenden Flüssigkeit aufgenommen und von Salpetersäure in eine bittere Substanz verwandelt. — Johnston erhielt durch Digestion des Ammoniakgummiharzes mit Weingeist und Verdampfen ein farbloses, durchsichtiges Harz = $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_9$ zusammengesetzt.

Gummi-Resina Asa foetida, s. Bd. 1. S. 631.

Das ätherische Del des Stinkasandes ist bereits unter den ätherischen Oelen beschrieben worden; das Harz, ganz wie das vorige abzuscheiden, wird durch Aether in zwei verschiedene Harze geschieden; das in Aether unlösliche ist dunkelgelb, spröde, leicht schmelzbar und geschmacklos und in Alkohol, ätherischen und fetten Oelen und in Alkalien löslich, das in Aether leicht lösliche Harz ist dunkelgrünbraun, spröde, von muscheligem Bruch, riecht gewürzhaft, hat einen anfangs unbedeutenden, nachher anhaltend zwiebelartigen und bitteren Geschmack, schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung eines unangenehmen Geruches, ist in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen und unzerfällt in Schwefelsäure löslich, wird durch Chlor gebleicht, von Salpetersäure anfangs in eine pomeranzenrothe, später schwefelgelbe, bitterschmeckende Substanz und durch anhaltende Einwirkung in Dralsäure und Schleimsäure verwandelt und verbindet sich mit Salzsäure, wobei er die grünliche Farbe und seine Löslichkeit in Alkohol verliert.

Johnston erhielt aus der weingeistigen Lösung des Stinkasandes durch Verdunsten ein im Sonnenlicht sich rothfärbendes, in Weingeist und Aether lösliches Harz, welches der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ entsprechend zusammengesetzt war, und durch Eingießen der genannten Lösung in kochendes Wasser und längeres Kochen hiermit ein anderes geruchloses Harz, welches sehr empfindlich gegen das Licht und der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_9$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Gummi-Resina Bdellium, s. Bd. 1. S. 632.

Das ätherische Del des Bdelliums ist schwerer als Wasser, das Harz ist durchsichtig, wird durch Kochen mit Wasser weiß und schmilzt zwischen 55 bis 60°C . — Johnston fand das reine mit Wasser ausgekochte Harz der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{O}_5$ entsprechend, also wie ein Sandaratharz zusammengesetzt.

Gummi-Resina Euphorbium, s. Bd. 1. S. 633.

Das Euphorbium enthält nach Pelletier Spuren eines ätherischen Oeles; das von Laudet aufgefundenene Gummi ist wahrscheinlich äpfelsaurer Kalk und Kali, die nach Braconnot, Pelletier und Brandes in dem Euphorbium aufgefunden wurden, während diese Chemiker kein Gummi auffinden konnten, weshalb es eigentlich nicht zu Gummiharzen zu rechnen wäre. Die Hauptmasse des Euphorbiums ist ein Harz, welches rothbraun, durchscheinend und spröde ist, jedoch vom Nagel Eindruck annimmt, idioelektrisch ist, in der Hitze schmilzt, in höherer Temperatur ohne bedeutendes Aufblähen und mit Entwicklung des

Geruches nach Benzoesäure verkohlt wird, einen süßlichen Geruch und brennenden Geschmack besitzt, sich leicht in Alkohol löst und mit fetten Oelen zusammenschmelzen läßt, ohne Zersetzung von Schwefelsäure aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt, von Salpetersäure in eine gelbe, nicht in Wasser, aber in Alkohol lösliche, bitter-schmeckende Substanz verwandelt und in der Hitze gelöst, bei der Abkühlung aber in Form einer gelben harzähnlichen Substanz niedergeschlagen wird, sich in kochender Salzsäure etwas löst, von Kalilauge nur schwierig gelöst und beim Verdünnen wieder niedergeschlagen wird, auch in Ammoniak etwas löslich ist, giftig wirkt und auf der Haut Blasen zieht. Nach Buchner und Herberger ist es ein Gemenge von einem sauren und einem basischen Harze, welche auf die Weise geschieden werden, daß man das Harz in Alkohol löst und die Lösung mit Bleizucker fällt; hierbei fällt das saure Harz mit Bleioxyd verbunden nieder; Berzelius nennt dieses Harz Euphorbium alpha-harz; man scheidet es aus seiner Verbindung mit Bleioxyd auf die Weise, daß man dasselbe mit Weingeist auswäscht und, dann in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Wasser abtröpfeln läßt und aus dem Gemenge von Schwefelblei und Harz das letztere durch Alkohol auszieht; es ist dunkelbraun, hat einen bitteren, scharfen Geschmack, verursacht unerträgliches Brennen im Schlunde und löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol und alkalischen Laugen, nur schwierig in Aether. Das Euphorbium beta-harz oder das Euphorbium wird aus der durch Bleizucker gefällten Lösung des Harzes durch Wasser als eine Verbindung mit Bleioxyd niedergeschlagen, diese wieder in Alkohol gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt; es bildet einen klaren, farblosen, in dickeren Lagen gelblichrothen Firniß, welcher glänzend und spröde ist, bitter schmeckt und im Schlund etwas Schärfe entwickelt, löst sich in Weingeist, aber wenig oder gar nicht in alkoholfreiem Aether, wird von Alkalien aufgelöst, aber durch einen Ueberschuß von Alkali gefällt und ist in der Wärme etwas in concentrirter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich. Das Euphorbium gamma-harz ist von Rose auf die Weise dargestellt worden, daß er das mit Wasser erschöpfte Euphorbium erst mit kaltem und zuletzt mit siedendem Alkohol behandelte; aus der heiß bereiteten Lösung krystallisirt es beim Verdunsten; die Lösung wird nicht, wie das krystallisirbare Elemiharz, durch Ammoniak gallertartig; sonst verhält es sich diesem Harz sehr ähnlich, und Rose glaubt auch, daß es dieselbe Zusammensetzung habe, obgleich der Kohlenstoffgehalt um 2% differirt. — Johnston fand das in kaltem Weingeist leicht lösliche, braunrothe, spröde, brüchige Harz der Formel $C_{40}H_{32}O_6$ entsprechend, also wie ein Sandarachharz zusammengesetzt.

Bei der Untersuchung der Euphorbia Cyparissias will ganz neuerdings Kiegel eine eigenthümliche Säure, die er Euphorbiasäure nennt, gefunden haben; er erhielt sie auf die Weise, daß er die von den Wurzeln und Stengelseiten befreiete blühende Pflanze mit etwas Essigsäure zerstiess, den ausgepreßten Saft zur Entfernung des Chlorophylls erwärmte, die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak fällte, die von Niederschlag getrennte Flüssigkeit durch Verdampfen concentrirte, mit Salpetersäure ansäuerte und warm mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd vermischte, den nach dem Erkalten sich bildenden krystallinischen Niederschlag von dem neuen Bleisalz in kochendem Wasser auflöste und die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte; die Flüssigkeit wurde dann noch mit thierischer Kohle entfärbt und das Filtrat abgedampft.

wobei die Euphorbiasäure in ziemlich weissen, nadelförmigen Krystallen oder warzigen Gruppen anschiebt; sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt sauer, löst sich in Wasser, schwieriger in Weingeist, und giebt in der wässerigen Lösung mit Barytwasser einen weissen, in Salpetersäure löslichen, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag und mit basischem und neutralem essigsaurem Bleioxyd ebenfalls weisse Niederschläge; mit Kali, Natron und Ammoniak bildet die Euphorbiasäure krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze; das euphorbiasaure Kali fällt Zinnchlorür, Kalkwasser, Kalksalze und Brechweinstein weis, schwefelsaures Eisenoxydul graulichweiss und Eisenchlorid isabellgelb.

Aus der durch salpetersaures Blei gefällten Flüssigkeit des Euphorbiafastes erhielt Riegel durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas und Fällen mit Eichenrindendecoct einen Niederschlag, der im ausgewaschenen und noch feuchten Zustand mit Alkohol und Kalkhydrat in ganz gelinder Wärme behandelt und nach der Entfernung des aufgelösten Kalkes durch einströmende Kohlensäure beim Verdampfen der weingeistigen Lösung einen Rückstand gab, der mit wenig Wasser behandelt eine weisse Substanz hinterliess, die nach Riegel ein Pflanzenalkaloid sein soll.

Gummi-Resina Galbanum, s. Bd. 634.

Das Mutterharz enthält ätherisches Del, welches schon beschrieben worden, und ausser Gummi ein dunkel-gelbbraunes, durchscheinendes Harz von glänzendem Bruch; dieses ist geschmacklos, löst sich nicht in schwachem, leicht in starkem Alkohol, Aether und Mandelöl, selbst in der Wärme nur unbedeutend in Terpenthinöl, leicht in concentrirter Schwefelsäure, wird von Salpetersäure unter Entwicklung von Essigsäure und Bildung von Oxalsäure in eine bittere, gelbe, spröde, nicht schmelzbare Substanz verwandelt und giebt mit Kalilauge digerirt eine Verbindung, die sich aus der alkalischen Flüssigkeit scheidet und in reinem Wasser löslich ist. — Das in Alkohol lösliche Harz des Galbanums fand Johnston der Formel $C_{40}H_{27}O_7$ entsprechend zusammengesetzt.

Gummi-Resina Gutta, s. Bd. 1. S. 635.

Das Gummigutt ist in neuester Zeit von Büchner untersucht worden, welcher darin die unter den Farbstoffen beschriebene Fettsäure und rothbraunen Farbstoff fand. In qualitativer und quantitativer Beziehung fand er in

Ceylonischem Gummigutt und feinstem flammischem Röhrengummi

78,841

79,794 in Aether lösliche Fettsäure

4,030

0,573 in Alkohol u. Wasser löslichen Farbstoff

12,595

19,519 Gummi

4,534

0,114 Sagmehl.

Das Sagmehl des Ceylonischen Gummiguttes bestand jedoch hauptsächlich aus kleinen, schmutzigen Holztheilen, Staub und Sandkörnern. Das untersuchte Ceylonische Gummigutt war leicht, porös, von schmutzig graugelber Farbe und muscheligem und wenig glänzendem Bruch, und wird von den Eingebornen nur für den Ceylonischen Handel zubereitet, findet sich jedoch nie im europäischen Handel. Die andere Sorte war ein Musterstück aus Singapore, kommt nie in den Handel und war von rein bräunlich-gelber Farbe, gab zerrieben ein hochgelbes, dem Chromgelb nicht unähnliches Pulver und hatte einen glänzenden Bruch.

Johnston hatte schon früher das Gummigutt als ein saures Harz erkannt und der Formel $C_{40}H_{23}O_9$ entsprechend zusammengesetzt gefunden.

Gummi-Resina Kikekunemalo, s. Bd. 1. S. 637 und **Resina Hedwigiae**, in diesem Band weiter unten.

Gummi-Resina Myrrha, s. Bd. 1. S. 637.

Die Myrrhe enthält ein Harz, welches nach Brandes durch Aether in zwei verschiedene zerlegt wird; das in Aether lösliche Harz ist rothgelb, durchscheinend, bei gewöhnlicher Temperatur weich und schmierig, wird an der Luft nach und nach fester, schmeckt anfangs wenig, hinterher stark bitter und scharf, schmilzt in der Wärme unter Aufblähen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Terpenthinöl, weniger in Mandelöl und giebt mit Ammoniak eine unklare Auflösung. Das in Aether unlösliche Harz ist braungelb, halbdurchsichtig, spröde, hart, schmilzt ruhig in der Wärme, erweicht zwischen den Zähnen wie Wachs, hat weder Geruch noch Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und den ägenden Alkalien, wenig in Terpenthinöl, noch weniger in Mandelöl, gar nicht in Aether und giebt mit Baryt eine in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche Verbindung. Das ätherische Del der Myrrhe ist bereits im ersten Band beschrieben.

Gummi-Resina Olibanum, s. Bd. 1. S. 639.

Der Weihrauch enthält außer dem schon beschriebenen ätherischen Oele und Gummi ein rothgelbes, sprödes, beim Trocknen zerspringendes, bei $+100^{\circ}$ erweichendes und erst in höherer Temperatur schmelzendes, unter Verbreitung eines angenehmen Geruches brennendes, geschmackloses Harz, welches in Alkohol und Schwefelsäure löslich ist, durch Salpetersäure zerlegt wird und mit Kalilauge eine unklare, emulsionartige Lösung giebt. — Nach Johnston ist der im Handel vorkommende Weihrauch ein Gemisch von wenigstens zwei Harzen: die runden, undurchsichtigen, harten und brüchigen Stücke bekommen in Berührung mit Weingeist eine weiße Rinde und sind der Formel $C_{40}H_{32}O_6$ entsprechend zusammengesetzt; die hellen, gelben, gewöhnlich in langen Thränen vorkommenden Stücke sind durchsichtig, weniger brüchig und enthalten ein in seinen Eigenschaften dem Colophonium ähnliches Harz, welches der Formel $C_{40}H_{32}O_4$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Gummi-Resina Opoponax, s. Bd. 1. S. 641.

Das Opoponax enthält nach Vellier nur in sehr geringer Menge ätherisches Del, dagegen aber gegen 42% Harz, welches rothgelb ist, bei 50° schmilzt, leicht in Alkohol und Aether, auch in Alkalien löslich ist und von Salpetersäure unter langsamer Einwirkung in eine gelbe, ranzig riechende Masse, Bitterstoff und Drassäure verwandelt wird.

Johnston giebt an, daß sich das grüne Harz mit brauner Farbe in Weingeist löse und beim Verdunsten dieser Lösung ein eigenthümlich riechendes, bei $+100^{\circ}C.$ schmelzendes, dunkelbraunes Harz zurückbleibe, welches der Formel $C_{40}H_{25}O_{14}$ entsprechend zusammengesetzt sei.

Gummi-Resina Sagapenum, s. Bd. 1. S. 642.

Das in dem Sagapen enthaltene ätherische Del ist schon oben beschrieben worden; das Harz besteht nach Brandes aus einem in Aether löslichen und einem darin unlöslichen; das letztere ist braungelb und spröde, schmilzt in der Hitze unter Aufblähen, hat weder Geruch noch Geschmack und löst sich leicht in Alkohol und Kalilauge, aber nicht in Aether, ätherischen und fetten Oelen und wässriger Ammoniakflüssigkeit. Das in Aether lösliche Harz ist rothgelb, durchsichtig und anfangs weich, erhärtet jedoch allmählig, schmilzt unter Aufblähen und entzündet sich, hat den Geruch des Sagapens und einen anfangs milden und fetten, später unangenehmen

und bitteren Geschmack, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwierig in ätherischen und fetten Oelen und mit dunkelrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, woraus Wasser eine dunkelviolette Substanz scheidet; durch kochende Salpetersäure wird es zum Theil gelöst und in Oxalsäure verwandelt; der ungelöste Theil ist ein verändertes, gelbes, sprödes, bitter schmeckendes, etwas in Wasser, leicht in Alkohol, ätherischen und fetten Oelen, aber nicht in Aether lösliches Harz; durch Chlornasserstoffsäure wird es anfangs blasroth, dann violett, hierauf blau und beim Kochen braunroth, durch Chlornasser grün und blau gefärbt; es verbindet sich mit Kali, löst sich aber nur wenig darin.

Johnston fand, daß das rohe Sagapen mit Weingeist eine blasgelbe Lösung giebt, welche beim Verdampfen ein nach Knoblauch riechendes, bei $+ 100^{\circ}$ flüssiges Harz hinterläßt, das nach zweistündigem Kochen mit Wasser, Auflösen in Weingeist und Verdampfen der Formel $C_{40} H_{29} O_9$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Gummi-Resina Scammonium, s. Bd. 1. S. 642.

Das Scammonium ist, wie Bd. 1. S. 644 zu ersehen, ein in quantitativer Beziehung sehr veränderliches Gemische verschiedener Pflanzenstoffe mit unorganischen Stoffen verunreinigt. Das Harz des aleppischen Scammoniums ist gleichartig und leicht in Alkohol löslich, das des smyrnischen besteht aus zwei verschiedenen Harzen. Die Pharm. wirt. hat als Resina Scammonii sehr zweckmäßig ein Präparat aufgenommen, welches wie das Jalapenharz aus ächtem Scammonium bereitet wird und sich zur medicinischen Verwendung viel besser eignet, als das Scammonium. — Johnston zog aus dem käuflichen weißen Scammonium mit Weingeist und Verdampfen ein blasgelbes, undurchsichtiges, hartes, brüchiges Harz, welches bei $+ 142^{\circ} C.$ schmilzt und der Formel $C_{40} H_{33} O_{20}$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Anhang.

Resina-Acajou; Acajouharz,

Dieses Harz wird aus den westindischen Elefantentläusen (von Anacardium occidentale) durch Auskochen der zerquetschten Masse mit Wasser oder Behandeln derselben mit Alkohol und Waschen des durch Destillation von Weingeist befreiten Harzes mit heißem Wasser dargestellt, ist halbflüssig, schön rothbraun, klebrig, hat einen äußerst scharfen und ägenden Geschmack, erregt, auf die Haut gebracht, leicht Blasen mit andauernder Wirkung, scheint ein Gemische von Harz, Del und einem eigenthümlichen, noch unbekanntem, scharfen Stoffe zu sein und ist als Reizmittel auf die Haut vorgeschlagen worden.

Resina-Alouchi, Alouchiharz.

Dieses von Madagascar kommende und vielleicht von Wintera aromatica stammende Harz ist schmutzigweiß, innen schwärzlich marmorirt, undurchsichtig und zerreiblich, hat einen pfefferähnlichen Geruch und bitteren Geschmack und enthält nach Bonastre 6,1 Th. ätherisches Del, 68,2 Th. in Alkohol leicht lösliches Harz, 20,4 Th. in Alkohol schwerlösliches Harz und außerdem Bitterstoff, ein Ammoniaksalz, eine freie Säure und Verunreinigungen; das schwerlösliche Harz, welches Bonastre Alouchi-camphe nennt, krystallisirt aus heißem Alkohol in kugelig-strahlig vereinigten Nadeln, welche schmelzbar und sublimirbar sind und sich nicht mit Alkalien vereinigen.

Resina Angelicae, Angelikaharz, Angelicin.

Ist von Buchner in der Angelikawurzel aufgefunden worden; es

bildet zum Theil feine Prismen, zum Theil eine amorphe Masse, schmilzt in der Hitze leicht und zieht sich dabei an den Wänden der Röhre in die Höhe, so daß eine wirkliche Sublimation nicht stattfindet, erstarrt beim Erkalten, brennt in offenen Gefäßen, erhitzt nach dem Schmelzen mit ruhender Flamme, hat keinen Geruch und einen anfangs unbedeutenden, später aber andauernd brennenden und gewürzhaften Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, wenig und unter Schmelzung in kochender Kalilauge, und wird aus dieser schon durch Kohlensäure, noch schneller aber durch andere Säuren abgeschieden. Buchner glaubt, daß das Angelicin in einem nahen Zusammenhange mit einem wachsartigen Stoff der Angelikawurzel stehe, welcher letztere in frischer Wurzel fast gar nicht vorkomme, dagegen in alter Wurzel in großer Menge, aber sonst gar kein Angelicin enthalten sei; dieses Angelikawachs ist gänzlich oder beinahe weiß, von etwas weicherer Consistenz als das gewöhnliche Wachs und schmilzt leicht und verbrennt ohne Rußabsccheidung mit einem etwas anderen Geruch als Bienenwachs, ist geruch- und geschmacklos, löst sich leichter als das Bienenwachs in Alkohol und Aether und scheidet sich beim Erkalten theils in Flocken, theils in warzenförmigen Anhäufungen aus und löst sich nicht merklich in schmelzender Kalilauge.

Resina Arbol a Brea, Breaharz, Brein.

Ist nach Bonastre der krystallisirbare Bestandtheil des Arbol a Breaharzes, welches von einem Baum auf Manilla stammt, grüugrau, weich und stark durchscheinend ist, einen starken Geruch hat und sonst dem Elemi ähnlich ist, und außer dem schon früher beschriebenen ätherischen Del gegen 61% in Alkohol leichtlösliches und 25% in Alkohol schwerlösliches Harz enthält; letzteres krystallisirt nach Baup in rhombischen Säulen oder bildet kugelförmige Gruppierungen, ist dem Elemi ähnlich und nach Dumas eben so, nämlich der Formel $C_{40}H_{33}O$ entsprechend zusammengesetzt.

Resina Berengalae, Berengalaharz.

Das Berengalaharz findet sich nach Freyer zu St. Juan de Berengala in Südamerika in festssten Massen, ist dunkelbraun mit einem Stich ins Grünliche, brüchig, von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack, löst sich leicht in Weingeist und ist nach Johnson der Formel $C_{40}H_{30}O_7$ entsprechend zusammengesetzt.

Resina Castorei, Bibergeilharz, Castoreumresinoid.

Ist nach Brandes sowohl in dem canadischen, wie in dem sibirischen Bibergeil enthalten, in letzterem aber in weit größerer Menge als in ersterem, nämlich nahe 14% in dem canadischen und nahe 59% in dem sibirischen Bibergeil. Es ist dunkelbraun, fast schwarz, trocken, spröde, von glänzendem Bruch, leicht pulverisierbar und luftbeständig, erweicht durch die Wärme der Hand, ohne klebrig zu werden, schmilzt beim Erhitzen, entzündet sich, verbrennt mit Flamme und hinterläßt eine voluminöse Kohle, riecht schwach nach Bibergeil, hat trocken anfangs keinen, hintennach aber, nach dem Erweichen des Harzes im Munde, einen bitteren und in der weingeistigen Lösung einen bitteren, bibergeilartigen und anhaltenden Geschmack, löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in heißem Wasser, leicht in 55procentigem und stärkerem Alkohol, nicht in reinem, aber in alkoholhaltigem Aether, in heißem Terpenthinöl und Mandelöl und in kalter Schwefelsäure und Salpetersäure, wird durch diese Säuren in der Hitze verkohlt oder in Kohlenstickstoffsäure verwandelt, von Salzsäure

in der Wärme nur wenig angegriffen und diese amethystroth gefärbt, von Essigsäure mit rothgelber Farbe gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden und von den reinen und kohlenfauren Alkalien leicht gelöst.

Resina de Giron, Gironharz.

Dieses Harz findet sich zu Giron bei Bucamaranga in der neugranadischen Provinz Soccoro in einem goldhaltigen Alluvium, ist blasgelb, durchscheinend, leicht schmelzbar und brennt mit hellleuchtender, ruhender Flamme; es giebt bei der Destillation keine Bernsteinsäure, ist schwerer als Wasser, löst sich nicht in Weingeist, quillt in Aether auf und wird dadurch undurchsichtig, und besteht nach Boussingault aus 82,7 Kohlenstoff, 10,8 Wasserstoff und 6,5 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{69}H_{44}O_5$ berechnen läßt.

Resina de Pasto, Pastoharz

Das Pastoharz wurde zuerst von Boussingault beschrieben, doch konnte er von seiner Abstammung nichts weiter anführen, als daß es durch Tauschhandel von Macar nach Pasto komme und daß die Indianer von Pasto sich seiner zum Ueberziehen des Holzes, um dasselbe wasserdicht zu machen, bedienen. Ganz neuerdings giebt Goudot an, daß es von *Condaminea utilis*, einem auf den östlichen Cordilleren von Neu-Granada, an den westlichen Abhängen in der Region der Eichen wachsenden Baume stamme und die jungen Knospen, ganz nach Art unserer Pappelknospen, als eine dicke durchsichtige, grüne Schicht überziehe, bei gewöhnlicher Temperatur spröde sei und sich leicht von den Knospen trennen lasse, bei der Entwicklung der Blätter diese dünn überziehe, sich immer mehr ausbreite und endlich ganz verschwinde. Die Einwohner von Pasto verfahren bei der Zubereitung dieses als Firniß dienenden Harzes so, daß sie es nach dem Sammeln der Blattknospen mit Wasser auskochen, wodurch Unreinigkeiten und ein Theil seiner grünen Farbe beseitigt werden, dann einen Farbestoff, gewöhnlich Orlean, zusetzen und endlich in der Wärme das weiche Harz mit den Händen kneten und zu papierdünnen Blättchen austrecken, welche auf der Oberfläche der Gegenstände, welche wasserdicht gemacht werden sollen, sehr gut halten. Die innere Fläche hohler Gegenstände überziehen sie auf die Weise, daß über die Oeffnung ein Harzblatt gelegt und an den Rand dicht angedrückt, aus einer entgegengesetzten kleineren Oeffnung, in welcher ein Strohhalm luftdicht angelegt ist, die Luft angesaugt wird, wobei sich durch den Luftdruck das Harz ausdehnt, die Form des Gefäßes annimmt und sich dicht an die Wände desselben setzt. — Das Pastoharz ist nach der Beschreibung von Boussingault glasartig und so spröde, daß es sich nicht pulvern, sondern nur mit Hülfe der Raspel zertheilen läßt, wird bei $100^{\circ}C$. erhitzt elastisch wie Caoutchouc, und verbrennt mit leuchtender Flamme, ist etwas schwerer als Wasser, wird beim Reiben etwas elektrisch, hat weder Geruch noch Geschmack, giebt an siedendem Alkohol und Aether nur ein grünes Harz ab und schwillt dabei in letzterem wie Caoutchouc auf; auch in erwärmten fetten Oelen schwillt es nur an und in siedendem Terpenthinöl ist es gänzlich unlöslich. Wegen dieser Eigenschaften und der, weder zu springen noch sich abzuschuppen, eignet es sich vorzüglich, Gegenstände damit zu überziehen, und sie gegen die Einwirkung des Wassers, Alkohol, Aethers, der ätherischen und fetten Oele zu schützen. Es löst sich in Schwefelsäure, wird aber durch Wasser wieder abgeschieden, wird von warmer Kalilauge gelöst und erstarrt mit dieser beim Erkalten; aus der verdünnteren Lösung scheiden Säuren das Harz mit Wasser

Gemisch verbunden, aber sonst unverändert ab. Das Pastoharz ist nach Boussingault der Formel $C_5 H_8 O$ entsprechend zusammengesetzt und kann demnach als ein Dryd des Terpenthindoles betrachtet werden. Wird das Hydrat bis zu $+ 130^\circ$ erhitzt, so giebt es alles Wasser ab, ist nach dem Erkalten braun, sehr zähe und nur in Alkohol, Aether und Terpenthinöl löslich.

Resina Hedwigiae, Balsamum Hedwigiae, Hedwigia-balsam, Hedwigiaharz.

Dieses Harz fließt freiwillig aus Hedwigia balsamifera oder Bursera gummifera, eines in Westindien und Südamerika einheimischen Baumes, ist im frischen Zustande durchsichtig, gelb-röthlich, klebrig und von gewürzhaftem Geruch, und verhärlet an der Luft zu einem rothbraunen Harze, welches als Resina de Chibou s. Cachibou zuweilen in die Blätter von Maranta lutea gewickelt in den Handel kommen soll. Bonastre fand einen 30 Jahre alten Balsam dunkelroth, zähe, klebrig, von terpenhinartigem Geruch und brennendem Geschmack, aus 4% bitterem etwas narcotischem Extraktivstoff, Zucker und Kalisalzen, 12% ätherischem Del, welches schon oben beschrieben worden ist, 74% leicht in Alkohol löslichem, weich bleibendem Harz und 5% schwerlöslichem Harz zusammengesetzt; letzteres nennt er Burserin; es ist gelbweiß, pulverisirbar, in kaltem Alkohol gar nicht, in heißem Alkohol schwierig, in Aether leicht löslich, krystallisirt nicht aus Lösungen und verbindet sich nicht mit Alkalien. Dem Hedwigiaharz verhält sich wahrscheinlich das Harz von Bursera orientalis, welches unter dem Namen Colophonharz als Räuchermittel in den Handel gekommen ist, sehr ähnlich. Bereits im ersten Bande haben wir angeführt, daß die Angaben Birey's über die Abstammung des Kitefunemalo's von Bursera gummifera falsch sei, wie sich aus den angegebenen Beschreibungen der Harze ergibt.

Resina Laricis, Lerchenschwammharz.

Dieses Harz wird nach Trommsdorff aus dem Lerchenschwamm ganz auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Jalapenharz; es ist rothbraun, hat einen glänzenden Bruch, giebt ein gelbbraunes Pulver, hat einen süßlichen Geruch und in der geistigen Lösung einen bitteren Geschmack und saure Reaction, löst sich in absolutem Alkohol, Aether, Essigsäure, ätherischen und fetten Oelen und im frisch gefällten Zustande auch leicht, schwieriger aber im getrockneten Zustande in Natronlauge und wird durch überschüssiges Natron nicht daraus niedergeschlagen; die ätherische Lösung giebt beim Verdunsten ein Harz, welches viel Aether zurückhält und erst nach dem Kochen mit Wasser seine früheren Eigenschaften wieder erhält. Nach den Untersuchungen Bley's über den Lerchenschwamm scheint dieses Harz ein Gemenge mehrerer zu sein, da er sowohl durch kaltes, als auch durch heißes Wasser, durch Alkohol und endlich durch Aegkali verschiedene Harze auszog, deren Menge nahe so viel betrug, wie Trommsdorff die Ausbeute des gesammten Harzes angiebt. Ueber seine Verwendung als Verfälschungsmittel für Jalapenharz; s. diesen Artikel.

Resina Lycopi, Wolfsfußharz.

Nach Geiger in Lycopus europaeus enthalten, ist blaßgelb und anfangs weich, trocknet an der Luft nach und nach aus, wird fest und brüchig, hat einen bitteren Geschmack, wird in Wasser weich und klebrig, löst sich etwas darin und ertheilt ihm seinen bitteren Geschmack, und ist in Alkohol und Aether leicht löslich; Liebig glaubt, daß es den Bitterstoffen angehöre.

Resina Moschi, Moschusharz.

Wird aus dem zuvor mit Aether erschöpften Moschus durch absoluten Alkohol ausgezogen und durch mehrmaliges Verdampfen und Lösen des Rückstandes in Alkohol von 78 und 60% gereinigt; es ist gelbbraun, etwas weich und klebrig, riecht nach Moschus, schmeckt bitter, theilt dem damit digerirten Wasser den bitteren Geschmack mit und wird unter Wasser-aufnahme weich und sehr klebrig, löst sich in sehr schwachem Weingeist und in Aether und wird nur schwierig von kochender Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak aufgelöst und durch Säuren unverändert abgeschieden. — Die von Buchner in dem Moschus aufgefundenene Moschus-säure wird sowohl von diesem, als auch von Geiger und Reimann mit der Humus-säure verglichen, von der sie sich aber durch ihren Stickstoffgehalt unterscheidet.

Resina Populi, Schwarzpappelharz.

Der harzige Ueberzug der Knospen (oder vielmehr die Knospen selbst) von *Populus nigra* enthält außer dem schon beschriebenen ätherischen Oel und einer großen Menge Wachs ein weiches, klebriges, grünlich- oder bräunlich-gelbes Harz, welches einen starken, angenehmen Geruch nach Storax hat, an der Luft nach und nach unter Verlust von Wasser und Oel gänzlich eintrocknet und einen Bestandtheil des Unguentum Populi ausmacht.

Resina Opii, Opiumharz.

Pelletier erhielt aus dem zuerst mit Wasser und dann mit Aether erschöpften Opium durch Behandlung mit Alkohol und Verdunsten der Lösung ein braunes Harz, welches beim Erhitzen schmilzt, aber nicht völlig flüssig wird, geruch- und geschmacklos, sehr leicht in Alkohol, aber nicht in Aether löslich ist, auch von Alkalien leicht aufgenommen wird, mit Ammoniak eine beim Kochen nicht trüb werdende Lösung bildet und der Formel $C_{32}H_{23}NO_{12}$ entsprechend zusammengesetzt ist; wegen der unvollkommenen Schmelzbarkeit glaubt Berzelius, daß dieses Harz nicht einfacher Natur sei. Ein anderes Harz erhält Bilz, als er mit kaltem und heißem Wasser erschöpftes Opium mit Alkohol auszog, den geistigen Auszug verdunstete und den Rückstand zur Entfernung des Narcotins mit Essigsäure auskochte; es war braun, schmierig (wahrscheinlich durch einen Gehalt von Fett), hatte wenig Geruch und Geschmack, löste sich wenig in kaltem, mehr in heißem Alkohol, leicht in Aether, in ätherischen und fetten Oelen und Alkalien, und ist wahrscheinlich ein Bestandtheil des vorigen Harzes.

Resina Senegae, Senegaharz.

Die Wurzel von *Polygala Senega* enthält nach Gehlen ein Harz, welches rothbraun, schmierig und leicht schmelzbar ist, wie die Wurzel riecht und bitter, aber wenig scharf schmeckt, in der geistigen Lösung sauer reagirt, in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen und mit rothbrauner Farbe in ägenden Alkalien löslich ist und von Salpetersäure nur unbedeutend angegriffen wird.

Masopin.

Mit diesem Namen bezeichnet Genth das krystallisirbare Harz eines eingetrockneten Saftes, welcher von einem in Mexiko einheimischen, dort Dschitte genannten Baume stammt und von den Eingebornen als Krautmittel benutzt wird. Das untersuchte Stück bildete einen 9 Zoll langen und 4 Zoll dicken, verben, blasigen und rissigen, matten Cylinder von geringem spec. Gewicht, war auf den Schnittflächen glänzend, erweichte zwischen den Fingern, roch deutlich nach altem Käse und besaß fast gar

keinen Geschmack; nach dem Auskochen mit Wasser, wobei der Käsegeruch fast gänzlich verschwand und dem Wasser eine schwach saure Reaction mitgetheilt wurde, hinterblieb eine zähe und fadenziehende Masse, die sich in absolutem Alkohol bis auf eine geringe Menge Caoutchouc löste; aus der geistigen Lösung schieden sich beim Erkalten weiße, krystallinische Flocken ab, welche das Masopin darstellen; dieses bildet ein weißes, leichtes, zwischen den Fingern klebrig werdendes Pulver, ist geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether; aus der ätherischen Lösung krystallisirt es in weißen, seidenglänzenden Nadeln oder büschelförmig vereinigten Säulchen, welche bei $+ 155^{\circ} \text{C.}$ unter Entwicklung eines angenehmen Geruches schmelzen und beim Erkalten zu einem glasähnlichen, weingelben, stark das Licht brechenden Masse von muschligem Bruch und schneeweißem Strichpulver erstarren, deren Schmelzpunkt nun schon bei $+ 69$ bis 70°C. liegt und in seiner Zusammensetzung der Formel $\text{C}_{22} \text{H}_{18} \text{O}$ entspricht. Der trockenen Destillation unterworfen, gab das Masopin eine braune, dickflüssige, ölige, saure Masse, welche beim Kochen mit ammoniakalischem Wasser ein Del abschied, welches nach der Rectification über Kalkhydrat weingelb, dünnflüssig, von ingwerartigem Geruch, und der Formel $\text{C}_3 \text{H}_4$ entsprechend zusammengesetzt war. Die aus der ammoniakalischen Flüssigkeit abgeschiedene Säure bildete perlmutterglänzende Blättchen und schien Zimmtsäure zu sein. — Durch langes Kochen mit Salpetersäure wird das Masopin zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche beim Verdampfen eine zähe, in Wasser mit gelber, in Kali und Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe lösliche Masse hinterläßt, deren ammoniakalische Lösung fast alle Metallsalze schmutzig weiß fällt.

Palmmwachsharz, Cerorylin.

Das Palmmwachs enthält neben dem schon oben angegebenen wachsartigen Körper einen harzartigen, welcher von Bonastre zuerst im unreinen, später von Boussingault im reinen Zustand dargestellt wurde; er ist farblos, krystallinisch, schmilzt erst über 100°C. wird dabei bernsteingelb und zerpringt beim Abkühlen nach allen Richtungen, löst sich mehr in warmem als in kaltem Alkohol, auch in Aether und flüchtigen Oelen und ist der Formel $\text{C}_{20} \text{H}_{15} \text{O}$ entsprechend, also wie das krystallisirte Elemiharz zusammengesetzt.

Vernix chinensis.

Unter diesem Namen kommt im Handel ein natürlicher Balsam vor, der nach Bourciero von *Augia sinensis*, einem in China, Cochinchina und Siam wachsenden Baume stammen soll; er hat eine gelblich-braune Farbe, die Consistenz des Terpentins, einen aromatischen Geruch und einen starken, anhaltenden, adstringirenden Geschmack und breitet sich auf der Oberfläche des Wassers aus, wird dabei durchsichtig und farblos, indem er eine kleine Menge Wasser aufnimmt, welches er beim Erwärmen wieder verliert und dann sein früheres Ansehen wieder erhält; er besteht nach Macaire Prinsep aus einem farblosen, flüchtigen, mit Wasser destillirbaren, stark riechenden Oele, Benzoesäure und einem gelben Harz, löst sich in Alkohol, Aether und Terpentinöl, aber nicht in Kalklauge, und bedeckt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure mit einem schön purpurfarbigen Häutchen, welches eine Verbindung von verändertem Harz mit Schwefelsäure sein soll, ohne daß die Flüssigkeit selbst gefärbt wird. Dieser Balsam ist ein ausgezeichneten Firniß, indem er sich mit allen Farben verbindet und einen sehr festen und schönen Ueberzug bildet.

Als besonders harzhaltige Pflanzen und Pflanzentheile sind noch zu erwähnen: *Galeopsis villosa*, dessen Harz einen bitteren und zugleich eigenthümlich reizenden Geschmack besitzt; *Iris florentina*, deren Wurzel ein braungelbes, schmieriges, scharf und brennend schmeckendes Harz enthält; *Piper nigrum*, *Capsicum annum*, ein äußerst scharf und brennend schmeckendes Weichharz; *Pimpinella saxifraga*, ein extraktartiges, braunes, scharf und fragend schmeckendes Harz; *Helleborus albus*, *niger* etc. enthalten äußerst scharf und brennend schmeckende Weichharze; *Arnica montana*, ein grünlich- oder bräunlich-gelbes, scharf und bitter schmeckendes Harz in den Blumen; *Anthemis Pyrethrum* enthält in den Wurzeln ein weiches, brennend scharf schmeckendes und Speichelfluss erregendes Harz; *Daphne Mezereum* enthält ein grünes, weiches Harz von außerordentlicher Schärfe, die nach Smelin und Bar von einem fetten Del, nach Bauquelin aber von einem ätherischen Oele herrühren soll. Diese Harze können aber eben so gut unter die Extraktivstoffe gerechnet werden.

2) Den vegetabilischen Stoffen sich anschließende Körper aus dem Mineralreich.

Asphalt, s. Bd. 1. S. 803.

Der Asphalt scheint, je nach den verschiedenen Fundorten, aus sehr veränderlichen Mengen seiner näheren Bestandtheile zu bestehen; nach Boussingault besteht der von Coritambo fast nur aus Asphalten, welches nach dem genannten Naturforscher der Formel $C_{20} H_{16} O_3$ entsprechend zusammengesetzt ist, und demnach als ein Dryd des im Bergtheer vorkommenden Petrolens (= $C_{10} H_8$) betrachtet werden kann.

Bergtheer.

Dieses mineralische Produkt findet sich in Persien, Hannover und Frankreich, besonders im Departement des Niederrheins in der Gegend von Clermont am Puy de la Pège und an einigen anderen Orten. Der Bergtheer ist von der Farbe und der Consistenz des gewöhnlichen Theers, erhärtet aber bei niedriger Temperatur so weit, daß er sich brechen läßt, ist leichter als Wasser und hat einen unangenehmen Geruch nach Bergnaphtha; er läßt sich entzünden und brennt wie Naphtha mit klarer, rußender Flamme und mit Hinterlassung von Asche. — Der Bergtheer besteht nach Boussingault aus einem dem Asphalten ähnlichen festen Körper, welcher in einem flüssigen, dem sog. Petrolen aufgelöst ist, und durch Destillation geschieden wird. Das Petrolen ist blasgelb, bei $+ 21^{\circ} C.$ von 0,891 spec. Gewicht, bei $- 120$ noch flüssig, siedet bei $+ 280^{\circ} C.$ und destillirt unverändert über (spec. Gewicht des Dampfes 9,415, berechnet 9,529), besitzt den eigenthümlichen, den Bergtheer und Asphalt auszeichnenden, von dem des Steinöles aber abweichenden Geruch und ist nach Boussingault der Formel $C_{10} H_8$ entsprechend, also wie das Citronenöl, Terpentinöl, Sadebaumöl u. s. w. zusammengesetzt, von denen es sich durch das doppelte spec. Gewicht seines Dampfes unterscheidet.

Der Bergtheer wird zu denselben Zwecken, wie der gewöhnliche Theer, unter dem Namen Mastic bitumineux zum Beheeren von Häusern, Tauen u. s. w. benutzt, macht einen Bestandtheil der Firnisse zur Schätzung des Eisens gegen Rost aus und soll auch zuweilen als Zusatz beim schwarzen Siegelack benutzt werden.

In denjenigen Gebirgsarten, die nach der Annahme durch Schmelzung

und Erstarrung gebildet worden sind, findet sich in den Drüsenräumen und öfters in Begleitung von Quarzkrystallen ein im Aeußeren dem gewöhnlichen Pech ganz ähnliche Art von Erdpech, welches in der Kälte hart, aber bei $+ 20^{\circ}$ bis 25° C. zuweilen so weich ist, daß es fließt, an der Luft allmählig erhärtet und den benachbarten Gegenständen den Geruch nach Naphtha mittheilt.

Bernstein, s. Bd. 1. S. 805.

Nach Schrötter ist reiner ausgesuchter Bernstein nach der Formel $C_{10} H_8 O$ zusammengesetzt und enthält außerdem 0,21 bis 0,23 pCt. Stickstoff.

Die näheren Bestandtheile des Bernsteins werden auf die Weise getrennt, daß man sein feinstes Pulver in einem verschlossenen Gefäße wiederholt mit Aether digerirt, bis dieser nichts mehr auflöst; das Bernsteinbitumen (s. unten) bleibt hierbei ungelöst. Die ätherische Lösung ist von blaßgelber Farbe und gibt bei der Destillation mit Wasser nach der Verflüchtigung des Aether ein auf dem Wasser schwimmendes, weiches, durchsichtiges, an dünnen Rändern fast farbloses, in größeren Massen gelbes Harz, welches an den Fingern klebt, beim Stoßen wie Bernstein riecht und sehr lange weich und riechend bleibt, endlich aber seine Klebrigkeit verliert. Berzelius nimmt an, daß dieses balsamartige Harz wahrscheinlich einen Antheil des ursprünglichen Balsams, aus welchem sich der Bernstein gebildet hat, ausmache, und daß dieser Theil von dem ihn umschließenden, erhärteten Bernstein gegen die Zerstörung geschützt worden sei. Wird dieser Balsam mit Wasser destillirt, so gehen mit dem Wasser einige Tropfen ätherischen Oeles über, welches sehr löslich in Wasser ist, und er selbst ändert sich, wie der Terpentin, in ein Harz um, welches nach dem Erkalten blaßgelb, undurchsichtig und so spröde ist, daß es sich schon zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben läßt. Das mit dem Balsam erhitzte Wasser reagirt sauer und gibt beim freiwilligen Verdunsten Krystalle von Bernsteinsäure; das wässerige Destillat des Balsams aber setzt bei $- 0^{\circ}$ kein Del ab, hat einen starken und angenehmen Geruch nach Pfefferöl und Rosmarin und einem anfangs kühlenden, hintennach aromatischen Geschmack mit einige Zeit anhaltendem Stechen auf der Zunge. Der veränderte, d. h. von dem ätherischen Del befreite Balsam erweicht und schießt in kochendem Wasser zusammen, erfordert aber zum Schmelzen eine hohe Hitze und wird nach dem Erkalten undurchsichtig; er löst sich leicht in Alkali, die gebildete Verbindung ist aber in einer freien Alkali enthaltenden Flüssigkeit unlöslich und enthält zwei Harze, die auf die Weise getrennt werden, daß man die alkalische Lösung zur Trodne verdunstet, dann mit Wasser übergießt und sowohl den gelösten als auch den ungelösten schleimigen Theil, jeden für sich, mit einer Säure zersezt. Beide Harze können auch aus dem veränderten Balsam durch Behandlung mit Weingeist von 0,84 getrennt werden, indem dieser in der Kälte nur das eine mit Hinterlassung des größeren Theiles des anderen löst, oder beim Auflösen des ganzen Harzes in warmem Weingeist während des Erkaltens das eine Harz pulverförmig herausfällt und sich beim Verdunsten noch mehr abscheidet. Zuletzt hinterbleibt eine gelbe klare Lösung, die nach fortgesetzter Verdunstung ein klares, etwas weiches, nach dem flüchtigen Oele des Bernsteins noch riechendes Harz hinterläßt, welches schon bei $+ 100^{\circ}$ flüssig wird, in Weingeist und Aether löslich ist und in ganz reinem Zustand mit Alkali eine in Weingeist und Wasser lösliche, in freiem Alkali aber unlösliche Verbindung gibt, welche bei der Zersezung

mit Salzsäure eine sehr voluminöse, gelatinöse Masse fallen läßt, die nach dem Trocknen fast weiß ist, einen glasigen Bruch hat und beim Schmelzen unter Abgabe von Wasser gelb wird. Der andere pulverförmige Theil des veränderten Bernsteinbalsams setzt sich aus einer kochend bereiteten Lösung in absolutem Alkohol als ein schneeweißes, leichtes, voluminöses Pulver ab, schmilzt schwierig, wird dabei gelb und nach dem Erkalten nicht völlig klar, und löst sich in alkalischen Flüssigkeiten; die Lösung wird durch freies Alkali gefällt und gibt beim Verdampfen eine weiße undurchsichtige Masse, die in Wasser zwar aufschwimmt, aber sich nicht vollständig löst und bei der Zersetzung durch Säuren ein Harzhydrat abscheidet, welches in feuchtem Zustand halb durchsichtig ist. Dieses pulverförmige Harz ist die Ursache, daß das gelbe erstere Harz, wenn es von jenem beigemischt enthält, in der Lösung in Alkohol beim Verdampfen auf einer Glasplatte einen weißen erdigen Ueberzug hinterläßt.

Der selbst nach mehrmaliger Digestion mit Aether unlösliche Theil des Bernsteins ist das sog. Bernsteinbitumen; dieses bildet ein gelbes leichtes Pulver, welches noch die Haupteigenschaften des Bernsteins zeigt, beim Erhitzen an der Luft unter Entwicklung des Geruches nach verbranntem Fett braun wird und röstet, ohne zu schmelzen, in verschlossenen Gefäßen erhitzt unter Entwicklung eines farblosen, brenzlichen Oeles aber zu einer dunkelbraunen Masse schmilzt und bei fortgesetzter Destillation mit Hinterlassung von wenig Kohle fast gänzlich in ein gelbes, beinahe während der ganzen Operation nach Wachsöl und zuletzt nur nach Bernsteinöl riechendes Del verwandelt wird; bei Unterbrechung der Operation in dem Moment, wo das Bitumen schmilzt, erhält man nach dem Erkalten eine harzartige Masse, die in kleineren Stücken wie Colophon durchsichtig ist, sich leicht zerstoßen läßt und ein höchst elektrisches Pulver gibt; sie macht den Hauptbestandtheil des zur Firnißbereitung geschmolzenen Bernsteins aus. Wird diese Masse zuerst mit Alkohol behandelt, so zieht dieser eine geringe Menge eines nur sehr wenig in Alkali löslichen Harzes aus; bei der nachfolgenden Behandlung mit Aether wird der größere Theil gelöst und es hinterbleibt eine braune, klebrige Substanz; die ätherische Lösung gibt beim Verdunsten ein durchsichtiges, hartes, gelbbraunes Harz. Der in Alkohol und Aether unlösliche Theil des geschmolzenen Bernsteinbitumens ist in Terpentinöl oder Steinöl löslich, jedoch hinterbleibt eine hellgelbe, durchsichtige, elastische, in allen den angegebenen Flüssigkeiten unlösliche Materie, welche nach Verdunstung des Oeles hart und dunkel wird und wie unverändertes Bitumen aussieht; das geschmolzene Bernsteinbitumen löst sich in Terpentinöl und in fetten Oelen mit Hinterlassung der erwähnten elastischen Materie auf, und absoluter Alkohol verursacht in den Lösungen einen sehr reichlichen, Aether aber einen sehr geringen Niederschlag. (Ueber das Schmelzen des Bernsteins s. Bd. 3. S. 480 u. unter Bernsteinsäure.)

Die Produkte der trocknen Erhitzung des Bernsteins sind in der neueren Zeit von Pelletier und Walter genauer untersucht worden. Der von Vogel zuerst beobachtete sog. Bernsteincamphor, welcher gegen das Ende der trocknen Destillation des Bernsteins auftritt und auf die Weise gereinigt wird, daß man das im Retortenhalse befindliche Sublimat auspreßt, mit Weingeist auswäscht, mit Wasser auskocht und endlich mit Aether behandelt, wo er dann aus der ätherischen Lösung in gelben, dem Uranglimmer ähnlichen Blättern anschießt, ist nach den oben genannten Chemikern ein Gemenge zweier eigenthümlicher Körper mit Brandöl und einem

braunen, nicht sauren Brandharz. Wird dieser Bernsteinampbor mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von kochendem absolutem Alkohol übergossen, so hinterbleibt eine mehr dunkelgefärbte pulverige Substanz und aus dem Alkohol schießen beim Erkalten wenig gefärbte Blättchen an; durch wiederholte Behandlung mit Aether und Alkohol werden beide Körper, jedoch mit großem Verlust, gehörig getrennt. Die gelbe Substanz ist fest, nicht krystallinisch, schmilzt bei $+ 240^{\circ}$, ist in höherer Temperatur, doch nicht ohne Zersetzung flüchtig, löst sich nicht in Wasser und kaltem Alkohol, sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether, wird von Salpetersäure in ein rothes Harz verwandelt und gibt mit Schwefelsäure in der Wärme eine dunkelblaue Lösung mit grünlichem Stich; enthält diese Substanz aber noch etwas Brandöl beigemischt, so wird sie in der Kälte durch Schwefelsäure violettroth und in der Wärme grünlich; diese Substanz gab bei der Elementaranalyse 94,4 Theile Kohlenstoff und 5,8 Theile Wasserstoff. Die weiße Substanz, Succiferen benannt, bildet feine, abgeplattete, weiße, geruch- und geschmacklose Nadeln, schmilzt bei $+ 160^{\circ}$ und ist in verschlossenen Gefäßen bei 300° fast ohne Zersetzung flüchtig, löst sich gar nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, mehr in kochendem Alkohol, auch in fetten und ätherischen Oelen; wird von kalten Säuren und Alkalien nicht verändert, von heißer Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt und von heißer Schwefelsäure mit rein blauer Farbe gelöst; diese Lösung wird beim Verdünnen farblos, beim Concentriren aber wieder blau. Bei der Elementaranalyse ergab sich dieselbe Zusammensetzung, wie sie für die gelbe Substanz gefunden wurde; nach den Eigenschaften aber scheint das Succiferen mit dem Idrialin, die gelbe Substanz aber mit von Laurent beschriebenen Chrysen identisch zu sein.

Die öligen Produkte der trockenen Destillation des Bernsteins bestehen der Hauptsache nach aus zwei Brandölen, von denen das eine noch vor dem Glühen der Retorte, das andere aber beim dunklen Rothglühen auftritt. Beide Oele werden durch wiederholte Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure sehr flüssige, ungefärbte Oele. Das erste Oel wird im unreinen Zustande durch Schwefelsäure schön violett, das zweite aber rosenroth gefärbt; beide erleiden aber im reinen Zustand durch Schwefelsäure keine Farbenveränderung. Das erste Oel wird durch trockenes Chlornasserstoffgas unter intensivblauer Färbung gelöst und riecht dann nach Cajeputöl; durch Wasser kann jedoch alle Salzsäure ausgewaschen werden und es hinterbleibt dann ein gelbliches Oel; das zweite Oel wird durch Salzsäuregas nicht blau, und färbt sich erst nach längerer Einwirkung gelb, wobei es einen bituminösen Geruch annimmt. Chlorgas färbt das erste Oel anfangs wegen stattfindender Bildung von Chlornasserstoff blau; beide Oele geben bei längerer Behandlung mit Chlorgas zuletzt ein dickes, durchsichtiges, gelbliches, öliges Produkt, welches schwerer als Wasser ist und unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches und mit grüngeränderter Flamme brennbar ist. Die Zusammensetzung beider Oele wurde bei den verschiedenen Siedpunkten derselben zu 88,7 bis 90,49 pCt. Kohlenstoff und 10,10 bis 11,46 pCt. Wasserstoff gefunden.

Braunkohlen- und Torfharze.

In den verschiedenen Braunkohlen- und Torfarten finden sich immer Körper von harz-, wachs- oder fettartiger Natur, zuweilen zu einzelnen Absonderungen vereinigt, vor, welche meist durch Behandlung mit kochendem Aether oder Alkohol ausgezogen werden können.

In der Braunkohle von Hart bei Sloggnitz findet sich besonders auf den Querbrüchen in geringer Menge ein fossiles Harz, welches Hartit genannt worden ist. Dieses ist in der Kälte spröde und pulverisierbar, von 1,046 spec. Gewicht, schmilzt bei $+74^{\circ}\text{C}$., destillirt in bedeutender Hitze fast vollständig als ein gelbes Del über, welches mit den früheren Eigenschaften wieder erstarrt, löst sich sehr gut in Aether, weniger in Alkohol und krystallisirt aus der ätherischen Lösung in kleinen, seiden-glänzenden Krystallen; nach Schrötter ist es der Formel C_6H_5 entsprechend zusammengesetzt, wird von kalter Schwefelsäure gar nicht verändert und wirkt selbst in der Schmelzhitze nicht auf Kalium. Schrötter fand an andern Orten des Braunkohlenlagers von Hart eine zweite Substanz, die er Hartin benannte; dieses ist weiß, nicht kneubar, aber zerreiblich, wird bei $+200^{\circ}$ weich, und schmilzt bei $+210^{\circ}$, wo es aber bereits gelblich wird, destillirt bei $+260^{\circ}$ unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und einer sauren Flüssigkeit als ölige empyreumatische Flüssigkeit über, brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol, mehr in Aether und am leichtesten in Petroleum, aus welchem es in langen prismatischen Nadeln von 1,115 spec. Gew. krystallisirt. Das Hartin ist der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt. Durch Aether zog Schrötter aus derselben Braunkohle eine Substanz aus, die glänzende Flitterchen bilde, von 1,12 spec. Gewicht war und sich wie Hartin, mit dem sie auch gleiche Zusammensetzung zeigte, verhielt, aber erst bei $+230^{\circ}$ schmolz und noch leichter zerfiel wurde. Schrötter fand in der harten Braunkohle auch amorphe Harze; der verdunstete ätherische Auszug gab beim Wiederauflösen in möglichst wenig Aether und Verdampfen ein schwarzbraunes Harz von muscheligem Bruch und Glasglanz; dieses wird bei $+95^{\circ}$ weich, bei 110° zähe und fadenziehend, aber bei $+160^{\circ}$, wo die Zerlegung beginnt, noch nicht völlig dünnflüssig, und brennt mit Flamme; es ist nach der Formel $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{O}_3$ zusammengesetzt und zerfällt bei der Behandlung mit Alkohol in ein lösliches, bei $+120^{\circ}$ schmelzendes, von Blei- und Silber-salzen braun gefällt werdendes Alphaharz = $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{O}_3$, und in unlösliches, erst bei 205° erweichendes und bei 210° bereits sich ausblühendes Betaharz = $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_3$; die Bleiverbindung des Alphaharzes ist $\text{C}_{168}\text{H}_{116}\text{O}_{20} + 3\text{PbO}$.

In verschiedenen Braunkohlenlagern findet sich zuweilen ein fossiles Harz, welches Retinit oder Retinasphalt benannt worden ist. Es bildet länglich runde, oft mehrere Loth schwere Stücke mit unebener, schmutziggrauer Rinde, hat harzartigen Bruch und Glanz, ist nur selten durchsichtig, bisweilen durchscheinend, gewöhnlich undurchsichtig, von grauer, graugelber, brauner oder rother Farbe, von 1,07 bis 1,35 spec. Gewicht, leicht schmelzbar und unter Entwicklung eines nicht unangenehmen bernsteinähnlichen Geruches und mit Hinterlassung von wenig Asche mit leuchtender, rußender Flamme brennbar. Der Retinit giebt bei der trockenen Destillation unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffgas ein braungelbes Del und etwas saures Wasser, aber keine Spur von Ammoniak oder Bernsteinsäure und unterscheidet sich hiernach hinreichend vom Bernstein, besteht aber wie dieser der Hauptsache nach aus zwei Harzen. Bucholz fand einen Retinit von Halle aus 91 Th. in Alkohol löslichem und 9 Th. darin unlöslichem Harz zusammengesetzt. Das in Alkohol leicht lösliche Harz giebt eine rothgelbe Lösung, löst sich wenig in

reinem, leicht in unrectificirtem Aether, gar nicht in Steinöl und Terpentinöl und nur schwierig und mit Hilfe der Wärme in fetten Oelen und verbindet sich leicht mit den Alkalien; die Verbindungen sind nur in reinem, aber nicht in alkalischem Wasser löslich. Der in Alkohol unlösliche Theil des Retinit löst sich nicht in Wasser, nur wenig in reinem kochendem Aether (aus welchem er sich beim Erkalten wieder ausscheidet), schwierig in kochenden Oelen und ägendem Kali, schmilzt nur schwierig beim Erhitzen und zerfällt sich hierbei unter Verbreitung eines angenehmen Geruches. — Hatchet fand einen anderen Retinit von Bovey in England aus 55 Theilen in Alkohol löslichem und 42 Theilen unlöslichem Harz bestehend, welches letztere er Bitumen nennt. Johnston fand beim Verbrennen des Bitumens 13 Theile weiße aus Thonerde und etwas Kiesel Erde bestehende Asche und das in Alkohol lösliche Harz, welches hellbraun ist, bei $+ 137^{\circ}$ schmilzt, in höherer Temperatur zerfällt, in Aether leicht löslich ist und mit Silberoxyd und Bleioryd Verbindungen eingeht, nach der Formel $C_{21} H_7 O_3$ zusammengesetzt. — Am Cap Sable in Nordamerika findet sich ein anderer Retinit, der nach Troost aus 55,5 Th. in Alkohol löslichem und 42,5 Theilen unlöslichem Harz besteht und 1,5 Th. aus Thonerde und Eisenoxyd bestehende Asche giebt. Bei der Durchgrabung eines hohen Hügels bei Highgate-Hill fand sich ein von dem Retinit in dem chemischen Verhalten abweichendes fossiles Harz, welches nach Thomson gelbbraun, durchsichtig, harzglänzend, von 1,046 spec. Gewicht, härter als Colophon und weicher als Copal ist, ohne Zerlegung schmilzt, dabei einen nicht unangenehmen Geruch verbreitet, ohne Rückstand mit Flamme verbrennt, von Alkohol und Aether nur wenig gelöst, aber durch letzteren undurchsichtig, weiß und leicht zerdrückbar wird, in Essigsäure und Alkalien unlöslich ist und von Schwefelsäure verkohlt und von Salpetersäure zerfällt wird. —

Auch der von Schrötter beschriebene Retinit, welcher bei Malchow in Mähren vorkommt, weicht in seinem chemischen Verhalten von den beschriebenen ab. Er bildet erbsen- bis kopsgroße Stücke von gelber gestreifter Farbe, ist undurchsichtig, spröde und von 1,5 bis 2,0 spec. Gewicht, wird bei $+ 140^{\circ}$ durchscheinend und elastisch, schmilzt bei 250° vollständig, brennt mit Flamme, giebt bei der trocknen Destillation außer Kohlenwasserstoff und Theer auch Ameisensäure, gibt an Alkohol 1,5 % und Aether 7,5 % ab, wird durch Schwefelalkohol durchscheinend, ohne sich sonderlich zu lösen, wird aber von kalter Schwefelsäure vollständig gelöst und ist der Formel $C_{12} H_9 O$ entsprechend zusammengesetzt.

Von mehr talgartiger Natur sind folgende fossile Körper: 1. Hatchetin, von welchem mehrere Varietäten bekannt sind: a) der von Merthyr-Lydwil in England, wo er kleine, von Kalkspath umgebene Gänge in dem zur Steinkohlenformation gehörigen Eisenerz ausfüllt, ist nach Conybeare hellgelb und grünlich, in dünnen Lagen durchsichtig und bei $+ 76,6^{\circ}$ schmelzbar, geht bei der Destillation mit bituminösem Geruch über und löst sich in Aether, bei dessen Verdunsten weiche, geruchlose Tropfen hinterbleiben; b) der von Loch-Fyne in Schottland, wo er sich in einem Torfsumpf auf dem Wasser schwimmend fand, ist nach Conybeare farblos, voll von Luftblasen, deshalb nur von 0,6078, ungeschmolzen aber von 0,983 spec. Gewicht, bei $+ 47^{\circ}$ schmelzbar und bei $+ 143^{\circ}$ destillirbar; c) der von Glas-morganshire ist nach Johnston von 0,916 spec. Gewicht und bei $+ 64^{\circ} C.$ schmelzbar, wird durch langes Liegen an der Luft schwarz, löst sich am leichtesten in kochendem Aether

und bildet damit beim Erkalten ein krystallinisches Gerinnsel, wird durch Schwefelsäure verkohlt, aber nicht von Salpetersäure verändert, und besteht aus 85,91 Th. Kohlenstoff und 14,62 Th. Wasserstoff, wäre also ein C_2H ; d) der von St. Gallen, welcher von Könlein entdeckt und von Stromeyer untersucht, von letzterem auch Schererit benannt wurde. Er findet sich in den Braunkohlenlagern vor Uznach theils in einzelnen Gruppen, theils als Ueberzug einzelner Holzstücke, welche auch inwendig davon durchdrungen sind, und wird durch Behandlung mit kochendem Alkohol ausgezogen. Der Schererit ist farblos, durchscheinend, perlmutterglänzend, ohne Geruch und Geschmack, etwas schwerer als Wasser und leicht zerdrückbar, fühlt sich fettig an, schmilzt bei $+45^\circ$, wird dabei durchsichtig und bleibt oft noch lange nach dem Erkalten flüssig, bis er zuletzt von selbst oder bei der Berührung mit einem fremden Körper augenblicklich zu einer krystallinischen, aus vierseitigen Nadeln verwebten Masse erstarrt. Bei $+200^\circ$ geht er unverändert über und das Destillat scheidet sich in einen festen und flüssigen, aber gleich zusammengesetzten Körper; an offener Luft erhitzt, verbrennt er mit leuchtender ruhender Flamme unter Verbreitung eines nicht unangenehmen Geruches und gibt keinen Rückstand. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt beim Verdunsten oder Erkalten dieser Lösungen und läßt sich mit ätherischen und fetten Oelen zusammenschmelzen. Der Schererit wird in Chlorgas unter Absorption desselben zuerst flüssig und bildet dann eine körnig krystallinische Verbindung, die von Chlor nicht weiter verändert wird, einen angenehmen Geruch besitzt, nicht schmelzbar, aber neutral und unter Abscheidung von wenig Salzsäure und Kohle unverändert destillirbar ist und sich leicht in Alkohol löst. Salpetersäure wirkt nur im concentrirten und heißen Zustand auf den Schererit, Schwefelsäure löst ihn aber auf und bildet damit eine Verbindung, die mit Baryt ein in Wasser lösliches Salz gibt; Salzsäure und Essigsäure, so wie auch die ägenden Alkalien wirken nicht auf den Schererit. Macaire-Princep will ihn aus 73 Th. Kohlenstoff und 24 Th. Wasserstoff zusammengesetzt gefunden haben, was der empirischen Formel C_2H_2 entspricht, aber neuerdings fand ihn Kraus aus 92,45 Th. Kohlenstoff und 7,42 Th. Wasserstoff bestehend, wonach er ein C_2H wäre.

2) Naphthein findet sich zwischen Krystallen von kohlensaurem Kalk, die sich in dem Uebergangskalk der Gegend von Beau lieu im Dep. Maine und Loire bilden, und ist von Zaubert und Desvaur beschrieben worden. Frisch zu Tage gebracht ist das Naphthein durchscheinend, gelbgrün und vom Geruch der Naphtha, an der Luft wird es aber rothgelb und unklar; es hat eine gelatinöse schmierige Consistenz, fühlt sich fettig an, ist leichter als Wasser, schmilzt bei 51°C , verursacht dann auf Papier einen Fettfleck, läßt sich auf glühenden Kohlen nicht entzünden, raucht aber dann und riecht nach Fett, und löst sich in kochendem absolutem Alkohol, in Aether und Terpenthinöl, aber nicht in kochender Kalilauge; es enthält wahrscheinlich eine Eisenorydulverbindung.

3) Idrialin wurde von Dumas in dem Quecksilberlebererz von Idria aufgefunden und daraus auf die Weise abgetrieben, daß man Erz entweder erhitzt, für sich oder in einem Strom von Kohlenensäuregas, wobei das Idrialin, jedoch leicht mit etwas Quecksilber, sublimirt, oder noch besser mit Terpenthinöl kocht in einem Apparat, in welchem die sich bildenden Dämpfe verdichten und wieder zurückfließen können (nach Schrötter soll man beim Kochen unter erhöhtem Druck eine größere Ausbeute

erhalten); das aus dem abgekühlten Oele abgetriebene Zbrialin wird gepreßt und durch Waschen mit Alkohol vom Terpenthinöl befreit. Es bildet farblose feine Krystalle, ist schwierig zu schmelzen und fängt schon bei dem Schmelzpunkt an zerlegt zu werden, weshalb auch seine Gewinnung durch Erhitzung des Erzes mit großem Verlust verbunden ist. Es löst sich nicht in Wasser, nur sehr wenig in Alkohol und Aether, am besten in kochendem Terpenthinöl, geht mit Chlor eine feste Verbindung ein, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön dunkelblauer Farbe und bildet damit eine Verbindung, die mit Kali ein in silberglänzenden Schuppen krystallisirendes Salz giebt, ist nach Dumas und Schrötter der Formel $C_3 H$ entsprechend zusammengesetzt und bildet nach Laurent mit Salpetersäure eine neue, nach der Formel $C_{15} H_4 NO_5$ zusammengesetzte Säure.

4) Elasticisches Erdharz ist bis jetzt nur an drei Orten, nämlich in der Grube Ddin in Derbyshire auf Bleiglanz führenden Gängen, ferner in einer Steinkohlengrube bei Montrelais auf Gängen des zur Kohlenformation gehörenden Sandsteins, und endlich in einer Steinkohlengrube bei South-Bury in Massachusetts aufgefunden worden. Es ist braun oder schwarzbraun, in dünnen Lagen durchscheinend, elastisch und weich, jedoch auch erhärtet und lederartig, wickelt wie Caoutchouc Bleisulfidstriche aus, beschmutzt aber das Papier, ist gewöhnlich leichter und nur bei Einschluß von fremden Mineralien schwerer als Wasser, schmilzt leicht, aber unter Veränderung, und entzündet sich bei stärkerer Erhitzung, wobei es mit leuchtender, rußender Flamme verbrennt und mehr oder weniger Asche hinterläßt. In kaltem Terpenthinöl und Steinöl schwillt das Erdharz auf; kochender Aether und Terpenthinöl entziehen ihm eine Art weichen Harzes, welches nach dem Verdampfen mit gelbbrauner Farbe und ohne alle Elasticität hinterbleibt, während der in diesen Flüssigkeiten unlösliche Theil eine grauliche, trockene, papierartige, schwierig verbrennbare Masse darstellt. Das Erdpech wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht verändert und nur durch langes Kochen mit Salpetersäure in die gewöhnlichen Produkte verwandelt. Nach Henry enthält das Erdharz zwischen 36 bis 40% Sauerstoff, Johnston konnte in drei verschiedenen Orten aber nur zwischen 85,4 bis 86,1 Kohlenstoff und 12,5 bis 13,3 Wasserstoff finden.

5) Ozokerit, fossiles Wachs, findet sich in derben Massen (von 80 bis 100 Pfund) von ziemlicher Mächtigkeit unter einem Lager von bituminösem Thonschiefer bei Slanit im Buchauer Kreise der Moldau und wurde zuerst von Glocker beschrieben, seine weiteren Eigenschaften aber und die Zusammensetzung von Magnus, Schrötter und Malaguti, sowie die eines bei Newkastle an der Tyne gefundenen von Johnston ermittelt. Der Ozokerit bildet gelbbraune Massen, die bei gewissen Richtungen in's Grüne schillern, ist an den dünnen Kanten durchscheinend, etwas härter als Wachs, aber wie dieses schon durch die Wärme der Hand knetbar und von 0,955 (Glocker) bis 0,946 (Malaguti) spec. Gewicht, schmilzt bei $+ 84^\circ$ und kocht bei $+ 300^\circ$, brennt mit einer leuchtenden, wenig rußenden Flamme, mit Hinterlassung von wenig Kohle, die jedoch völlig verbrannt werden kann, und riecht schwach nach Erdpech; er löst sich nicht in Wasser, unbedeutend in Alkohol und Aether, sehr leicht in ätherischen und fetten Oelen, verbindet sich nicht mit Alkalien und wird nicht von Chlornasser angegriffen, schmelzend aber durch Chlorgas so verändert, daß er nachher weicher und in Aether löslich ist;

Schwefelsäure greift ihn in der Kälte nicht an, beim Erhitzen schwärzt sie sich aber unter Entwicklung schwefeliger Säure und Wasser fällt dann daraus braune Flocken, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bei der Behandlung mit kochendem Aether an diesen eine Substanz abgiebt, welche sich beim Erkalten weiß, flockig und wachsähnlich abscheidet, bei $+ 72^{\circ}$ schmelzbar und wenig in Alkohol löslich ist und bei der trockenen Destillation außer 3,10 Th. Kohle noch 10,34 Th. Gas, 74,01 Th. ölige Substanzen und 12,55 Th. einer krystallinischen Masse giebt, welche bei der Behandlung des Destillates mit Aether und Abpressen der Flüssigkeit als perlmutterglänzender, fettiger, bei $+ 75$ bis 77° C. schmelzender und bei $+ 300^{\circ}$ siedender Rückstand bleibt, aber bei jeder neuen Destillation immer wieder etwas Del giebt, bis es nach mehrmaliger Rectification fast unzersezt destillirbar ist, wo es dann bei $+ 56^{\circ}$ schmilzt, in heißem Aether und in kochendem absolutem Alkohol löslich ist und nach Malaguti aus 85,96 Th. Kohlenstoff und 14,04 Th. Wasserstoff besteht, also ein C H ist. Die ätherische Lösung des Destillates giebt beim Verdunsten ein rothbraunes Del, welches bei auffallendem Licht grün erscheint, bei 0° etwas Paraffin absetzt, durch Schwefelsäure entfärbt wird und bei der Destillation zuerst ein blaßgelbes, durchsichtiges Del und zuletzt Paraffin giebt. — Von Salpetersäure wird der Ozokerit wenig angegriffen; beim Kochen damit entwickelt sich zwar Stickstoffoxydgas, aber der ungelöste Theil ist unverändert. Der Ozokerit besteht aus 85,8 bis 86,2 Th. Kohlenstoff und 13,15 bis 14,16 Th. Wasserstoff, ist aber ein Gemische mehrerer gleichartig zusammengesetzter Körper, denn er giebt nach Malaguti bei der Behandlung mit kochendem Alkohol von 0,813 spec. Gewicht unter Rücklassung einer braunen, bei $+ 90^{\circ}$ C. schmelzenden Masse von 0,957 spec. Gewicht an den Alkohol eine farblose oder blaßgelbe Substanz ab, die bei der ersten Auskochung von 0,845 spec. Gewicht war und bei $+ 75^{\circ}$ schmolz, bei der zweiten Auskochung aber von 0,882 spec. Gewicht war, und bei $+ 78^{\circ}$ schmolz. — Der Ozokerit wird von den Bewohnern der Moldau zu Lichtern gebraucht, die sehr gut brennen und beim Anblasen angenehm riechen.

6) Fichtelit ist zuerst von B. Trommsdorff beschrieben; er findet sich in einem fast größtentheils aus verfaultem Holz, Haseln, Birken, Erlen, Fichten und Föhren bestehenden Torflager bei Redwitz am Fichtelgebirge in den Spalten des Holzes als eine gelbliche, fettartige Substanz und wird durch heißen Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der geistigen Lösung krystallisirt der Fichtelit in weißen, der Borsäure ähnlichen und fettig anzufühlenden Blättern; er ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei $107,5^{\circ}$, ist nach dem Erstarren von 0,88 spec. Gewicht, destillirt unverändert über, läßt sich an der Luft entzünden und brennt mit gelber, rußender Flamme, löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, aber in weniger als seinem gleichen Gewicht warmem Aether, leicht in fetten und flüchtigen Oelen, wird von Salpetersäure gar nicht und von Schwefelsäure nur wenig angegriffen und von Kali nicht gelöst, wirkt nicht auf Kalium und ist nach der Formel $\text{C}_2 \text{H}$ zusammengesetzt. — Bromeis beschreibt von demselben Fundort eine Varietät, welche bei 46° schmilzt, ebenfalls flüchtig, sehr leicht löslich in Aether und nach der Formel $\text{C}_{20} \text{H}_{15}$ zusammengesetzt ist. — Schrötter beschreibt noch eine dritte Zalgart von demselben Fundort; dieser Fichtelit ist weiß, schmilzt schon bei $+ 39^{\circ}$, zeigt aber dabei deutlich eingemengte, erst bei 100° schmelzende Krystalle. Durch Behandlung desselben Torfes mit Aether und

Verdunstung des Auszuges erhielt der letztere Chemiker weiße Nadeln und einen ölartigen Körper; das Del färbte sich allmählig dunkler und schied ein dickes Harz aus, worauf sich die hiervon getrennte gelbe Flüssigkeit nicht weiter veränderte; sie roch benzoëähnlich, war schwer in Alkohol, leicht in Aether und in Schwefelsäure löslich und nach der Formel $C_4 H_3$ zusammengesetzt. Die weißen Nadeln wurden bei 137° flüchtig, doch zeigten sich noch einzelne erst bei 160° verschwindende Körner und waren nach der Formel $C_{23} H_{19} O_2$ zusammengesetzt.

In den Ueberresten eines früher vorhandenen Tannenwaldes in den dänischen Torfmooren hat Forchhammer vier verschiedene Körper aufgefunden, von denen zwei krystallisirt in den Inter-cellulargängen der Stämme, in den Zwischenräumen von Rinde und Holz und in den Rissen des Holzes vorkommen, die beiden anderen aber die ganze Holzmasse durchdringen. — Die beiden krystallisirten Körper sind Teforetin und Phylloretin benannt worden und werden durch Krystallisation aus Alkohol getrennt, wo das Teforetin zuerst, das Phylloretin zuletzt krystallisirt. Das Teforetin bildet farblose Prismen, ist von 1,008 spec. Gewicht, schmilzt bei $+ 45^\circ$, destillirt bei dem Siedepunkt des Quecksilbers unverändert über, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol, leicht in Aether, wird durch Chlor unter Abcheidung von Salzsäure und Substitution von Chlor verändert, durch Salpetersäure in Dralsäure und eine braune, harzartige Materie verwandelt und besteht aus 87,17 Th. Kohlenstoff und 12,84 Th. Wasserstoff, woraus sich die empirische Formel $C_8 H_9$ berechnen läßt. Das Phylloretin krystallisirt in farblosen, glimmerartigen Blättern, schmilzt bei $87,5^\circ$, kocht beim Siedepunkt des Quecksilbers, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und besteht aus 90,18 Th. Kohlenstoff und 9,24 Th. Wasserstoff, woraus die Formel $C_5 H_3$ berechnet worden ist. — Die beiden anderen Körper, das Xyloretin und Voloretin sind sauerstoffhaltig und werden durch kochenden Alkohol aus dem Holze gezogen. Das Xyloretin wird durch Verdampfen des abgekühlten und filtrirten Auszuges und Behandeln des Rückstandes mit Aether krystallisirt erhalten, schmilzt bei 165° , ist ohne Zersetzung nicht flüchtig, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und ist nach der Mittelberechnung von 5 Analysen nach der Formel $C_{40} H_{33} O_4$ zusammengesetzt. Das Voloretin, welches sich beim Erkalten des geistigen Auszuges als ein graubraunes Pulver abscheidet, schmilzt im gereinigten Zustand zwischen 75 bis 76° und wird in größerer Menge aus einer grauen erdigen Substanz erhalten, welche sich in den hohlen fossilen Tannensstämmen vorfindet und ist auch in einer Torfart von Jütland, Lyseklyre benannt, sowie auch in den frischen und abgefallenen Nadeln der Nadelbölzer enthalten; Forchhammer erhielt bei der Analyse verschiedene Resultate, so daß er die Formel für das Voloretin zu $C_{40} H_{32} + 3 HO$, $+ 5 HO$ und $+ 6 HO$ berechnen konnte.

In den niederländischen Torfarten hat Mulder vier bis sechs Harze aufgefunden und ihre Zusammensetzung ermittelt. Der friesländische Torf enthält vier Harze, welche den Formeln $9 O + C_{50} H_{40}$, $+ C_{77} H_{67}$, $+ C_{104} H_{94}$ und $C_{131} H_{21}$ entsprechend zusammengesetzt sind, und der leichte friesische Torf aus höheren Gegenden zwei Harze, deren Zusammensetzung sich durch $C_{35} H_{28} O_3$ und $C_{90} H_{84} O_6$ ausdrücken läßt.

In den Steinkohlenlagern von Leeds und Newcastlle findet sich eine eigenthümliche Substanz, welche Middletonit benannt wird; dieser bildet kleine, runde, leicht zerreibliche, durchscheinende, röthlich braune Massen von 1,6 spec. Gewicht, wird an der Luft schwarz, schmilzt und zerfällt

sich noch nicht bei 220°, wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure verändert, und besteht nach Johnston aus 86,4 Th. Kohlenstoff, 8,0 Th. Wasserstoff und 5,6 Th. Sauerstoff, woraus sich, wenn die Analyse fehlerfrei ist, die Formel $C_{20}H_{11}O$ oder $10C_2H + HO$ berechnen läßt.

Petroleum, s. Bd. 1. S. 804.

Aus dem Petroleum des Handels erhielt Unverdorben durch fractionirte Destillation ein farbloses, bei 95° C. siedendes, und ein diesem ähnliches, aber erst bei 112° siedendes und ein schwach riechendes, gelbliches, bei 313° siedendes Del und einen Rückstand, der an Alkohol etwas Bergtalg, und nachher an Aether einen pulverförmigen Körper und ein Kalisalz abgab, dessen Säure mit den Fettsäuren ähnlich zu sein scheint; der in Alkohol und Aether unlösliche Theil bestand aus einem auch in Kali unlöslichen bituminösen Harz.

Der bituminöse Kalk von Travers in Neuschatel giebt bei der Erhitzung in verschlossenen Gefäßen ein dickes, zähes, sehr unangenehm riechendes Destillat, welches bei der nachmaligen Rectification ein übel riechendes Petroleum giebt; Saussure reinigte dasselbe von den fremden Bestandtheilen und fand es nachher mit dem gewöhnlichen identisch, was auch mit dem destillirten Petroleum von Sabian und aus dem Departement l'Ain in Frankreich und der Naphtha von Amiano der Fall ist.

Das in der Nachbarschaft von Tegernsee in Baiern vorkommende Petroleum ist von v. Kobell untersucht worden. Es hat eine dunkelbraune, in's Grüne spielende Farbe, ist unter 20° schwerflüssig, fast steif, von 0,835 spec. Gewicht und starkem durchdringendem Geruch, aber von wenig Geschmack; bei fractionirter Destillation gab es ein bei 75 bis 79° C. siedendes Del von 0,778 spec. Gewicht und ein bei 6° C. zu einer krySTALLINISCHEN Masse erstarrendes Destillat, das nach dem Auspressen des Deles aus Paraffin bestand; das ausgepresste Del war gelblich gefärbt, von 0,812 spec. Gewicht, noch ranzig, löste sich nur in kochendem Alkohol und wurde durch ein Gemische von Schwefelsäure und Salpeter zerlegt und in Quellsäure verwandelt. Die dritte Fraction der Destillation bestand aus einer gesättigten Auflösung von Paraffin in einem flüchtigen Dele und wurde schon bei + 13° C. fest.

Die Untersuchung des Petroleums von Rangoon ist von Gregory angestellt worden und hat fast dieselben Resultate gegeben; es ist butterartig, bräunlich mit einem Stich in's Grünliche, erst bei + 46° völlig flüssig, von 0,880 spec. Gewicht und nicht unangenehmem Geruch; das flüchtigste Del desselben war farblos, leichtflüssig, von 0,744 spec. Gewicht und kochte bei 82°.

Durch Destillation der Steinkohlen (von Drlawann bei Brünn) mit Wasser erhält Reichenbach ein öliges Destillat, dessen Eigenschaften ganz mit dem rectificirten Petroleum von Amiano übereinstimmend waren. Dieses und die von Kobell und Gregory nachgewiesene Gegenwart des Paraffins (eines bei der trockenen Destillation organischer Substanzen sich bildenden Produktes, worüber weiter unten) machen es sehr wahrscheinlich, daß das Petroleum das Produkt des Steinkohlenbildungsprocesses sei und daß es an solchen Stellen durch unterirdische Wärme der durch vulkanische Ursache erhitzten Lager in die darüber liegenden kälteren Erdschichten hinaufgetrieben wird.

Die Eigenschaften des Petroleums sind am genauesten von Saussure studirt worden. Durch wiederholte Destillation ohne Wasser, wobei immer nur die zuerst übergegangenen Theile aufgesammelt wurden, erhielt

er ein Destillat, welches farblos, dünnflüssig wie Alkohol und von 0,753 spec. Gewicht war, anfangs bei 70°, später bei 89° C. kochte, von schwachem Geruch und ohne Geschmack war, sich leicht entzündete und mit leuchtender, stark ruhender Flamme verbrannte. Dieses reine Petroleum wird weder von der Luft noch vom Licht verändert, brennt in Dampf- form mit atmosphärischer Luft vermengt wie ölbildendes Gas, läßt sich aber nicht durch den elektrischen Funken entzünden, außer bei Gegenwart von Wasserstoffgas oder einer größeren Menge von atmosphärischer Luft, wo aber dann diese Mischung die stärksten Eudiometer zerschmettert. Beim Leiten des Petroleumdampfes durch eine glühende Porcellanröhre setzt sich metallglänzende Kohle ab und man erhält neben Kohlenwasserstoff im Minimum ein brennliches Del, gemengt mit Kohle und einer festen, flüchtigen Substanz, die sich schon bei + 35° daraus in farblosen, durchsichtigen, rhomboidalen Tafeln sublimiren läßt. In Wasser ist das Petroleum unlöslich, theilt ihm aber den Geruch mit. Absoluter Alkohol läßt sich in allen Verhältnissen damit mischen, während Alkohol von 0,82 nur $\frac{1}{5}$ und von 0,835 spec. Gewicht sogar nur 0,14 seines Gewichtes löst; ätherische und fette Oele und Aether lassen sich in allen Verhältnissen damit mischen. Das Petroleum löst im Kochen ohngefähr $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes Schwefel und $\frac{1}{16}$ Phosphor auf, welche sich beim Erkalten größtentheils wieder ausscheiden; auch Jod wird bis $\frac{1}{8}$ aufgelöst. Chlorgas hindurch geleitet, zersetzt das Petroleum unter Bildung von Salzsäure, die theils entweicht, theils die Flüssigkeit rauchend macht, welche nach dem Waschen mit Wasser ein im Aeußeren dem ursprünglichen Petroleum zwar ähnliches Del giebt, das aber von 0,884 spec. Gewicht, etwas weniger brennbar und in wasserfreiem Alkohol löslicher ist und durch die Einwirkung von Säuren leichter verändert wird. Von Chlorwasserstoffgas absorhirt das Petroleum sein $2\frac{1}{2}$ faches Volumen, ohne sich zu verändern; rauchende Schwefelsäure wirkt in der Kälte gar nicht und in der Wärme nur wenig darauf, und rauchende farblose Salpetersäure wird erst in der Wärme davon gelb, scheint aber auf das Petroleum nicht verändernd zu wirken. Alkalis vereinigen sich nicht mit dem Petroleum, jedoch nimmt es sein $2\frac{1}{2}$ faches Volumen Ammoniakgas auf. Gegen die leicht oxydirbaren Metalle verhält sich das Petroleum indifferent, weshalb es zur Aufbewahrung der Alkalimetalle benutzt wird, um diese gegen den Zutritt des Sauerstoffes zu schützen. Zucker, Gummi und Stärke, auch Bernstein, sind gar nicht, Gummilack, Caoutchouc und Copal sehr wenig, verschiedene Harze aber in Petroleum leicht löslich; Wachs zerfällt in der Kälte darin, löst sich aber wenig auf, in der Wärme vermischen sie sich jedoch in allen Verhältnissen.

Die Zusammensetzung des Petroleum's ist von mehreren Chemikern ermittelt worden; es besteht nach

Sausfure		Blanchet u. Sell		Dumas	Heß
flüchtigeres v. 0,753 sp. G.	weniger flüchtig v. 0,836 sp. G.	Siedp. = 94° Sp. G. = 0,794	Siedp. = 215° Sp. G. = 0,819	unben. Siedp. u. sp. Gew.	von verschied. Siedp. u. sp. Gew.
84,65	88,02	85,40	87,7	86,40	85,96 Kohlenst.
13,31	11,98	14,23	13,0	12,70	14,04 Wasserst.

Nach Sausfure's und Dumas' Analysen wäre die Formel $C_6 H_5$ oder richtiger $C_3 H_{2,5}$, da hiemit das spec. Gewicht des Dampfes (= 2,8724) stimmt, nach Heß und Blanchet und Sell (für das leichtere Del) = CH , nach den letzteren Chemikern für das schwerere Del etwa $C_9 H_8$.

Dritter Anhang.

Den organischen Säuren sich anschließende Säuren aus dem Mineralreich sind folgende:

Honigsteinsäure wurde von Klaproth in dem bis jetzt nur in den Braunkohlen zu Artern in Thüringen vorkommenden Honigstein entdeckt und ist nach Wöhler am besten auf die Weise abzuscheiden, daß man das fein gepulverte Mineral mit kohlensaurem Ammoniak kocht, die sich abscheidende Thonerde abfiltrirt und die Flüssigkeit krystallisiren läßt, die reinen Krystalle von honigsteinsaurem Ammoniak in Wasser löst und mit Bleizuckerlösung fällt, das ausgewaschene honigsteinsaure Bleioryd aber in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, die Flüssigkeit abfiltrirt, zur Syrupconsistenz verdampft und dann freiwillig weiter verdunsten läßt, wobei die Honigsteinsäure zu einer aus feinen Krystallnadeln verwebten Masse eintrocknet; sie hat einen scharf sauren Geschmack, ist luftbeständig, bleibt beim Kochpunkt der Schwefelsäure noch unzerlegt, giebt bei der trocknen Destillation ohne Rücklassung von Kohle und ohne Auftreten irgend eines brenzlichen Geruches ein krystallisirtes, schmelzbares, saures Sublimat, löst sich leicht in Wasser und kaltem Alkohol, auch in warmer Schwefelsäure, welche sich ohne Zersetzung der Honigsteinsäure wieder abdampfen läßt, und wird selbst von der concentrirtesten und kochenden Salpetersäure nicht aufgelöst oder verändert. Liebig und Wöhler nahmen die Zusammensetzung nach der Analyse des bei $+ 180^{\circ}$ getrockneten Silberfalzes zu $C_4 O_3$ an; spätere Untersuchungen von Liebig und Pelouze ergeben aber, daß die bei 100° getrockneten honigsteinsauren Salze 1 Aequiv. Wasser zurückhalten, beim weiteren Erhitzen aber, mit Ausnahme des Silberfalzes, welches erst bei 180° noch 1 Aequiv. Wasser abgiebt, zerlegt werden, wonach die Zusammensetzung der Honigsteinsäure durch $C_4 H O_4$ ausgedrückt werden müsse und sie entweder als $C_4 O_3 + HO$ oder als die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radikals, nämlich als $C_4 O_4 + H$ betrachtet werden könne. Die untersuchten Salze sind: neutrales honigsteinsaures Kali bildet unregelmäßige strahlige Krystalle; saures honigsteinsaures Kali, früher von Bauquelin als Honigsteinsäure beschrieben, krystallisirt in sechsseitigen unsymmetrischen Prismen mit schiefeingesetzter Endfläche, schmeckt und reagirt sauer, löst sich schwer in Wasser und giebt beim Erhitzen anfangs Krystallwasser; honigsteinsaures Natron bildet feine seidenglänzende Nadeln; honigsteinsaures Ammoniak bildet bedeutend große, durchsichtige, glänzende Krystalle in zwei verschiedenen Formen, welche beide gerade geschobene Prismen sind; honigsteinsaurer Baryt ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in überschüssiger Säure und krystallisirt dann; honigsteinsaurer Kalk fällt in großen weißen Flocken nieder, die nach dem Trocknen weiche, leichte, aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehende Massen bilden; honigsteinsäure Thonerde ist der natürliche Honigstein, welcher sich in durchsichtigen, gelben oder rothgelben Quadratoctaëdern mit theils glatten und glänzenden, theils rauhen Flächen vorfindet, von 1,58 bis 1,66 spec. Gewicht ist, beim Reiben negativ elektrisch und beim Brennen weiß wird, nach Wöhler aus 14,5 Thonerde, 41,4 Honigsteinsäure und 44,1 Krystallwasser besteht (außerdem noch eine Spur Harz enthält, welches seine Farbe und auch seinen aromatischen Geruch bedingt), beim Kochen mit Wasser an dieses ein saures Salz abgiebt, in Säuren unter Bildung des sauren Salzes löslich ist und sich auch in Alkalien vollständig und in kohlensauren Alkalien unter Rücklassung

der Thonerde auflöst; honigsteinsaures Eisenoryd ist ein isabellgelbes, nicht in Wasser, aber in Säuren lösliches Pulver; honigsteinsaures Bleioryd bildet beim Entstehen einen weißen voluminösen Niederschlag, der bald zu einem schwerförmigen Pulver zusammensinkt, aus dem Wasser ein saures Salz auszieht; honigsteinsaures Kupferoryd bildet anfangs einen sehr voluminösen, hellblauen Niederschlag, der auf dem Filter immer dunkler und dichter wird, bis er zuletzt ein schön hellblaues, aus feinen Krystallen bestehendes Pulver darstellt; honigsteinsaures Silberoryd bildet ein weißes, am Licht nicht schwarz werdendes Pulver, verliert bei 180° 1 Aequiv. Wasser unter Dunkelfärbung und verpufft beim stärkerem Erhitzen unter Reduktion des Silbers schwach mit Zischen; honigsteinsaures Silberoryd-Kali bildet gerade, sechsseitige Prismen mit gerade angelegter Endfläche, ist durchsichtig, stark glänzend und wird beim Erhitzen zerlegt, indem es erst undurchsichtig wird, und dann sich plötzlich unter einer Art von Verpuffung zu einer langen, sehr gewundenen Gestalt aufbläht, die aus metallischem Silber und kohlensaurem Kali besteht; honigsteinsaures Aethyloryd ist nach Berzelius wahrscheinlich diejenige Substanz, die sich beim Kochen der Honigsteinsäure mit absolutem Alkohol bildet, indem beim Verdampfen ein dunkelbrauner Syrup hinterbleibt, der zu einer amorphen, festen, durchsichtigen Masse eintrocknet, welche beim Uebergießen mit Wasser erst nach längerer Zeit weiß und undurchsichtig wird, und ein weißes, geschmackloses Pulver (die Aetherverbindung?) hinterläßt, das leicht schmilzt, beim Erkalten krystallinisch wird, wie ein Harz verbrennt, bei der trocknen Destillation ohne Sublimat verfohlt, in Alkohol löslich ist und mit Ammoniak eine krystallinische, sauer reagirende und bitter schmeckende Verbindung bildet.

Mudesige Säure wurde von Johnston in einer eigenthümlichen Substanz entdeckt, welche derselbe und Pigot als Incrustation an den Wänden gewisser Höhlen in den Granitklippen der östlichen und westlichen Küsten von Kornwall auffand und die eine Verbindung der mudesigen Säure mit Thonerde ist; diese Verbindung, Pigotit benannt, ist in Masse braun, als Pulver gelb, giebt beim Erhitzen viel Wasser, schwärzt sich dabei, bildet empyreumatische Produkte und hinterläßt eine schwarze, zuweilen wie Graphit glänzende Masse, verbrennt an der Luft nur langsam und löst sich nicht in Wasser und Weingeist. Die abgeschiedene mudesige Säure ist dunkelbraun, in Wasser und Weingeist löslich und nach der Formel $C_{12} H_5 O_8$ zusammengesetzt; wird sie oder irgend eines ihrer Salze mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich eine neue Säure, die Mudessinsäure, welche braungelb und leicht zerfließlich ist, sich leicht mit Thonerde und Quecksilberorydul verbindet und nach der Formel $C_{12} H_5 O_{10}$ zusammengesetzt ist. — Beide Säuren oder ihre Verbindungen mit Thonerde werden bei Gegenwart von Wasser durch Chlor unter Bildung von Salzsäure gänzlich entfärbt; wird aber die weiße gallertartige aus der mudesigen oder Mudessinsäure durch Chlor gebildete Substanz ausgewaschen und getrocknet, so enthält sie kein Chlor, sondern hat die Zusammensetzung der Mudessinsäure. Beide Säuren zeichnen sich dadurch aus, daß sie Thonerde und Quecksilberorydul fällen, unterscheiden sich aber darin, daß die mudesige Säure braune, die Mudessinsäure gelbe Niederschläge mit den Metallsalzen giebt, und daß erstere an der Luft unveränderlich, letztere aber zerfließlich ist; beide geben mit Ammoniak zerfließliche Salze und scheinen durch anhaltende Einwirkung von Schwefelwasserstoff,

so wie der concentrirten Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure zerlegt zu werden.

Quellsäure und Quellsägsäure, Acidum cronicum und apocrenicum.

Diese beiden Säuren wurden von Berzelius zuerst in dem Wasser der Vorlaquelle aufgefunden und nachher in vielen anderen Quellen und in den Absätzen derselben (oft an Eisenoxyd gebunden), sowie auch an Raseneisenerz nachgewiesen. Sie finden sich wahrscheinlich in den meisten Mineralquellen und machen dann den Hauptbestandtheil des sog. Extraktivstoffes der Mineralwässer aus, sind wohl als die Produkte der Zerstörung organischer Stoffe zu betrachten und lassen sich durch Einwirkung von Alkalien auf den sog. künstlichen Gerbstoff erzeugen. Diese Säuren sind für den Pharmaceuten besonders in der Beziehung von Interesse, weil sie einen lange übersehenen Bestandtheil der Mineralwässer ausmachen und wohl auch zu der Wirkung derselben beitragen.

Die Quellsäure erhält man nach Berzelius am besten aus dem ockerigen Absatz eisenhaltiger Quellen oder aus Sumpferzen und Raseneisenstein auf die Weise, daß man diese mit verdünnter Aetzkalilauge so lange kocht, bis sich das Eisenoxyd in Hydratfloeken verwandelt hat und die tiefbraune Auflösung leicht filtriren läßt, das Filtrat dann mit Essigsäure schwach übersättigt und hierauf so lange mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, als noch ein brauner Niederschlag, welcher quellsägsaures Kupferoxyd ist, entsteht (ist der Niederschlag hingegen weiß, so muß noch Essigsäure zugesetzt werden); die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man nun mit kohlensaurem Ammoniak und setzt nun wieder so lange essigsaures Kupferoxyd zu, als ein grünlich-weißer Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd entsteht, der gut ausgewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird; die von dem gebildeten Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Quellsäure, gewöhnlich mit etwas quellsaurem Kalk, gelöst; sie wird im luftleeren Raum (bei Luftzutritt entsteht Quellsägsäure) verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, die geistige Lösung wiederum im luftleeren Raum verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und zu der Lösung so lange essigsaures Bleioxyd gesetzt, als noch ein bräunlicher Niederschlag entsteht, dann filtrirt und hierauf das Filtrat mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, der entstandene weißlich-gelbe und gehörig ausgewaschene Niederschlag aber in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet. — Die so erhaltene Quellsäure bildet eine gelbe, durchsichtige, nicht krystallinische, vielfach zersprungene Masse, ist geruchlos und hat einen anfangs stechenden und sauren, dann abstringirenden Geschmack, röthet stark Lackmus und löst sich in jedem Verhältniß in Wasser und Alkohol; die wässerige Lösung hat einen reinen abstringirenden, nicht sauren Geschmack und wird an der Luft durch Bildung von Quellsägsäure braun. Die Quellsäure wird durch Salpetersäure nicht verändert, giebt bei der trocknen Destillation eine saure Flüssigkeit und ein bräunlich gelbes Del, aus welchem durch Kali Ammoniak entwickelt wird, und besteht nach Hermann aus 40,24 Th. Kohlenstoff, 7,69 Th. Wasserstoff, 7,50 Th. Stickstoff und 44,57 Th. Sauerstoff, woraus er und in Folge ihrer Sättigungscapacität die Formel $C_{14}H_{16}NO_{12}$ berechnet hat. — Die quellsauren Salze sind sämmtlich unkrystallisirbar und extraktähnlich, lösen sich meist im Wasser, nicht in Alkohol, und gehen an der Luft in quellsägsaure Salze über;

das quellsaure Bleiorxyd ist gelblich, das quellsaure Kupferoxyd weiß-grünlich, das quellsaure Eisenoxyd weißlich-grauroth, das quellsaure Silberoxyd wird bald purpurroth und ist in Ammoniak löslich; sämmtliche angeführte Salze sind in Wasser nicht, aber meist im Ueberschuß der Säure oder in anderen Säuren löslich; das quellsaure Eisenoxydul ist in Wasser löslich. Die Duellsäure kann sich auch mit der Kieselerde verbinden, da diese bei der Fällung aus Mineralwässern, welche Duellsäure enthalten, dieselbe mit niederreißt und aus dem Niederschlag selbst durch Alkali nicht gänzlich ausgezogen werden kann und die Ursache ist, daß eine derartige Kieselerde beim Glühen schwarz wird und einen brünstig animalischen Geruch verbreitet.

Die Duellsäure bildet sich, wie oben erwähnt, aus der Duellsäure durch den Einfluß der Luft, aber auch durch die Einwirkung überschüssiger Alkalien; sie ist ein steter Begleiter der Duellsäure und wird aus dem quellsauren Kupferoxyd (vergl. oben) auf die Weise gewonnen, daß man den wohlausgewaschenen braunen Niederschlag mit Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Hierbei bleibt aber sowohl Schwefelkupfer in der Flüssigkeit gelöst, als auch Duellsäure dem abfiltrirten Schwefelkupfer beigemischt; man muß deßhalb die Flüssigkeit abdampfen und den Rückstand in Alkohol aufnehmen, das Schwefelkupfer aber mit essigsaurem Kali auswachen und nach dem Verdampfen des Filtrates den Rückstand ebenfalls mit Alkohol von 0,86 spec. Gewicht aufnehmen, welcher quellsaures Kali ungelöst läßt, das dann durch Säure zerlegt wird. — Die Duellsäure bildet eine braune extraktähnliche Masse, hat einen reinen zusammenziehenden Geschmack, löst sich schwer in reinem, aber leicht in Duellsäure-haltigem Wasser und in einer Lösung von essigsaurem Kali, wird aus der wässerigen Lösung durch Salmiak in schwarzbraunen, nur in vielem Wasser verschwindenden Flocken niederschlagen und ihre Lösung wirkt nicht auf Leim. Die Duellsäure besteht nach Hermann aus 62,57 Th. Kohlenstoff, 4,80 Th. Wasserstoff, 15,00 Th. Stickstoff und 17,63 Th. Sauerstoff, woraus er und in Folge der gefundenen Sättigungscapacität die Formel $C_{14} H_7 N_{1,5} O_3$ berechnet hat. Ihre Salze sind sämmtlich dunkelbraun, die der Alkalien leicht, die übrigen, mit Ausnahme des Eisenoxydulsalzes, schwer oder gar nicht in Wasser löslich.

Unter dem Namen Brunnen-säure, Acidum puteanicum, beschreibt Hänle eine der Duellsäure ähnliche Säure, die er aus dem ockerigen Abfaß eines Brunnens bei Lahn wie jene mit der Abänderung darstellte, daß er die mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Bleizucker fällte. Die Brunnen-säure ist braun, harzig, in dünnen Lagen durchscheinend und geruchlos, und unterscheidet sich von der Duellsäure durch die dunklere Färbung, Unlöslichkeit in absolutem Alkohol und die gelblich-weiße Farbe des Kupferoxydsalzes — von der Duellsäure aber durch scharfen Geschmack, Löslichkeit in Wasser und Nichtfällbarkeit ihrer wässerigen Lösung durch Salmiak.

Als Kanizsäure führt Buchner eine andere Duellsäure an, die er zuerst im Kanizer Brunnen bei Partenkirchen und später im Greifenberger Wasser an Natron gebunden aufgefunden haben will. Nur ihr Natronsalz ist beschrieben, welches gelb, extraktähnlich und in Weingeist löslich ist und von Silberlösung wie quellsaures Natron, aber auch von Salzsäure und Essigsäure gefällt wird, also eine in Wasser unlösliche Säure enthält, die jedoch schwächer wie die Essigsäure ist, da diese durch Duellsäure aus ihren Verbindungen abgeschieden wird.

Humus säure, Acidum humicum.

Bei der Verwesung organischer Substanzen an der Luft, also bei der Bildung des Moders, der Dammerde, Torf, Braunkohlen u. s. w., bei lang andauernder Einwirkung von Schwefelsäure oder Alkalien auf Holz, der verdünnten Säuren und Alkalien auf Zucker, bei der unvollkommenen Zerstörung der Vegetabilien durch Hitze und in vielen anderen Fällen bildet sich eine eigenthümliche Substanz, die man früher für identisch mit den von den Ulmen ausgeschwitzten (wahrscheinlich durch den Einfluß der Luft veränderten) Stoff hielt und deshalb Ulmin nannte. Da sie nun auch den Bestandtheil der Dammerde oder Ackererde ausmacht, so erhielt sie auch den Namen Humin oder Gein, diese Substanz scheint nach Berzelius in dem Zustand, wie sie in der Erde vorkommt, ein völlig neutraler Körper zu sein, geht aber durch Einwirkung von Alkalien in einen sauren Körper über, der die Namen Huminsäure, Ulminsäure, oder Geinsäure erhalten hat.

Man kann die Huminsäure aus der Dammerde, dem Torf oder der Braunkohle gewinnen, sie läßt sich aber leichter durch Erbigung von Sägespänen mit Kalihydrat, Ausziehen der Masse mit Wasser und Zersetzung des humusfauren Kali mit Schwefelsäure darstellen. Es sind aber sowohl die Eigenschaften der Huminsäure, wie die des Humins bis jetzt noch nicht mit großer Genauigkeit studirt worden. Die Huminsäure ist im wasserfreien Zustand ein schwarzbraunes, schuppiges, in Wasser fast unlösliches Pulver, im frisch gefällten Zustand aber in Wasser und Weingeist löslich und reagirt sauer. An der Luft erbigt verbrennt sie und bei der trockenen Destillation giebt sie Essigsäure, Kohlensäure, brenzliche Stoffe und einen kohligen Rückstand. Sie löst sich leicht in den ägenden und, unter Entwicklung der Kohlensäure, in den milden Alkalien zu dunkelbraunen fast undurchsichtigen Lösungen, die beim Schütteln schäumen und mit Säuren schwarzbraune und mit Metallsalzen ebenfalls dunkle, gar nicht oder nur schwierig lösliche Niederschläge geben. Nach Malaguti ist die Humus säure nach der Formel $C_{30} H_{15} O_{15}$ zusammengesetzt; Mulder nimmt aber zufolge seiner Analysen verschiedener Humus säure-haltigen Stoffe drei verschiedene Modifikationen an, die er Säure der Dammerde = $C_{40} H_{12} O_{14}$, Huminsäure = $C_{40} H_{12} O_{12}$ und Ulminsäure = $C_{40} H_{14} O_{12}$ nennt; er erhielt nämlich nach der vorübergehenden Ausziehung unten benannter Substanzen mit Wasser und Alkohol durch Behandlung mit einer Lösung von kohlen saurem Natron und Fällung der Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Waschen der gallertartigen Niederschläge und Trocknen fast immer Ammoniakverbindungen, nämlich:

Substanz aus harlemer Torf	= $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + 4 HO.$
" " freieschem Torf	= $C_{40} H_{14} O_{12} + 4 HO.$
" " saulem Weidenholz	= $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + 5 HO.$
" " Dammerde eines Baum- und eines Gemüsegartens)	= $C_{40} H_{12} O_{14} + H_3 N + 4 HO.$
" " " einer Wiese	= $C_{40} H_{12} O_{12} + 2 H_3 N + 5 HO.$
" " " eines Eichenstandes	= $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + 5 HO.$
" " " eines Gartens mit Johannisbeersträuchen	= $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + 6 HO.$
Humusfaures Ammoniak durch Zuckerzersetzung	= $C_{40} H_{12} O_{12} + H_3 N + HO.$

Ein Weiteres vergl. unter Zersetzungspunkten organischer Substanzen.

Vierthe Abtheilung.

Von den allgemein verbreiteten vegetabilischen Stoffen.

1) Stickstofffreie Bestandtheile der Pflanzen.

Amylum, s. Bd. 1. S. 682—687.

Das Stärkmehl, wie es aus den Pflanzen gewonnen wird, enthält geringe Mengen von fetten, wachsartigen oder caoutchoucähnlichen Materien, von denen es sich nur schwierig reinigen läßt. Das Stärkmehl der Kartoffeln, Bohnen, Linsen, Erbsen und des Weizens wird dadurch gereinigt, daß man es mit einer Auflösung von 1 Theil Natriumkali in 100 Theilen Alkohol kocht, wobei diese Lösung durch Aufnahme einer fetten Säure ihre alkalische Reaction verliert; das Stärkmehl wird dann gehörig mit Wasser gewaschen. Payen will bei der Behandlung der Stärke mit Alkohol und Verdunsten desselben einen stärkeartigen Rückstand erhalten haben, der aus einem krystallisirbaren Fett und Kartoffelfuselöl (?) bestand.

Das Stärkmehl, welches bei + 100° im luftleeren Raum getrocknet nach der Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ zusammengesetzt ist, erleidet durch erhöhte Temperatur eine eigenthümliche Veränderung, indem es mehr oder minder in Wasser löslich wird. Erhitzt man nämlich lufttrockenes Kartoffelstärkmehl in einem offenen Gefäß bis zu + 200°, so verliert es eine gewisse Quantität Wasser, nimmt eine schwache Ambrafarbe an und löst sich nun zum größten Theil in kaltem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf. Wird lufttrockenes Kartoffelstärkmehl in einem gut verschlossenen Gefäße schnell auf 200° erhitzt, so schmilzt es zu einer gleichförmigen durchscheinenden Masse, was durch den Wassergehalt bedingt ist, indem vollkommen trocknes Stärkmehl unter den angegebenen Umständen nicht schmilzt. Wird das Stärkmehl an der Luft stärker erhitzt, so schmilzt es, verkohlt, entzündet sich und verbrennt mit Flamme; bei der trocknen Destillation giebt es saures Wasser, brenzliches Del und brennbare Gasarten und hinterläßt eine blasige Kohle.

Von der Einwirkung der einfachen Stoffe auf das Stärkmehl ist nur die der Salzzenger bekannt. Chlor wirkt auf nassem Wege wenig, in trockenem Zustand wird dieses aber von dem Stärkmehl absorbiert, letzteres flüssig und die Masse unter Entwicklung von etwas Kohlensäure braun und salzsäurehaltig. Eine Verbindung von Brom mit Stärkmehl wird nach Frisch'sche erhalten, wenn man letzteres in salzsäurehaltigem Wasser auflöst und dann ein concentrirtes Bromwasser hinzufügt, wobei sich mit pomeranzengelber Farbe das Bromstärkmehl niederschlägt, welche Verbindung aber nur wenig beständig ist, da sie schon durch Kochen oder längeres Stehen in der Flüssigkeit ihre Farbe verliert und beim Trocknen das Brom abdunstet. Interessanter ist die Verbindung mit Jod, das Jodstärkmehl, welches je nach der Menge des Stärkmehls röthlich, violett, blau oder schwarz ist und als ein Erkennungsmittel für Jod oder Stärkmehl dient; es bildet sich schon beim Uebergießen des mit Wasser angerührten Stärkmehls mit einer geistigen Jodlösung oder beim Vermischen mit pulverigem Jod, wobei die einzelnen Stärkmehlkörner durch die ganze Masse schwarz gefärbt werden; rein wird es erhalten, wenn man einen aus Kartoffelstärkmehl bereiteten steifen Kleister nach der Abföhlung mit so viel Salzsäure vermischt, daß Alles flüssig wird, die

Lösung filtrirt und das Filtrat vorsichtig so lange mit einer Lösung des Jods in Alkohol vermischt, als noch ein blauer Niederschlag gebildet wird, hierbei aber keinen Ueberschuß der Jodlösung zusetzt, indem durch deren Alkoholgehalt freie Stärke gefällt werden würde; der Niederschlag wird zur Entfernung der Salzsäure auf einem Filter so lange mit geringen Portionen kaltem Wasser gewaschen, bis dieses selbst blau abläuft, worauf er auf einem Ubrglas im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wird. Nach Böttger erhält man auch reines Jodstärkmehl, wenn man in der von einem sehr verdünnten Stärkekleister abfiltrirten Flüssigkeit Jodkalium löst und dann Chlorwasser zusetzt, wobei sich die Verbindung als ein blaues Pulver niederschlägt. Das auf erstem Wege dargestellte Jodstärkmehl bildet eine gummiartige, zerreibliche, schwarzblaue, glänzende Masse, welche durch hygroskopisches Wasser zähe wird; es löst sich leicht und vollkommen mit schön blauer Farbe in Wasser und kann aus dieser Lösung durch Verdunsten im luftleeren Raum unverändert wieder erhalten werden; die wässerige Lösung wird durch Erhitzen farblos, beim Erkalten aber wieder blau, wenn sie nicht gekocht worden ist, in welchem Falle die Färbung ausbleibt, beim Zusatz von wenig Chlor, Salzsäure oder Oxalsäure aber wieder hervortritt; wird aber das Kochen der Jodstärkmehllösung lange fortgesetzt, so verflüchtigt sich das Jod, ohne daß eine wesentliche Veränderung des Stärkmehls eintritt, indem in der erkalteten Flüssigkeit durch Jodtinktur wieder eine blaue Färbung hervorgebracht wird. Die blaue Jodstärkmehllösung wird durch den Einfluß des Sonnenlichtes, durch regulinische Metalle, schwefelige und arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Alkalien und Salzbasen, Quecksilberchlorid und Alkohol entfärbt, durch Säuren gefällt und durch Blutlaugenkohle ihres Jodes beraubt, aber nicht durch Schwefel verändert.

Durch kaltes Wasser wird das Stärkmehl, so lange seine äußere Umhüllung noch unverletzt ist, nicht verändert; ist diese aber durch Reiben auf einem Reibstein zerrissen worden, wobei sich das Stärkmehl in ein graulich-weißes Pulver verwandelt, so quillt es bei der Vertheilung in wenig kaltem Wasser augenblicklich zu einem durchsichtigen Kleister auf. Bei der Uebergießung mit der hundertfachen Menge Wasser bildet dieses Pulver aber keinen Kleister, sondern wird durchsichtig, löst sich zu $\frac{1}{2}$ in dem Wasser, während der andere Theil zu Boden fällt, und bei sehr vielem Wasser löst sich zuletzt alles Stärkmehl bis auf die Hüllen. —

Wird das Stärkmehl mit der 15- bis 20fachen Menge Wasser von 55° C. vermischt, so zerspringen die Hüllen und es bildet sich eine schleimige Masse, die bei 72 bis 100° dick und gelatind's wird und dann den bekannten Kleister oder Papp darstellt, welcher aus gereinigtem Stärkmehl bereitet durchsichtig oder durchscheinend, aus gewöhnlichem aber trübe und milchähnlich, aus Weizen- und Reisstärkmehl zusammenhängend und schmierig, aus Kartoffelstärkmehl hingegen gallertartig ist. — Das Stärkmehl wird durch die Einwirkung des warmen oder heißen Wassers weniger aufgelöst, als in einen aufgequollenen Zustand übergeführt; wird nämlich ein frisch bereiteter Kleister mit sehr vielem Wasser verdünnt und das ganze auf einen Filter gebracht, so geht eine klare Flüssigkeit hindurch, während eine gallertartige Masse zurückbleibt; der in dem Filtrat enthaltene Theil wurde früher für verändertes Stärkmehl, Amidin benannt, gehalten, ist aber nur aufgequollenes Stärkmehl, da das Filtrat beim Gefrieren in reines Wasser und gallertartige Flocken zerfällt, die sich nicht wieder in Wasser vertheilen, und beim Verdampfen

im luftleeren Raum einen Rückstand giebt, der in Wasser nur gallertartig aufschwillt, ohne sich zu lösen. Auch das Verhalten des Filtrates gegen Jodlösung bestätigt das Gesagte, indem die sich hierbei bildende dunkelblaue, ganz durchsichtige und mit gleicher Farbe durch das Filter gehende Flüssigkeit unter einem guten Mikroskop in farblosem Wasser schwimmende, durchsichtige, dunkelblaue Flocken von Jodstärkmehl zeigt, welche Verbindung durch gallertartige Thonerde, Hausenblasenlösung, Gypswasser, $\frac{1}{10000}$ Chlorcalcium und Säuren vollständig abgeschieden und die blaue Flüssigkeit auch durch Kohle entfärbt wird. — Der Kleister trocknet an der Luft zu einer gelblichen, durchscheinenden, hornartigen Masse ein, die sich in Wasser wieder erweicht und zu einer undurchsichtigen kleisterartigen Gallerte aufquillt; durch Gefrieren und Wiederauftauen läßt sich nach Vogel das Stärkmehl aus dem Kleister wieder in Pulverform darstellen, was auf keine andere Weise glückt. Durch langes Kochen des Kleisters oder Verdampfung geht das Stärkmehl nach und nach in denselben Zustand über, den es durch das Rösten erleidet, weshalb es sich nachher fast größtentheils wieder in Wasser löst; nach Vogel soll sich aber bei 4 Tage fortgesetztem Kochen des Kleisters mit immerwährend ersetztem Wasser eine bitter-schmeckende, gummihaltige Lösung und ein gallertartiger unlöslicher Rückstand bilden. — Wird der Kleister bei oder ohne Zutritt der Luft sich selbst überlassen, so wird er nach und nach dünnflüssig und durch die Gegenwart von Kleber süß, endlich aber sauer; es bildet sich hierbei Traubenzucker und zuletzt Milchsäure, bei Kleister aus Weizenmehl, Reismehlarten und anderen Mehlarthen, welcher überhaupt dieser Umänderung noch rascher fähig ist, zugleich durch die Gegenwart des stickstoff- und ammoniakhaltigen Pflanzenkeimes und Pflanzeneiweißes, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. — Die von dem mit Wasser verdünnten Kleister abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Kalk- und Barytwasser in weißen, in überschüssigen Fällungsmitteln wieder löslichen, und durch basisch essigsaures und salpetersaures Bleioxyd in dicken, weißen Flocken gefällt, giebt mit Alkohol ein durchscheinendes weißes Gerinnsel, welches in reinem Wasser vollkommen wieder verschwindet, und erleidet durch Gerbsäure eine milchige Trübung und später setzt sich aus dem Gemische eine durchscheinende zähe Masse ab, die in der Wärme wieder verschwindet, wodurch die Erscheinung erklärlich wird, daß Stärkmehl- und Gerbsäure- enthaltende Pflanzenstoffe, z. B. Ratanhiawurzel, beim Auskochen klare, beim Erkalten sich erst trübende Flüssigkeiten, kalt bereitete Auszüge aber ein in kaltem und warmem Wasser vollkommen klar sich lösendes Extrakt geben.

In Aether und Alkohol ist das Stärkmehl unlöslich und es wird durch letzteren aus seinen Auflösungen niedergeschlagen.

Durch verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Pflanzensäuren wird das Stärkmehl bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert und erstere sogar in den Stärkfabriken zur Aufbewahrung des Stärkmehls im feuchten Zustand und als Schutz gegen Schimmeln benutzt. Wird aber das Stärkmehl mit verdünnten Säuren längere Zeit hindurch gekocht, so verwandelt es sich erst in eine dem arabischen Gummi ähnliche Substanz, Dextrin benannt, und zuletzt in Traubenzucker. Das Dextrin wurde von Couverchel auf die Weise dargestellt, daß er eine Mischung von 1000 Theilen Karioffelsärke mit 60 Theilen Weinsäure und dem hinreichenden Wasser eine Stunde lang in einem verschlossenen Gefäße einer Temperatur von 125° aussetzte, dann mit Kreide sättigte und das Filtrat bis auf $\frac{1}{3}$ verdampfte, wobei eine durchscheinende gallertartige

Masse hinterließ, die nach dem Trocknen von muscheligen und glasigem Bruch war, alle Eigenschaften des arabischen Gummi's zeigte, von faden-schleimigem Geschmack und unlöslich in Alkohol war, an diesen aber Zucker entließ und in der reinen wässerigen Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach rechts wandte. Dieselbe Umänderung erleidet das Stärkmehl durch eine in dem Keimungsproceß gebildete Substanz, durch die von Persoz entdeckte Diastase, welche sich vorzüglich in frisch gekeimtem Gerstenmalz vorfindet, und die Bedingung ist, daß bei der Einmischung das Stärkmehl in Dextrin und endlich in Stärke- oder Traubenzucker übergeführt wird. Man bereitet das Dextrin mittelst Diastase aus dem Stärkmehl am besten auf die Weise, daß man 100 Theile des letzteren mit der hinreichenden Menge Wasser in Kleister verwandelt und diesen mit einem Auszug von 5 Theilen Gerstenmalz mit warmem Wasser so lange einer Temperatur von 60 bis 65° aussetzt, bis das die kleisterartige Beschaffenheit rasch verlierende Gemische nicht mehr durch Jodlösung gefärbt wird; es ist nun ein Gemische von Dextrin und Traubenzucker in Lösung, welche auf die Weise getrennt werden, daß man die concentrirte Flüssigkeit mit 4procentigem Alkohol übergießt, welcher den Zucker auszieht, das Dextrin aber ungelöst läßt, welches durch wiederholtes Fällen aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol gereinigt wird und dann die Form eines dicken Syrupes hat, der beim Trocknen in einem warmen Luftstrom das Dextrin hinterläßt. Dieses ist nicht krystallisirbar, von 1,25 spec. Gewicht und zeigt alle physikalischen Eigenschaften des arabischen Gummi's, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es sehr leicht durch verdünnte Schwefelsäure, so wie auch durch einen Malzauszug vollständig in Zucker verwandelt wird, aber nicht, wie das arabische Gummi, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, Schleimsäure bildet. Das Dextrin löst sich leicht in Wasser, in 30procentigem, schwieriger in 45procentigem und gar nicht in 80procentigem Weingeist. Die mit Ammoniak versetzte wässerige Lösung des Dextrins giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen weißen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Dextrin und Bleioxyd ist; die mit Aegfali vermischte wässerige Dextrinlösung läßt sich mit verdünntem schwefelsaurem Kupferoxyd vermischen, ohne daß ein Niederschlag entsteht; die tiefblau gefärbte Flüssigkeit setzt aber beim Erhitzen auf + 80° unter Entfärbung rothes Kupferoxyd ab, wovon sich das Dextrin vom arabischen Gummi und von den Schleimen unterscheidet, die diese Eigenschaft nicht haben. Die mit Holzgeist vermischte Dextrinlösung giebt beim Vermischen mit einer Lösung von salzsaurem Baryt in Holzgeist einen Niederschlag von Dextrin-Baryt. Das Dextrin ist wie das Stärkmehl selbst zusammengesetzt und bildet mit Bleioxyd zwei Verbindungen, von denen die eine = $\text{PbO} + \text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_{10}$, die andere = $2 \text{PbO} + \text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_{10}$ ist; letztere wird bei + 180° gelb und verliert dabei 1 Aequivalent Wasser. — Das Dextrin bildet sich auch beim Vermischen des Stärkmehls mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, während bei nicht stattfindender Abkühlung Verkohlung eintritt.

In einer Mischung von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure mit 2 Theilen Wasser löst sich aber das Stärkmehl in der Wärme vollkommen auf und bei weiterer Erhitzung dieser Lösung im Destillirapparat erhält man unter starkem Aufblähen eine reichliche Menge Ameisensäure nebst einem die Augen stark reizenden flüchtigen Körper; zuletzt schwärzt sich das Ganze und es hinterläßt eine in Wasser unlösliche Masse.

Das Stärkmehl bildet nach Braconnot mit Salpetersäure eine

eigenthümliche Verbindung, die er Xyloidin benannt hat und auf die Weise erhält, daß man Kartoffelstärke mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht zusammenreibt, die ohne Gasentwicklung sich bildende schleimige, durchscheinende Gallerte mit reinem Wasser vermischt und den hierdurch sich bildenden weißen, käsigen Niederschlag mit Wasser auswascht und trocknet. Das so bereitete Xyloidin ist weiß, pulverig, ohne Geschmack, wirkt nicht auf Pflanzenfarben, wird durch Jodlösung gelb gefärbt, löst sich nicht in Wasser, wenig oder gar nicht in Alkohol, wird in siedendem Wasser und verdünnter Schwefelsäure weich und klebrig, ohne sich merklich zu lösen, ist in warmer concentrirter Salzsäure löslich, woraus es durch Wasser gefällt wird, bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine klare, durch Wasser nicht fällbare Flüssigkeit, löst sich leicht in kalter verdünnter Salpetersäure, woraus es durch Alkalien gefällt wird, giebt mit erhitzter Salpetersäure Dralsäure, keine Schleimsäure, löst sich in concentrirter Essigsäure und trocknet hiermit, auf Papier oder Holz ausgestrichen, zu einem glänzenden und firnißartigen Ueberzug ein, welcher der Einwirkung des Wassers widersteht; es löst sich nicht in kalter Aetzlauge und Ammoniakflüssigkeit, wird jedoch dadurch klebrig und durchscheinend und bildet beim Kochen eine braune Lösung. Das Xyloidin ist nach Pelouze der Formel $C_6 H_4 O_4 + NO_5$ entsprechend zusammengesetzt und im hohen Grade leicht entzündlich, wirkt aber nicht auf Indigolösung entfärbend. Es bildet sich auch beim Erwärmen von Sägespänen, Leinwand, Baumwolle und (von einem anderen bitterschmeckenden Zersetzungsprodukt begleitet) Traganthgummi, arabischem Gummi, Inulin und Saponin mit starker Salpetersäure, aber nicht aus feinem Rohrzucker, Mannit, Milchzucker und Gummi aus Leinwand. — Wird die Lösung des Kartoffelstärkmehls in concentrirter Salpetersäure längere Zeit sich selbst überlassen, so geht sie nach Pelouze die verschiedenen Färbungen eines Gemenges von Salpetersäure und Stickstoffoxydgas hindurch, verliert die Eigenschaft, auf Zusatz von Wasser Xyloidin fallen zu lassen und hinterläßt in diesem Zeitpunkt abgedampft unter Entwicklung von Ameisensäure eine saure Masse, welche keine Dralsäure und Zuckersäure, sondern eine eigenthümliche stickstofffreie Säure enthält. Wird hingegen die Lösung des Stärkmehls in starker Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so entwickelt sich viel Stickstoffoxydgas und die Mischung läßt nach Wall bei Zusatz von Wasser eine kleisterähnliche Masse fallen, welche getrocknet und pulverisirt an siedendem Alkohol eine eigenthümliche Substanz, Amylonin benannt, abgiebt; dieses setzt sich beim Erkalten des Alkohols als eine weiße, unkrystallinische Masse ab, welche in Wasser zusammenbackt, an den Zähnen klebt, dem Wachs gleich, aber nicht schmilzt, weder sauer noch alkalisch ist, und sich nicht in Aether, aber in siedendem Wasser löst und beim Verdunsten des Wassers als eine braune Kruste hinterbleibt.

Werden 400 Theile Kartoffelstärke mit einer Mischung aus 1 Theil Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und 20 Theilen Wasser befeuchtet, gut durch einander gearbeitet und nach dem Trocknen an der Luft bei $+108$ bis 120° bis zur Entfernung der Salpetersäure erhitzt, so erleidet das Stärkmehl dieselbe Veränderung, die bei dem Röstungsproceß stattfindet. Das Produkt ist unter dem Namen Leio come ein Handelsgegenstand und dient in den Cattun- und anderen Fabriken statt des arabischen Gummi's als Verdickungsmittel. Wird die Mischung aus Stärkmehl und Salpetersäure nur einige Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, so bleibt sie weiß und bildet mit kaltem Wasser eine dicke und schleimige Mischung,

ohne sich vollständig zu lösen, mit heißem Wasser aber eine klare, nicht gallertartige Flüssigkeit; wird die Mischung aber in der angegebenen Temperatur getrocknet, so wird sie gelblich und löst sich dann wie Gummi in Wasser.

Das Stärkmehl wird von concentrirter Kalilauge zu einer durchsichtigen, gallertartigen Verbindung gelöst, die in wenig Wasser und in Weingeist löslich ist, durch viel Wasser oralisirend wird; Säuren zerlegen diese Verbindung wieder. Mit Bleioxyd bildet die Stärke zwei Verbindungen, durch reines basisch-essigsäures Bleioxyd erhalten = $PbO + C_{12}H_{10}O_{10}$, die aber mittelst ammoniakhaltigem Bleisalz gewonnen = $2 PbO + C_{12}H_{10}O_{10}$ ist, bei $+ 180^{\circ}$ gelb wird und hierbei nach Payen 1 Aequivalent Wasser verliert, nach Mulder aber dann kein Stärkmehl mehr enthält.

Außer der bereits oben erwähnten Verbindung des Stärkmehls mit phosphorsaurer Kalkerde sind noch zwei andere Verbindungen desselben mit Salzen bekannt. Nach Schiller und Bucholz wird nämlich die Stärkelfölung durch Borax coagulirt, indem sich dieser mit jenem verbindet; Gegenwart von freien Säuren, selbst von Essigsäure, und von weinstein-saurem Kali verhindern diese Fällung, weshalb nicht die Vorsäure der Grund der Fällung sein kann. Die andere Verbindung ist die mit Berlinerblau, welche im Handel als Farbe vorkommt und auf die Weise erhalten wird, daß man das Stärkmehl erst mit einem Eisenoxydsalz beizt und dann mit der Auflösung von Kaliumeisencyanür in Verührung bringt.

Dem Stärkmehl mehr oder minder ähnliche Körper sind:

Inulin, auch Helenin, Alantin, Dablin, Menyanthin, Datiscein, Elocampin benannt, wurde 1804 von Funck und bald darauf von Val. Rose entdeckt, und von John, Bracconot, Payen, Walzl, Mulder und Parnell genauer untersucht; es findet sich in den Wurzeln und Wurzelknollen von Inula Helenium, Cichorium Intybus, Angelica Archangelica, Anthemis Pyrethrum, Georgina (Dahlia) variabilis, Leontodon Taraxacum, Helianthus tuberosus, im Hanf, in Lichen fraxineus und fastigatus, und nach Walzl überhaupt in den Wurzeln solcher Syngonisten, die kein gewöhnliches Stärkmehl enthalten. Nach Liebig erhält man das Inulin aus den gefrorenen Wurzelknollen der Georginen und anderen inulinhaltigen Wurzeln am einfachsten auf die Weise, daß man dieselben zu einem Brei zerreibt, und diesen auf ein feines Haarsieb bringt, wo man so lange Wasser in einem feinen Strahl auflaufen läßt, als dasselbe noch milchig abfließt; die milchige Flüssigkeit wird der Ruhe überlassen und abgegossen, sobald sich das Inulin abgesetzt hat, dieses aber noch so oft mit reinem Wasser angerührt, und wieder abgegossen, bis letzteres farblos über dem Brei steht. Zuweilen setzt sich das Inulin nicht gut ab, in welchem Fall man die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, das dabei gerinnende Eiweiß abnimmt und dann erkalten läßt, worauf sich das Inulin in einigen Tagen abscheidet. Aus trocknen Wurzeln erhält man das Inulin auf die Weise, daß man sie mit Wasser auskocht, die Abkochung noch siedend durch Leinwand colirt, nöthigen Falles mit Eiweiß klärt und dann so weit eindampft, bis sich auf ihrer Oberfläche ein Häutchen zeigt, worauf man erkalten läßt und das sich abscheidende Inulin durch Auswaschen mit kaltem und wiederholtes Lösen in kochendem Wasser u. s. w. reinigt. — Das Inulin bildet entweder ein zartes weißes Pulver oder eine weiße, brüchige, aus krystallinischen Körnern bestehende Masse, hat weder Geruch noch Geschmack, klebt an den Zähnen, ist von 1,356 spec. Gewicht, schmilzt über $100^{\circ} C.$ unter

Verlust von Wasser und verwandelt sich hierbei in eine graue schuppige, leicht pulverisirbare Masse, die süßlich gummiartig schmeckt, an Alkohol eine braune Substanz entläßt und dann aus in allen Verhältnissen in Wasser löslichem Gummi besteht; bei offenem Feuer und der trockenen Destillation verhält sich das Inulin, wie das gewöhnliche Stärkmehl, doch giebt es in letzterem Falle kein brenzliches Del. Das Inulin wird von kaltem Wasser nur in sehr geringer Menge und von kaltem Weingeist gar nicht und von kochendem wenig, von kochendem Wasser aber reichlich zu einer schleimigen, nicht kleisterartigen Flüssigkeit gelöst, die es beim Verdampfen als eine schleimige Haut auf der Oberfläche und beim Erkalten in Pulverform wieder abscheidet; durch wiederholtes Lösen und langes Kochen mit Wasser verliert aber das Inulin diese Eigenschaft und wird gummiartig. Das Inulin aus *Datisca cannabina* soll nach Braconnot krystallinisch, von süßlichem Geschmack und in kochendem Alkohol gut löslich sein. Das Inulin wird von Job nur vorübergehend braun gefärbt, verhält sich gegen Alkalien wie das gewöhnliche Stärkmehl und wird von verdünnten Säuren leicht gelöst und beim Kochen mit denselben noch leichter als das gewöhnliche Stärkmehl in Zucker verwandelt. Die wässerige Lösung wird von Kalk- und Strontiumwasser, Zinnlösung, Bleizucker, Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalzen nicht gefällt; Barytwasser und Gallusinfur verursachen Niederschläge, die in kochendem Wasser löslich sind. Das Inulin ist nach Mulder wie das gewöhnliche Stärkmehl zusammengesetzt; Parneil aber fand eine Bleiverbindung = $C_{24} H_{21} O_{21} + 5 PbO$ und eine andere = $C_{24} H_{18} O_{18} + 3 PbO$ zusammengesetzt und nimmt $C_{24} H_{21} O_{21}$ als Formel für das bei $+ 100^{\circ}$ getrocknete Inulin an. — Das Inulin ist in der neueren Zeit als Arzneimittel angewendet worden und verdient noch mehr von Aerzten und Pharmaceuten beachtet zu werden, da es ein Bestandtheil vieler officineller Pflanzen ist; Liebig ist der Meinung, daß es wegen seiner größeren Löslichkeit in Wasser nährender sei, als das gewöhnliche Stärkmehl.

Moosstärkmehl, Flechtenstärkmehl, Lichenin, wurde von Berzelius in mehreren Flechten und namentlich in *Cetraria islandica* und *Lichen plicatus* und *barbatus* aufgefunden und aus dem isländischen Moos auf die Weise dargestellt, daß dieses im fein zerhackten Zustand durch Wasser und kohlen-saures Kali (auf jedes Pfund 18 Pfund Wasser und 2 Loth gereinigte Pottasche) nach eintägiger Digestion und nachherigem Waschen mit Wasser (wobei Pressen vermieden werden muß, da hierdurch Stärkmehl verloren geht) von dem Bitterstoff befreit und hierauf mit 9 Pfund Wasser auf 6 Pfund eingekocht, der Auszug noch kochend durch Leinwand geseiht und der Rückstand ausgepresst wird; die klare und farblose Colatur bedeckt sich beim Erkalten mit einer Haut und gesteht zuletzt zu einer undurchsichtigen graulichen Gallerte, die sich nach und nach zusammenzieht, springt und die Flüssigkeit, worin sie gelöst war, auspresst; durch Aufhängen in Leinwand oder Legen auf Löschpapier läuft die Flüssigkeit ab und es hinterbleibt nach dem vollkommenen Trocknen eine schwarze, knochenharte und auf dem Bruche glasige Masse, welche nach Guerin Barry von der schwarzfärbenden Substanz auf die Weise befreit wird, daß man sie in siedendem Wasser löst, die siedendheiße Lösung mit Alkohol vermischt und den dadurch gebildeten gelatinösen, farblosen Niederschlag auswäscht und trocknet, worauf er gelblich erscheint. Das Flechtenstärkmehl ist geschmacklos, schwillt in kaltem Wasser zu einer weißen, durchscheinenden Gallerte auf, löst sich in kochendem Wasser zu einer

schleimigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer farblosen, aber undurchsichtigen Gallerte erstarrt, bildet beim Kochen mit Wasser an der Luft auf der Oberfläche unlösliche Häute, die sich zu Boden senken und leicht am Geschirr anhängen (deshalb das leichte Anbrennen der Abkochungen des isländischen Mooses), verliert durch lang fortgesetztes oder oft wiederholtes Kochen die Eigenschaft zu gelatiniren, und ist in Alkohol und Aether unlöslich. Bei der Verbrennung oder trocknen Destillation liefert das Flechtenstärkmehl dieselben Produkte, wie das Kartoffelstärkmehl; es wird in seinen Auflösungen durch Chlor nicht wesentlich verändert, durch Jod schwach zwischen braun und grün, in der Auflösung aber blau gefärbt, durch verdünnte Säuren leicht in Gummi und Zucker und durch Salpetersäure in Drallsäure und Zuckersäure verwandelt, in seinen Auflösungen durch Gallustinktur und Bleiessig gefällt und verhält sich gegen Basen und Borax wie gewöhnliches Stärkmehl.

Guerin Barry fand das Flechtenstärkmehl der empirischen Formel $C_{10} H_{11} O_{10}$ entsprechend, Mulder aber später ganz wie das gewöhnliche Stärkmehl ($C_{12} H_{10} O_{10}$) zusammengesetzt.

Das Flechtenstärkmehl ist für den Arzt und Pharmaceuten von hohem Interesse, da es den Hauptbestandtheil des isländischen Mooses und der daraus bereiteten Präparate ausmacht und die nährnde Kraft derselben bedingt. — Aus Lichen fastigatus erhaltenes Flechtenstärkmehl ist vorigem ähnlich und wird durch Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul, aber nicht durch Gallusauszug niedergeschlagen; Flechtenstärkmehl aus Lichen fraxineus wird weder durch Bleiessig noch durch Gallusauszug gefällt.

Seifenkrautsatzmehl wurde von Trommsdorff in Saponaria officinalis entdeckt und von ihm und später von Hiecke und Berni untersucht. Man erhält es durch Auskochen der Wurzel und des Krautes und Verdampfen des colirten Auszuges bis auf $\frac{1}{3}$, wobei es sich im unreinen Zustand ablagert und durch wiederholtes Behandeln mit kaltem und wenig heißem Wasser und mit Weingeist gereinigt wird. Dieses Satzmehl bildet eine weißgelbe, lockere, leicht zerreibliche, nicht krystallinische Masse, ist geruch- und geschmacklos, klebt an der Zunge, löst sich nicht in kaltem, nur in 700 Theilen heißem Wasser, nicht in Aether und Oelen, aber in erwärmten Säuren und Alkalien, und giebt mit Salpetersäure behandelt keine Drallsäure, sondern Kohlenstoffsäure; die heiß bereitete wässrige Lösung ist gelb und wird durch Säuren entfärbt, durch Alkalien grünlich-gelb und durch Jod erst grün, dann blau gefärbt und durch Eisensalze dunkelbraun gefällt, aber nicht durch andere Metallsalze, Gallustinktur und Keimlösung verändert.

Hordein wurde von Proust als ein eigenthümlicher Gerbstoff des Gerstenmehls betrachtet und durch Kochen des durch Waschen desselben mit Wasser erhaltenen Satzmehes als ein gelbes, körniges, sägespäntartiges Pulver erhalten, welches bei der trocknen Destillation kein Ammoniak liefert und beim Keimungsproceß größtentheils in Stärkmehl verwandelt zu werden scheint; Braconnot und Guibourt wiesen jedoch nach, daß es ein bloßes Gemenge von häutigen Theilen des Stärkmehls und Holzfaser, zum Theil auch Kleber sei. — Nach Pfaff's Annahme macht es den Hauptbestandtheil des von Hufeland in den Arzneischatz eingeführten und von der Pharm. bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon. und univ. aufgenommenen Hordeum praeparatum (Farina Hordei praeparata, Amylum Hordei, zubereitetes Gerstenmehl, Gerstenkrautmehl)

aus, welches nach den angegebenen Pharmacopöen übereinstimmend auf die Weise bereitet wird, daß man eine beliebige Menge Gerstenmehl in einen leinenen Sack schüttet, diesen so zubindet, daß zwischen der Zubindung und dem Mehl ohngefähr ein Raum von vier Zoll leer ist, und nun den so vorgerichteten Sack in einem überzinneten kupfernen Kessel unterhalb Wasser so aufhängt, daß er die Wände des Kessels nicht berührt; dann wird das Wasser fortwährend 12 bis 14 Stunden im Sieden erhalten, das dabei Verdunstende durch heißes Wasser ersetzt, nach dieser Zeit der Sack herausgenommen und nach dem Erkalten der äußere, feste und leicht gelbliche Theil von dem inneren getrennt und letzterer als ein röthlich-weißes Pulver im vollkommen trocknen Zustand aufbewahrt. — Aus der angegebenen Behandlungsweise des Gerstenmehls geht aber hervor, daß dasselbe nicht in Hordein, sondern das in jenem enthaltene Stärkmehl durch die lang andauernde Einwirkung der Wärme in auflösliches Gummi verwandelt werde, welches durch die äußere feste und hornige Haut gegen die lösende Kraft des Wassers geschützt wird. — Das präparirte Gerstenmehl wird, mit Milch abgekocht, als ein leicht verdauliches, nährendes Mittel für an Abzehrung leidende Kranke gegeben.

Gummi, s. Bd. 1. S. 584—589.

Die Gummiarten lassen sich durch ihr Verhalten gegen kaltes Wasser in mehrere Unterabtheilungen bringen, nämlich:

- 1) in kaltem Wasser lösliches Gummi;
 - a) Arabin, b) Schleim,
- 2) in kaltem Wasser nur aufschwellendes Gummi;
 - a) Bassorin, b) Cerasin, und c) Pectin.

Diese verschiedenen Stoffe haben die Eigenschaft gemein, bei der Behandlung mit Salpetersäure, unter anderen Produkten, immer Schleimsäure zu liefern, unterscheiden sich aber in ihrer elementaren Zusammensetzung (vergl. unten).

a) Arabin kommt möglichst rein im arabischen und Senegal-Gummi vor, worin es mit ohngefähr 16 % Wasser und 3 % Salzen verbunden ist. Es ist in reinem Zustand eine farblose, nicht krystallisirbare, ganz geschmacklose Masse, wird bei $+ 182^{\circ}$ C. weich und fadenziehend und in stärkerer Hitze zerstört, giebt bei der trocknen Destillation saures Wasser, brenzliches Del, Kohlenäuregas und Kohlenwasserstoffgas und hinterläßt dabei eine blasige Kohle. Es löst sich langsam, aber in allen Verhältnissen in Wasser zu einer klebrigen und schleimigen Flüssigkeit, welche im verdünnten Zustand an der Luft schimmelig und sauer wird; in Alkohol und Aether ist es unlöslich und ersterer schlägt es in seinen Auflösungen, wenn auch nicht vollständig, nieder; die wässrige Lösung dreht das polarisirte Licht nach links, wird durch borarsaure Alkalien verdickt, giebt mit Aegkali ein Coagulum, das durch einen Ueberschuß wieder aufgelöst und durch Alkohol käseartig niedergeschlagen wird, trübt die Kieselfeuchtigkeit und fällt sie nach einiger Zeit in weißen Flocken, wird durch schwefelsaures Eisenoryd zu einer gelben gallertartigen Masse verdickt oder in dichten gelben Flocken gefällt, die sich in überschüssiger Kalilauge lösen, und durch salpetersaures Quecksilberoxydul und basisches (nicht durch neutrales) essigsaures Bleioryd in weißen, käsigen Flocken gefällt, verbindet sich auch beim Zusammenreiben mit fein geschlemmtem Bleioryd, wird nicht durch Gallustinktur verändert und ist nicht der geistigen Gährung fähig. In Säuren ist das Arabin nicht mehr löslich als in Wasser, doch wird es von den concentrirten in seiner Zusammensetzung verändert; wird es im gepulverten

Zustand mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, so vereinigen sich beide zu einer wenig gefärbten Masse, die nach 24 Stunden dunkler wird und nach der Verdünnung mit Wasser und Sättigung mit Kreide eine Lösung des Gummi von gleicher Modification giebt, wie es durch Behandlung von Sägespänen oder Lumpen mit Schwefelsäure erhalten wird; wird das schwefelsaure Gemische erhitzt, so entwickelt sich schwefeligsaures Gas und das Arabin wird verkohlt. Ein Gemische von 8 Theilen Arabin und $17\frac{1}{2}$ Theilen Wasser mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure geht nach Biot und Persoz beim Erhitzen bis nahe zum Sieden erst in die Gummimodification, welche das polarisirte Licht rechts dreht (Dextringummi), und bei fortgesetztem Erhitzen in Traubenzucker über; das gebildete Dextringummi unterscheidet sich aber aus dem auf gleiche Weise aus Stärkmehl erhaltenen darin, daß es bei der Behandlung mit Salpetersäure noch Schleimsäure liefert. Durch Behandlung der wässerigen Arabinlösung mit Chlorgas soll sich nach Vauquelin Citronensäure, nach Simonin aber eine eigenthümliche Säure, Gummisäure benannt, bilden, die nicht krystallisirbar ist, mit Kalterde ein dem äpfel-sauren Kalk ähnliches neutrales und ein basisches, unlösliches Salz giebt und aus der Lösung des Kalzsalzes in Essigsäure durch Bleizucker gefällt wird. — Gepulvertes Arabin oder Gummi absorhirt eine große Menge Chlorgas und bildet damit eine flüssige, braune Masse, die beim Verdünnen mit Wasser eine schwarzbraune Materie absetzt; durch salzsaures Gas bildet sich eine schwarze, weiche und zusammenhängende Masse, aus welcher Schwefelsäure die Salzsäure austreibt. Jod ist ohne Wirkung auf Arabin. Nach den Untersuchungen Göbel's, Berzelius', Gay-Lussac's und Thenard's ist das bei $+100^\circ$ getrocknete Arabin nach der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$, also wie der Rohrzucker zusammengesetzt; nach Guerin Varray und Mulder verliert es aber bei $+130^\circ$ noch 1 Aequiv. Wasser, so daß es = $C_{12}H_{10}O_{10}$, also wie das Stärkmehl zusammengesetzt ist; letztere Zusammensetzung zeigt es auch nach Mulder in der Bleiorbydverbindung, welche nach Peligot bei $+180^\circ$ noch 1 Aequiv. Wasser verliert, dann aber nach Mulder ein durch die Hitze verändertes Gummi enthält.

b) Schleim oder lösliches schleimiges Gummi findet sich in sehr vielen Pflanzentheilen, z. B. in den Flohsamen, Leinsamen, Bockhorn-samen, in den Quittenkernen u. s. w.; besonders unter den Asperifolien oder Boraginaceen und den Malvaceen finden sich viele schleimige Pflanzen wie z. B. Symphytum, Althaea, Malva etc. In der flüssigen Form wird er häufig als Arzneimittel verwendet, z. B. der Leinsamenschleim, Mucilago Seminis Lini, erhalten durch Einweichen des ganzen Samens mit erwärmtem oder kochendem Wasser, der Quittenschleim, Mucilago seminis Cydoniorum (s. Tabellen), der Althäwurzel-schleim, Mucilago Radicis Althaeae, durch Auskochen mit Wasser darzustellen u. s. w. Der auf diese Art erhaltene schleimige Auszug enthält zugleich durch Kochen mit Wasser verändertes Stärkmehl; rein wird aber der Schleim erhalten durch Einweichen der Pflanzentheile in kaltes Wasser und Fällen des Auszuges mit Weingeist, also auf dieselbe Weise wie Arabin, von dem er sich dadurch unterscheidet, daß er im trocknen Zustand nicht so klar und durchsichtig, auch weniger brüchig, und mehr zähe ist; er löst sich in kaltem Wasser, die Lösung ist aber minder klar, mehr aufgequollen und schlüpfrig sadenziehend, und wird häufig durch Säure und viele Salze, welche nicht auf die Arabinlösung wirken, z. B. durch Alaun, Zinnsolution und Bleizucker, aber nicht durch Kieselfeuchtigkeit gefällt und durch Borax nicht

verdickt. Mulder hat verschiedene Arten Schleim untersucht und fand in dem von

Carraghenmoos, Quittenkernen, Leinsamen, Althawurzel

45,17	45,43	45,93	46,00 Kohlenstoff.
4,88	5,12	5,23	4,96 Wasserstoff.
49,95	49,45	48,84	49,04 Sauerstoff.

woraus sich im Mittel die Formel $C_{15} H_{10} O_{12}$ berechnen läßt; in den Bleiorydverbindungen fand derselbe Chemiker in der aus den Quittenkernen 57,83, aus den Leinsamen 59,77, aus der Althawurzel 75,4, aus der Schwarzwurzel 63,02 und aus dem Salep 55,51 % Bleioryd.

c) Bassorin oder Traganthstoff ist zuerst von Bucholz und von Bauquel in genauer unterschieden worden und findet sich vorzüglich im Bassora- und Rutteragummi, im Traganth und in der Salepwurzel; es erweicht im kalten Wasser, quillt sehr stark auf und kann das 50fache seines Gewichtes Wasser zu einer durchsichtigen, schlüpfrigen Gallerte aufnehmen, ohne sich zu lösen und ist auch in kochendem Wasser nicht vollständig löslich; die Gallerte wird von reinen Alkalien und Kieselsäurechlorid klar gelöst. Mulder fand in den Bleiorydverbindungen des Traganthschleims im Mittel von vier Analysen 44,94 Kohlenstoff, 5,24 Wasserstoff und 49,81 Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{12} H_{10} O_{12}$ berechnen läßt. — Das Bassorin macht den verdickenden Bestandteil des Traganthschleims, Mucilago Tragacanthae, und Salepschleims, Mucilago Salep, (vergl. Tabellen) aus; letzterer verdickt sich mit Borax und erstarrt nach Brandes durch reine Magnesia zu einer dichten, festen Gallerte.

d) Cerasin macht nach Guerin Barry die Hauptmasse des aus Kirsch-, Pflaumen- und Mandelbäumen schmelzenden Gummi's aus und ist dem Bassorin sehr ähnlich. Es wird durch Digestion der genannten Gummiarten mit der 400fachen Menge Wasser bei $+ 20^{\circ}$ von einem dem Arabin ähnlichen Gummi befreit und hinterbleibt als eine aufgequollene Masse, welche nach dem Eintrocknen mehr durchsichtig und leichter pulverisierbar ist, als Bassorin, in Wasser weniger aufschwillt und damit eine mehr fadenziehende schlüpfrige Masse giebt, durch anhaltendes Sieden mit Wasser in Arabin übergeht und der Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ entsprechend, also wie das Stärkmehl zusammengesetzt ist.

e) Pectin wurde von Braconnot als derjenige Stoff erkannt, welcher das Gelatiniren der mit Zucker aufgekochten Säfte von Äpfeln, Johannisbeeren, Kirschen u. s. w. bedingt und wird auf die Weise dargestellt, daß man den Saft fleischiger Früchte bis zum Sieden erhitzt, filtrirt, hierauf mit Alkohol vermischt und die sogleich oder in einigen Tagen gelatinirende Masse nochmals in Wasser aufgenommen, wiederholt mit Alkohol gefällt und damit ausgewaschen wird. Das getrocknete Pectin ist halb durchscheinend, in dünnen Blättern getrocknet der Hausenblase ähnlich, quillt in Wasser zu einer Gallerte auf, ohne sich vollständig zu lösen, hinterläßt beim Verbrennen unter allen Umständen eine gewisse Menge aus kohlenstoffsaurem und phosphorsaurem Kalk bestehende Asche, giebt beim Kochen mit Salpetersäure wie das Arabin und der Schleim Drallsäure und Schleimsäure verwandelt sich nicht durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und wird bei der Berührung mit alkalischen Basen in Pectinsäure (vergl. Bd. 3. S. 477) verwandelt. Nach Fremy wird die Auflösung des Pectins durch Bleiorydsalze anfänglich gefällt; nach längerem Stehen bildet sich mit essigsaurem Bleioryd ein weißer Niederschlag, dessen Gehalt an Bleioryd größer ist, wenn die

Pectinlösung vor der Vermischung mit dem Bleisalz längere Zeit gekocht worden ist; eine Bleiverbindung fand Fremy nach der Formel $C_{24}H_{17}O_{22} + 3 PbO$ zusammengesetzt. Nach demselben Chemiker ist das Pectin in unreifen Früchten nicht enthalten, bildet sich aber beim Kochen mit sehr verdünnter Weinsäure, Aepfelsäure oder Schwefelsäure.

In den Blumen von *Calendula officinalis* ist ein eigenthümlicher Stoff, das Calendulin oder der Ringelblumenschleim, enthalten, welcher von Stolke und Geiger aufgefunden wurde und sich von dem Schleim durch seine Löslichkeit in Weingeist unterscheidet. Man erhält das Calendulin durch Behandeln der Blumen und Blätter mit Alkohol, Verdampfen des Auszugs und Behandeln des Rückstandes mit Aether, welcher eine grüne wachsartige Materie auszieht, und hierauf mit Wasser, wobei es als eine schleimige, aufgequollene, in kaltem und heißem Wasser fast unlösliche Masse hinterbleibt, die nach dem Trocknen gelblich, durchscheinend und spröde, beim Befeuchten mit Wasser aber wieder schleimig wird; es löst sich nicht in Aether, fetten und flüchtigen Oelen, verdünnten Säuren, kohlenfauren Alkalien und Kalkwasser, wohl aber in Alkohol, concentrirter Essigsäure und verdünnten ägenden Alkalien und wird in seiner geistigen Lösung nicht durch Gallustinktur gefällt. Im unreinen Zustand, wie es sich in der Pflanze vorfindet, wird es von kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten aber abgeschieden.

Apiin ist ein neuerdings von Braconnot in *Apium Petroselinum* und in geringer Menge in *Apium graveolens* vorkommender, dem Calendulin sich anschließender Stoff benannt worden; er wird erhalten, wenn man die Petersilie mit Wasser auskocht, kochend filtrirt und die beim Erkalten sich bildende Gallerte mit kaltem Wasser auswäscht, dann ausdrückt und trocknet. Das Apiin ist gelblich weiß, pulverig, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geruch- und geschmacklos, wird in der Hitze unter Aufblähen dunkler, in größerer Hitze zerseht, verbrennt mit Flamme, giebt bei der trocknen Destillation ein saures Destillat, löst sich nur wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser und auch in kochendem Alkohol und gelatinirt beim Erkalten beider Lösungen wieder; die kalte wässerige Lösung wird durch schwefelsaures Eisenorydul blutroth gefärbt, sonst aber durch keins der bekannten Reagentien verändert; die heiß bereitete wässerige Lösung wird in der Wärme durch Galläpfelaufguss nicht verändert, beim Erkalten bildet sich aber eine weiße, undurchsichtige Masse, die in der Wärme wieder flüssig wird. In verdünnten Alkalien, in Kalkwasser und doppelt kohlenfaurem Natron löst sich das Apiin und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert niedergeschlagen. Eine merkwürdige Umänderung erleidet das Apiin durch die Säuren; wird eine heiß bereitete Lösung desselben mit etwas Schwefelsäure gekocht, so trübt sie sich nach einiger Zeit und verwandelt sich in einen gelblichen Brei, welcher auf dem Filter ausgewaschen und getrocknet gelblich weiß ist, am Gewicht von dem angewandten Apiin fast gar nichts verloren hat und sich von diesem nun nur darin unterscheidet, daß er sich aus seinen Lösungen nicht mehr als Gallerte, sondern als ein weißes Sediment abscheidet und die Lösung durch schwefelsaures Eisenorydul in blutrothen Flocken gefällt wird. Da in der von dem Brei abfiltrirten sauren Flüssigkeit eine geringe Menge Zucker nun enthalten ist, so ist Braconnot der Meinung, daß das gelatinirende Apiin eine Verbindung von dem flockigen Körper mit einem andern Stoff sei, der durch Einwirkung der Schwefelsäure in Zucker verwandelt werde. Das Apiin wird durch Salpetersäure in viel Kohlenstoffsaure und

wenig Drallsäure, und durch Chlor in eine gelbliche, nicht in heißem Wasser, aber in Alkohol und Alkalien lösliche Substanz und etwas Kohlenstoffsäure (?) verwandelt. Durch Kochen mit reiner Kalilauge scheint das Mucin nicht verändert zu werden und die Lösung in Kalkwasser giebt beim Verdunsten einen Rückstand, der sich wieder in Wasser löst und bei der Vermischung mit Säuren coagulirt. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und wird von Braconnot zwischen die Gummiarten und Harze gestellt.

Zucker, s. Bd. 1. S. 679.

Unter dem Namen Zucker werden im weiteren Sinn und nach dem älteren Sprachgebrauch gewöhnlich die süß schmeckenden, in Wasser und Weingeist löslichen Pflanzenstoffe bezeichnet; im engeren Sinn und dem neueren Sprachgebrauch zu Folge versteht man hierin nur diejenigen Materien, welche die Eigenschaft haben, in ihrem in hinreichendem Wasser gelösten Zustand durch die Einwirkung des Ferments in Weingeist und Kohlenensäure zu zerfallen, ohne daß hierbei der Zutritt von Luft erforderlich ist. Diese Eigenschaft zeigen der Rohrzucker, der Traubenzucker, der Schleimzucker, der Milchzucker und der von Wiggers in dem Mutterkorn aufgefundene Schwammzucker.

1) Der Rohrzucker findet sich nicht allein in den verschiedenen Zuckerrohrarten, in dem Saft des Ahorns und der Runkelrübe, sondern auch in Juglans regia, in den Bataten (von *Ipomoea Batatas* Lam. *Convolvulus Batatas* Linn., einer in Amerika einheimischen und in den tropischen Ländern, auch in Portugal, Spanien und im südlichen Frankreich wegen der essbaren Wurzeln cultivirten Pflanze), in den Restarien vieler Blüthen, in den Knollen von *Lathyrus tuberosus* und in geringeren Mengen in vielen Pflanzen vor.

Der Zucker schmilzt nach Proust bei 142° , nach Peligot aber erst bei $+ 180^{\circ}$ C. zu einer klebrigen, farblosen Flüssigkeit, welche beim raschen Abkühlen zu einer durchsichtigen amorphen Masse erstarrt, die als Gerstenzucker bekannt ist und die Eigenschaft hat, nach längerem Aufbewahren wieder in den krystallinischen Zustand überzugehen, indem sie undurchsichtig wird und nun beim Zerschlagen die gewöhnlichen Spaltungsflächen des krystallisirten Zuckers zeigt. Wird der Zucker etwas höher erhitzt, so wird er braun und bei $+ 210$ bis 220° verwandelt er sich unter Aufblähen und Entwicklung von Wasser mit Spuren eines brenzlichen Oeles und von Essigsäure, aber keines anderen Produktes, in eine schwarze, dem Anthracit ähnliche, glänzende, poröse Masse, welche nach Peligot der Hauptsache nach aus einem eigenthümlichen Stoff, Caramel benannt, besteht, der auf die Weise rein dargestellt wird, daß man die Masse in wenig Wasser löst und die Lösung mit Alkohol vermischt, wo der Caramel rein niederfällt; nach dem Trocknen stellt er ein tief dunkelbraunes oder schwarzes Pulver dar, was keinen Geschmack und keine Wirkungen auf Pflanzenfarben hat und sich leicht mit schöner Sepiafarbe in Wasser, aber nicht in Weingeist löst; die Lösung ist nicht gährungsfähig und wirkt auf basische Bleisalze und auf Barytwasser fallend; der Caramel bildet sich auch aus dem Traubenzucker und ist nach Peligot der Formel $C_{12} H_{20} O_{11}$ entsprechend zusammengesetzt, wonach er wie der Rohrzucker in seiner Verbindung mit Bleioryd zusammengesetzt und seine Bildung auf die Weise zu erklären ist, daß der Zucker in der Hitze bloß die Elemente von 2 Äquivalenten Wasser abgiebt. — Wird der Zucker oder Caramel noch höher erhitzt, so entläßt er noch eine neue Quantität

Wasser und verwandelt sich in eine in Wasser unlösliche Masse, bei noch höherer Hitze entwickeln sich brennbare Gasarten und es hinterbleibt eine schwer verbrennliche Kohle.

Wird der Zucker mit der achtfachen Menge Kalt innigst vermengt in einer Retorte bis auf 140° erhitzt, so bläht sich das Gemenge plötzlich auf und es destillirt unter schwacher Entwicklung brennbarer Gasarten eine Flüssigkeit über, welche, ein Gemenge von Aceton und einem anderen Körper, Metaceton benannt ist; letzteres wird durch Schütteln mit Wasser, worin es unlöslich ist, und wiederholtes Rectificiren rein abgeschieden; es ist nach Fremy tropfbar-flüssig, farblos, hat einen angenehmen Geruch, siedet bei $+ 84^{\circ}$, löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser, und ist der Formel $C_6 H_8 O$ entsprechend zusammengesetzt.

Der Zucker löst sich, wie bereits im ersten Band erwähnt ist, in allen Verhältnissen in heißem Wasser; die Lösung hat die Eigenschaft, das polarisirte Licht nach Links zu drehen; die bei $+ 110^{\circ}$ gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weißen, festen, aus kleinen, an einander hängenden Krystallen gebildeten Masse (Hutzucker, Zeltchen u. s. w.) und erregt beim Sieden durch Zerplagen der die Dampfbälchen umgebenden Haut ein bemerkbares Geräusch; die kalte, gesättigte Zuckerlösung hat eine dickflüssige, zähe Beschaffenheit (Syrup). In den verschiedenen Concentrationen zeigt nach Niemann eine Zuckerlösung

von 1,0179 spec. Gewicht = 5 % Zucker	von 1,1781 spec. Gewicht = 40 % Zucker
" 1,0367 " " = 10 " "	" 1,2043 " " = 45 " "
" 1,0600 " " = 15 " "	" 1,2325 " " = 50 " "
" 1,0830 " " = 20 " "	" 1,2602 " " = 55 " "
" 1,1056 " " = 25 " "	" 1,2822 " " = 60 " "
" 1,1293 " " = 30 " "	" 1,3160 " " = 65 " "
" 1,1533 " " = 35 " "	" 1,3430 " " = 70 " "

an. Durch Zusatz von $\frac{1}{20}$ Drallsäure, Citronensäure oder Aepfelsäure wird die siedende concentrirte Zuckerlösung augenblicklich dünnflüssig und verliert die Eigenschaft zu krystallisiren, ohne daß diese durch Zusatz von Alkalien wieder hervorgerufen werden könne. An der Luft ist die reine Zuckerlösung, wie der Rohrzucker selbst, unveränderlich, wenn sie im Schatten steht und vor dem Hineinfallen fremder Körper geschützt ist; im Sonnenlicht aber bedeckt sie sich zuweilen mit Schimmel und in Berührung mit manchen Pflanzen oder Thierstoffen erleidet sie eine eigenthümliche Zersetzung, indem der Zucker bestimmt wird, in Kohlensäure und Alkohol zu zerfallen (vergl. Bd. 2 unter Gährung). Wird eine sehr concentrirte Zuckerlösung längere Zeit bis zum Kochen erhitzt, wobei ihre Temperatur auf $+ 110^{\circ}$ steigt, so geht ein Theil des Rohrzuckers in Schleimzucker und Traubenzucker über, und wird sie mit verdünnter Schwefelsäure oder Weinsäure gekocht, so bildet sich Traubenzucker.

In Alkohol ist der Zucker, je nach der Concentration, verschieden löslich; wasserfreier Alkohol nimmt im Kochen nur $\frac{1}{80}$, Weingeist von 0,83 spec. Gewicht aber schon $\frac{1}{4}$ auf; beim Erkalten der Lösungen schießt ein großer Theil des aufgelösten Zuckers wieder in Krystallen an; sie werden durch Aether gefällt.

Chlor wirkt nach Liebig nicht auf den Zucker, wenn beide wasserfrei sind; ist das Gas aber im feuchtem Zustand, so wird es nach Priestley, Lavoisier und Vogel langsam von pulverisirtem Zucker absorbiert und dieser unter Entwicklung von Kohlensäure in eine braune, salzsäurehaltige, zerfließliche Masse verwandelt; wird hingegen Chlorgas

durch eine siedende Zuckertlösung geleitet, so wird Salzsäure und eine andere Säure gebildet, die nach *Che nevir* Apfelsäure, nach *Simonin* aber eine eigenthümliche, nicht krystallisirbare und dieselbe ist, welche sich bei der Einwirkung des Chlors auf Gummi bildet. Schmelzender Zucker wird von Chlorgas unter Entwicklung von Salzsäure in eine chlorhaltige Kohle verwandelt. — Jod wirkt nicht auf den Zucker färbend.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Rohrzucker mit brauner Farbe unter Bildung von Zuckerschwefelsäure (s. unten bei Traubenzucker) und einer braunen Materie von sauren Eigenschaften; beim Erhitzen entwickelt sich schwefelige Säure. Wird Meliszucker mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so entsteht nach einiger Zeit eine sehr heftige Erhitzung und der Zucker verwandelt sich unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Ameisensäure in einen weichen Brei von kohlen schwarzer Farbe, welcher beim Auswaschen mit Wasser ein schwarzes kohliges Pulver zurückläßt. — Durch concentrirte Salzsäure wird der Zucker leicht gelöst und beim Erwärmen in einen schwarzen, dicken, harzähnlichen Brei verwandelt. — Concentrirte Arsensäure zu Zuckertlösung gesetzt, bewirkt in einigen Stunden eine rosenrothe, später eine purpurrothe und zuletzt eine braune Färbung unter schwacher Entwicklung von Essigsäure; die Farbe wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert; wird die Arsensäure durch Schwefelwasserstoff entfernt, so erhält man eine süßschmeckende, bläugelbe Flüssigkeit, welche durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt wird.

Der Rohrzucker wird nach *Malaguti* und *Boucharat* durch den Contact mit verdünnten Mineralsäuren und selbst mit stärkeren organischen Säuren erst in Traubenzucker und bei längerer Einwirkung in mit dem Humin oder der Humusäure ähnliche oder identische Körper, in Sachulmin und Sachulmsäure verwandelt, ohne daß die Säuren selbst eine Veränderung erleiden; diese wirken hierbei theils durch ihre Menge, theils nach ihrer Natur verschieden energisch; so wirken Salpetersäure und Schwefelsäure am schnellsten, Phosphorsäure und Arsensäure hingegen langsamer, als Weinsäure und Drallsäure. Findet Luftzutritt statt, so bildet sich unter Sauerstoffabsorption zugleich Ameisensäure. — Das Sachulmin setzt sich beim langen Kochen einer Auflösung von Zucker in sehr verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure in braunen, glänzenden, dem Ansehen nach krystallinischen Flittern in Begleitung von Sachulmsäure ab, von der es durch Behandlung mit Ammoniak getrennt wird, die nur die Sachulmsäure löst; diese Lösung ist braun und wird durch Säuren in braunen Flocken niederschlagen, die nach dem Auswaschen und Trocknen ein braunes, glanzloses Pulver darstellen; die Säure ist unlöslich in Alkohol und Aether und geht bei längerem Sieden mit Wasser wieder in Sachulmin zurück; die Sachulminsäure ist nach *Malaguti* der Formel $C_{24} H_{11} O_9$ entsprechend zusammengesetzt und verbindet sich mit Kupferoxyd und Silberoxyd in solchen Verhältnissen, daß ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{30} H_{15} O_{15}$ ausgedrückt werden muß, also mit der der Humusäure stimmt, womit *Boullay* und *Malaguti* dieses Zerlegungsprodukt des Zuckers identisch betrachten; *Liebig* bezweifelt jedoch die Identität dieser Stoffe zu Folge der Versuche *Stein's*, welcher beim Sieden des Zuckers mit einer weniger verdünnten Salzsäure ein braunes bis braunschwarzes Pulver erhielt, das der Formel $C_{24} H_{11} O_9$ entsprechend zusammengesetzt war.

Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, giebt außer Kohlen säure und Ameisensäure noch einen eigenthümlichen, den ätherischen

Teilen sich anschließenden Körper, und mit übermangansaurem Kali Manganhyperoxyd und oxalsaures Kali.

Durch concentrirte Salpetersäure wird der Zucker in Kohlensäure, Oxalsäure und eine dritte Säure, in Zuckersäure, Acidum saccharicum verwandelt; diese letztere Säure wurde bereits von Scheele beobachtet, aber für Aepfelsäure betrachtet; Vogel, Berzelius und Trommsdorff thaten jedoch dar, daß diese Säure keine Aepfelsäure sei, konnten jedoch über die Natur desselben nicht ins Reine kommen, bis Guerin Varry sie als eine eigenthümliche erkannte und von der von ihm gefundenen Zusammensetzung derselben ($= C_4 H_4 O_6$ oder $2 C_2 O_3 + 3 H$) ausgehend sie Hydroxalssäure, Acidum hydroxalicum benannte; Erdmann hielt sie mit der geschmolzenen Weinsäure für identisch und Hess schrieb ihr noch später eine gleiche Zusammensetzung mit der wasserfreien Schleimsäure zu, die wahre Natur dieser Säure scheint jedoch erst Thaulow dargethan zu haben, obgleich die späteren Versuche von Heinz zum Theil mit den von Thaulow gefundenen Thatsachen in Widerspruch stehen. Guerin Varry erhielt die von ihm beschriebene Säure auf die Weise, daß er 1 Theil Gummi mit 2 Theilen Salpetersäure und 1 Theil Wasser in einer Retorte mit Vorlage so lange mäßig erhitzte, bis die Auflösung und die Entwicklung von Salpetergas vollständig vorüber war, worauf noch eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak gesättigt, die zugleich gebildete Oxalsäure nun durch salpetersauren Kalk niedergeschlagen, das Filtrat durch essigsaures Blei gefällt und das gebildete hydroxal-saure Blei durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde; die auf diese Weise erhaltene unreine Säure wurde dann nochmals mit Ammoniak gesättigt, die Flüssigkeit durch thierische Kohle entfärbt, das Filtrat durch Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Erdmann verfuhr auf ähnliche Weise, nur daß er nach der Fällung der Oxalsäure das Filtrat mit Alkohol vermischte, den Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak digerirte und nach der Lösung in Wasser durch Bleizucker fällte, die Bleiverbindung aber durch Schwefelwasserstoff zersetzte und die erhaltene Säure durch mehrmalige Bindung derselben mit Bleioxyd und Zersetzung durch Schwefelwasserstoff reinigte. Nach Thaulow erhitzt man 1 Theil Zucker oder Gummi mit 2 Theilen Salpetersäure, welche mit 10 Theilen Wasser verdünnt worden ist, so lange, als noch eine Einwirkung bemerklich ist, sättigt dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk vollständig, fällt das Filtrat durch essigsaures Bleioxyd, zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, sättigt die Säure zur Hälfte mit Kali, verdampft im Wasserbad, löst das beim Erkalten austrystallisirende saure zuckersaure Kali in Wasser, behandelt die Lösung mit thierischer Kohle, verdampft wiederum zur Krystallisation, fällt die wässrige Lösung der Krystalle in Wasser durch essigsaures Bleioxyd und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. — Die Zuckersäure krystallisirt nicht, sondern bildet im concentrirten Zustand einen sehr sauren farblosen Syrup, der an der Luft Feuchtigkeit anzieht und nach Varry nach langem Stehen farblose Krystalle bildet; sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, wenig in Aether, zersetzt sich im verdünnten Zustand beim längeren Aufbewahren unter Schimmelbildung und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffgasentwicklung auf; die wässrige Lösung fällt Kalk und Barytwasser in weißen, in überschüssiger Säure löslichen Flocken, schlägt Kalk- und Barytsalze nicht nieder und bewirkt auch in salpetersaurem Silberoxyd keinen, bei

Zusatz von Ammoniak aber einen weißen Niederschlag, der durch das gelindeste Erwärmen zu Metall reducirt wird und die innere Fläche des Gefäßes mit einem spiegelnden Ueberzug bekleidet. Durch Erwärmen mit Salpetersäure geht die Zuckersäure in Kohlensäure, Dralsäure und Wasser, durch Erhitzen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser über; mit überschüssigen wässerigen Alkalien erhitzt, wird sie stark gebräunt. Die Zuckersäure ist nach Thaulow der Formel $C_{12} H_{10} O_{16}$ entsprechend zusammengesetzt, bildet aber mit den Basen eine zahlreiche Klasse von Verbindungen, in denen die Elemente von bis 5 Aequivalenten Wasser durch basische Körper vertreten werden, also die wasserfreie Zuckersäure = $C_{12} H_5 O_{11}$ zu betrachten ist. Zuckersaures Kali = $KO + C_{12} H_5 O_{11} + 4 HO$, krystallisirt in farblosen, feinen, kurzen, concentrisch gruppirten, schiefen, rhombischen Nadeln oder Prismen und löst sich schwer in Wasser. Zuckersaures Ammoniak = $H_4 NO + C_{12} H_5 O_{11} + 4 HO$, ist dem vorigen ähnlich. Zuckersaures Zinkoxyd = $2 ZnO + C_{12} H_5 O_{11} + 3 HO$, erhalten durch Lösen von Zink in wässeriger Zuckersäure, schlägt sich bei Annäherung der Neutralität in der Flüssigkeit als ein weißes, krystallinisches, körniges Pulver nieder. Zuckersaure Bleisalze sind $C_{12} H_5 O_{11} + 2 PbO + 3 HO$, ferner $+ 3 PbO + 2 HO$ und endlich $+ 5 PbO$; letzteres erhält man durch Eintropfen von Kalisalz oder freier Säure in eine kochende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. — Heinz fand in Beziehung auf die Darstellung der Zuckersäure, daß die gleichzeitige Bildung von Dralsäure besser durch eine niedrige Temperatur als durch Verdünnung der Salpetersäure mit Wasser vermindert werde, weshalb er nach der ersten Einwirkung die Temperatur nicht über 50° steigen läßt. Die reine Säure läßt sich nicht aus dem Bleisalz, sondern aus dem Cadmiumsalz durch Schwefelwasserstoff gewinnen, da ersteres immer eine gewisse Menge derjenigen Säure enthält, an der es zuvor gebunden war. Er sättigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit, die nach der Einwirkung der Salpetersäure von 1,25 bis 1,30 spec. Gewicht auf Zucker erhalten worden ist, mit trockenem kohlensaurem Kali, setzt so viel Essigsäure zu, daß deren Geruch zu erkennen ist, und läßt das Kalisalz krystallisiren, dann auspressen und hierauf so oft umkrystallisiren, bis es farblos und rein von anderen Salzen ist, worauf es in Wasser gelöst, durch salpetersaures oder schwefelsaures Cadmiumoxyd gefällt und der reine Niederschlag in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Die so erhaltene Zuckersäure bildete nach dem Trocknen in luftleerem Raum eine spröde, gummiartige, an der Luft sogleich feucht werdende Masse; außer den bereits oben angegebenen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, daß die so bereitete Säure durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert wird, beim Schmelzen mit Kalihydrat bei einer ohngefähr $+ 250^\circ C.$ betragenden Temperatur in Dralsäure und Essigsäure zerfällt und die Masse beim Uebergießen mit Schwefelsäure außer dem Geruch der Essigsäure auch den der Buttersäure entwickelt. In Beziehung auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der Zuckersäure, deren Zusammensetzung nach Heinz entweder $C_6 H_4 O_7 + HO$ oder $C_{12} H_5 O_{14} + 2 HO$ ist, dieser aber die erstere Formel als die richtigere annimmt, ist Nachstehendes zufolge der von diesem Chemiker angestellten Versuche zu ergänzen. Saures zuckersaures Kali = $KO + 2 C_6 H_4 O_7 + HO$ bläht sich in der Dige auf, ohne zu schmelzen, und hinterläßt in höherer Temperatur kohlen-saures Kali: Neutrales zuckersaures Kali = $KO + C_6 H_4 O_7$,

krystallisirt in größeren Massen ziemlich leicht und ist ungemein löslich in Wasser, ohne an feuchter Luft zu zerfließen. Zuckersaures Natron konnte weder als saures noch als neutrales Salz deutlich krystallinisch erhalten werden, bildete vielmehr eine gummi- und syrupartige Masse. Zuckersaures Ammoniak = $H_4 NO + 2 C_6 H_4 O_7 + HO$, krystallisirt in vierseitigen Säulen; das neutrale Salz bildet eine gummiähnliche Masse. Zuckersaure Kalkerde = $CaO + C_6 H_4 O_7 + HO$, ist etwas in kaltem, noch mehr in kochendem Wasser löslich und schießt aus der kochend bereiteten Lösung in Krystallen an, die sich nur schwierig wieder in Wasser lösen. Zuckersaurer Baryt = $BaO + C_6 H_4 O_7 + HO$, ist vorigem Salz ähnlich. Zuckersaure Magnesia = $MgO + C_6 H_4 O_7 + 3 HO$, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich und daraus krystallisirbar. Zuckersaures Eisenorydul bildet eine gummiartige, nicht krystallisirbare Masse; das Drydsalz ist nur im gelösten Zustand bekannt und scheint in Berührung mit Eisenorydhydrat ein unlösliches Salz zu bilden. Zuckersaures Zinkoryd = $2 ZnO + 2 C_6 H_4 O_7 + HO$, scheint in rechteckigen Prismen zu krystallisiren. Zuckersaures Cadmiumoryd = $CdO + C_6 H_4 O_7$, ist meist nadel-förmig, oft aber auch concentrisch zu Kugeln gruppirt, in heißem Wasser etwas mehr als in kaltem löslich. Zuckersaures Bleioryd von einer constanten Zusammensetzung konnte Heing nie erhalten, indem es immer Essigsäure enthielt. Zuckersalpetersaures Bleioryd = $(PbO + C_6 H_4 O_7) + (PbO + NO_3)$, bildet weiße, aus höchst feinen Blättchen von der Form rechteckiger Sechsecke bestehende Krystallschuppen, ist fast unlöslich in Wasser, explodirt beim Erhitzen mit schwacher Feuererscheinung und wird dabei durch ausgeschiedene Kohle schwarz. Zuckersaures Bismuthoryd ist ein weißer, flockiger, in Wasser gänzlich unlöslicher Niederschlag. Zuckersaures Kupferoryd ließ sich nicht krystallisirt darstellen. Zuckersaures Silberoryd = $AgO + C_6 H_4 O_7$, ist in Wasser etwas löslich und daraus krystallisirbar in meistens dünnen Blättchen, die von zwei parallelen geraden und zwei gebogenen Linien umschlossen zu sein scheinen.

Der Zucker läßt sich mit Kalilauge, Kalk- und Barytwasser bis zum Sieden erhitzen, ohne daß eine Veränderung eintritt; wird er jedoch längere Zeit hindurch hiermit gekocht, so wird die Flüssigkeit braun, bei Zutritt von Luft bildet sich hierbei Ameisensäure, welche mit dem Alkali in Verbindung tritt, und zwei neue Säuren, die von Peligot entdeckt worden sind, nämlich die Melasinsäure und Glucinsäure, und eine eigenthümliche, auf Silberoryd sehr schnell reducirend wirkende Substanz. Die Glucinsäure bildet sich aus Traubenzucker, wenn man eine mit Kalk oder Baryt gesättigte Lösung desselben in einem verschlossenen Gefäß sich selbst überläßt, wo in einigen Wochen die Flüssigkeit ihre alkalische Reaction verliert und die Basen selbst durch Kohlenensäure nicht mehr abgeschieden werden können. Die Flüssigkeit wird nun mit basisch essigsaurem Bleioryd gefällt und der ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Verdunsten des Filtrates im luftleeren Raum erhält man eine nicht krystallinische, dem Gerbstoff ähnliche Masse, die sehr begierig Wasser anzieht und darin sehr löslich ist; die Lösung schmeckt deutlich sauer und röthet deutlich Lackmuspapier. Alle Salze dieser Säure scheinen in Wasser löslich zu sein mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, welches nach Peligot der Formel $6 PbO + C_{24} H_{15} O_{15}$ entsprechend zusammengesetzt ist. — Die Melasinsäure bildet sich aus dem

Traubenzucker und der Glucinsäure bei Einwirkung von Alkalien in der Wärme und wird erhalten, wenn man eine warm gesättigte Lösung von einer alkalischen Lauge mit geschmolzenem Traubenzucker mischt, wobei unter heftiger Wärme und Wasserdampfentwicklung die Mischung noch dunkler wird; die tiefbraune Flüssigkeit giebt beim Versetzen mit überschüssiger Salzsäure die Melastinsäure als einen schwarzen flockigen Absatz, der durch Waschen mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gereinigt wird. Diese Säure ist nach Dumas' Annahme aus der Peligot'schen Analyse nach der Formel $C_{24} H_{12} O_{10}$ zusammengesetzt, enthält also die Elemente von 1 Aequiv. Wasser weniger, als die von Stein durch Salzsäure aus dem Zucker gewonnene humusartige Materie.

Der Zucker hat die Eigenschaft, sich mit den Alkalien und Metalloxyden zu verbinden und in diesen Verbindungen, welche Saccharate benannt werden, die Rolle einer Säure zu spielen. Zuckerkali erhält man, wenn man Zucker zu Kalilauge mischt, worin er sich auflöst, seine Süßigkeit verliert und beim Abdampfen eine Masse giebt, die in Alkohol unlöslich ist, aber nach der genauen Sättigung mit Schwefelsäure an Alkohol wieder reinen unzersehten Zucker abgiebt. Beim Kochen des Zuckers in Kalilauge färbt sich die Lösung gelb und braun; es scheint sich Traubenzucker zu bilden, mit welchem nach Pelouze das Kali durch Entziehung und Ersetzung seines eignen Wassers eine eigenthümliche Säure, die Kalizuckerensäure, bildet. Zuckerammoniak bildet sich, wenn feingeriebener trockner Zucker über Quecksilber mit Ammoniakgas in Berührung gesetzt wird; so lange er von diesem absorbiert, schrumpft er zusammen, wird zusammenhängend, dicht und weich, so daß er sich mit dem Wasser schneiden läßt, riecht nach Ammoniak und enthält im völlig gefällten Zustand auf 90,28 Theile Zucker 4,72 Theile Ammoniak und 5,00 Theile Wasser, wäre demnach $2 C_{12} H_{10} O_{10} + H_3 N + 2 HO$, an der Luft jedoch zerfällt diese Verbindung schon wieder, indem Ammoniak entweicht und reiner Zucker hinterbleibt. Wird einem Gemische von Zucker und Alkali Indig zugesetzt, so löst sich dieser als farbloser Indig auf, während ein Theil des Zuckers in Ameisensäure übergeht. — Zuckerkalk wird erhalten, wenn man eine Zuckerslösung in der Wärme mit Kalhydrat digerirt; 100 Theile Zucker nehmen hierbei 50 (Daniel) bis 56 (Sann) Theile Kalk zu einer bitterlich alkalisch schmeckenden Flüssigkeit auf, welche beim Erhitzen bis zum Sieden sich trübt und zu einem gallertartigen Kleister (Lauzonne'sches Salz) gerinnt, beim Erkalten aber wieder flüssig wird; der gallertartige Niederschlag kann durch siedendes Wasser ausgewaschen werden und enthält nach dem Trocknen 14 % Kalk und ist nach Peligot der Formel $C_{12} H_{10} O_{10} + CaO$ entsprechend zusammengesetzt; er bildet sich auch beim Vermischen der Zuckerkalkflüssigkeit mit Alkohol. Wird die Zuckerkalklösung zur Trockne verdunstet, so erhält man eine gelbe Masse von muscheligen Bruch. Bleibt die ziemlich concentrirte Lösung einige Zeit lang stehen, so setzt sich nach Daniel kohlenfauer Kalk in kleinen rhomboëdrischen Krystallen ab, sie verliert ihren Geschmack und giebt beim Verdunsten eine feste, bräunliche, durchsichtige gummiähnliche Masse, die in Wasser löslich ist und in dieser Lösung durch essigsaures Bleioxyd, Zinnchlorür und Alkohol gefällt wird. Zuckerbaryt bildet sich beim Vermischen einer Auflösung von 1 Theil Baryt in 3 Theilen siedendem Wasser mit einem Zuckersyrup aus 2 Theilen Zucker und 4 Theilen Wasser, wo nach einigen Augenblicken das Ganze zu einem krystallinischen Brei erstarrt, dessen Consistenz sich noch an

einem warmen Ort vermehrt; nach dem Auswaschen mit kohlenstoffsaurem Wasser und Trocknen erhält man die Verbindung in kleinen, glänzenden, weichen, blättrigen, der Borarsäure ähnlichen Krystallen, deren Lösung alkalisch reagirt und schmeckt und durch Kohlenstoffsaure und alle übrige Säuren zerlegt wird, worauf der süße Geschmack des Zuckers wieder hervortritt. Peligot giebt die Zusammensetzung dieser Verbindung zu $C_{12} H_9 O_9 + BaO + 2 HO$ an; da er aber einen Berechnungsfehler gemacht hat, so drückt Liebig die Resultate durch die Formel $C_{12} H_9 O_9 + BaO + HO$ aus. Zuckerbleioryd, basisches, wird erhalten, wenn man eine Zuckerlösung mit Bleioryd kocht; aus der Flüssigkeit scheidet sich bald ein Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit kochendem Wasser und Trocknen rein ist; die Verbindung ist weiß, voluminös, leicht, ohne Geschmack, in kaltem und heißem Wasser unlöslich, aber in Säuren und selbst in essigsaurem Bleioryd löslich, und brennt wie Zunder fort, wenn sie an einem Punkt angezündet wird. In der Flüssigkeit, aus welcher sich die beschriebene Verbindung abgeschieden hat, ist noch eine andere lösliche von Zucker und Bleioryd enthalten. — Wird eine Auflösung von Zucker und essigsaurem Bleioryd mit überschüssigem Ammoniak vermischt und in einem verschlossenen Gefäß an einem warmen Orte der Ruhe überlassen, so schlägt sich die basische Verbindung im krystallinischen Zustand nieder; im luftleeren Raum getrocknet, ist sie nach der Formel $C_{12} H_{10} O_{10} + 2 PbO$ zusammengesetzt, bei $+ 170^\circ$ verliert sie nach Berzelius und Peligot noch 1 Aequiv. Wasser und ist dann $= C_{12} H_9 O_9 + 2 PbO$, ersterer nimmt aber an, daß sie dann keinen Zucker, sondern Caramel enthalte, während letzterer nachwies, daß die bei 100° getrocknete Verbindung schon diese Zusammensetzung habe und die bei $+ 170^\circ$ getrocknete nach ihrer Zerlegung wieder krystallisirten Zucker gebe.

Der Zucker verbindet sich auch mit Chlornatrium; wird eine Auflösung von 1 Theil Kochsalz und 4 Theilen Zucker in Wasser an trockner Luft der langsamen Verdunstung überlassen, so krystallisirt zuerst Kandiszucker, aus der Mutterlauge, aber später das Zuckerchlornatrium in wohl ausgebildeten Formen; es besitzt einen süßsalzigen Geschmack, zerfließt an feuchter Luft und ist nach Peligot der Formel $2 C_{12} H_9 O_9 + NaCl + 3 HO$ entsprechend zusammengesetzt. — Andere Verbindungen des Zuckers mit Salzen sind noch unbekannt.

Der Zucker verhält sich gegen verschiedene Metallsalze eigenthümlich; er löst kohlenstoffsaures und basisch essigsaures Kupferoryd zu grünen Flüssigkeiten auf, aus denen das Metalloxyd nicht durch Alkalien, wohl aber durch Cyaneisenkalium und Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird; nach Ure soll die Lösung des Grünspans in Zucker sogar gar kein Reagens gefällt werden. Kupferorydhydrat löst sich nach Peligot nicht in reinem Zuckerwasser, wohl aber und mit violetter Farbe bei Zusatz eines löslichen Alkali's. Alle Kupferorydsalze (so wie auch die des Eisenorydes) verlieren nach H. Rose durch Zusatz von Zucker die Eigenschaft, durch Alkalien vollständig gefällt zu werden. Beim Erhitzen der Kupfersalze mit Zuckerlösung werden sie reducirt; aus schwefelsaurem Kupferoryd scheidet sich metallisches Kupfer nebst einer braunen, in Ammoniak löslichen Substanz ab und in der Flüssigkeit bildet sich eine kleine Menge Drydulsalz; aus salpetersaurem Kupferoryd wird nichts gefällt, das Salz aber in Drydulsalz verwandelt und Alkali schlägt nun gelbes Drydulhydrat nieder; aus essigsaurem Kupferoryd wird viel Drydul niedergeschlagen (weßhalb das Linimentum Aeruginis immer einen rothbraunen Niederschlag hat)

und Essigsäure in Freiheit gesetzt, während die übrige Salzlösung beim Verdampfen ein nicht krystallisirbares Magma giebt; aus Kupferchlorid wird Chlorür gebildet, welches sich jedoch erst beim Erfalten abscheidet. Auch Quecksilberchlorid wird durch Kochen mit Zuckerlösung in Chlorür verwandelt und aus Chlorgold wird ein hellrothes, bald dunkelroth werdendes Pulver niedergeschlagen; aus salpetersaurem Silberoxyd wird durch Kochen mit Zuckerlösung ein schwarzes Pulver abgeschieden.

Der krystallisirte Rohrzucker besteht nach den übereinstimmenden Analysen von Prout, Gay-Lussac und Thenard, Ure, Crum, Brunner, Berzelius, Liebig, Dumas und Peligot im Mittel aus 42,3 Th. Kohlenstoff, 6,5 Th. Wasserstoff und 51,2 Th. Sauerstoff, was der Formel $C_{12} H_{11} O_{11}$ entspricht; nach Berzelius enthält er im krystallisirten Zustand nach 5,3 % oder 1 Aequiv. Wasser, welches er bei der Verbindung mit Bleioxyd (nach Houton auch mit Kalk) abgiebt, wonach der wasserfreie Zucker nach der Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ zusammengesetzt wäre. Nach Peligot verliert aber, wie oben bewährt, die Bleiverbindung bei $+ 170^{\circ}$ noch 1 Aequiv. Wasser, ohne daß der in ihr enthaltene Zucker verändert wird; er betrachtet deshalb, und mit ihm auch Liebig, den krystallisirten Rohrzucker als $C_{12} H_9 O_9 + 2 HO$, nimmt aber für den wasserfreien Zucker $C_{24} H_{18} O_{18}$ als die rationelle Formel an, wonach die 4 Aequiv. Krystallwasser zum Theil oder gänzlich in der Kochsalzverbindung durch 1 Aequiv. Chlornatrium und 3 Aequiv. Wasser, in der Kalk- und Barytverbindung durch 2 Aequiv. Kalk und 2 Aequiv. Wasser und in der Bleioxydverbindung durch 4 Aequiv. Bleioxyd vertreten werden. Proust und Döbereiner fanden den krystallisirten Rohrzucker aus 40,00 Theilen Kohlenstoff, 6,67 Th. Wasserstoff und 53,33 Th. Sauerstoff zusammengesetzt, was der Formel $C_{12} H_{12} O_{12}$ entspricht; letzterer nimmt sie zu $C_6 H_6 O_6$ an und betrachtet sie als $C_4 H_6 O_2 + 2 CO_2$, nämlich als Alkohol und Kohlensäure, in welche der Zucker bei der Gährung zerfällt.

2) Der Traubenzucker, der süßschmeckende Theil der Weintrauben und der meisten Früchte, auch wegen seines Vorkommens im Honig Honigzucker, in den Feigen Feigenzucker, in dem Harn und dem Blut der an Diabotes mellitus Leidenden Harnzucker, wegen seiner Bereitung aus Stärke Stärkezucker und wegen seiner lockeren Beschaffenheit Krümelzucker benannt, entsteht durch Transformation aus dem Rohrzucker, der Stärke, Holzfaser und dem Milchzucker bei Behandlung derselben mit Säuren, ferner in der von selbst entstehenden Zersetzung des Stärkekleisters und bei der Einwirkung des Weizenklebers und des Malzes auf Stärkmehl.

Die Gewinnung des Traubenzuckers aus dem Traubensaft und dem Saft mehrerer süßer Früchte ist sehr einfach; der ausgepresste Saft, welcher immer sauer reagirt, wird mit kohlensaurem Kalk — wozu sich am besten feingestößener Kalkstein eignet, da Kreide in der Flüssigkeit schwieriger unter sinkt — gesättigt, nach der Klärung abgeseigt, dann mit Eiweiß gekocht, abgeschäumt und, wenn er kochend heiß ein spec. Gewicht von 1,32 hat, der Abkühlung überlassen. Nach einigen Tagen schießt der Traubenzucker in einer körnigen Masse an, die man abtropfeln läßt und die Mutterlauge nochmals verdampft. Der Saft der Trauben enthält auf 3 Theile krystallisirenden Traubenzucker 1 Theil nicht krystallisirenden Syrup. Die erhaltene krystallinische Masse wird stark gepreßt und, um sie weiß zu erhalten, nochmals in Wasser gelöst und mit thierischer Kohle behandelt.

Aus den Rosinen oder dem Honig gewinnt man den Traubenzucker auf die Weise, daß man, erstere im zerriebenen Zustand, durch Behandlung mit starkem Alkohol zuerst den leichter darin löslichen Schleimzucker aus ihnen zieht, dann stark auspreßt, hierauf mit Wasser auszieht oder darin auflöst, den Auszug oder die Lösung mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, dann die Flüssigkeit durch Eiweiß klärt und wie zuvor weiter behandelt.

Aus dem Harn der an Diabetes mellitus Leidenden kann man den Traubenzucker leicht dadurch abscheiden, daß man zur Krystallisation verdunstet, die Masse mit kaltem Alkohol wäscht und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Nach einer anderen Vorschrift soll man den Harn erst mit kohlensaurem Bleioryd digeriren, das Filtrat durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas vom aufgelösten Bleioryd befreien und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunsten, wo man fast immer einen farblosen Zucker erhält, da das Schwefelblei entfärbend gewirkt hat.

Die Bereitung des Traubenzuckers mittelst Schwefelsäure aus Milchzucker wurde zuerst von Vogel, die aus Stärkmehl von Lowig und die aus dem Holzfaser von Braconnot ermittelt. — Aus dem Milchzucker erhält man den Traubenzucker leicht, wenn man 100 Theile von jenem mit 400 Theilen Wasser und 2 Theilen Schwefelsäure 3 bis 4 Stunden in einer der Siedhize nahen Temperatur erhält, dann die Schwefelsäure durch kohlensauren Kalk oder Baryt neutralisirt und die helle Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz verdunstet, worauf in einigen Tagen die Krystallisation eintritt. — Die von Lowig beobachtete Umänderung des Stärkmehls in Zucker durch Einwirkung von Schwefelsäure wurde von Kirchoff praktisch ausgeführt und das Verfahren später vielseitig verbessert. Die Zeit der Umwandlung des Stärkmehls in Traubenzucker hängt von der Menge der angewandten Säure und von dem Druck ab, dem die Flüssigkeit beim Kochen ausgesetzt wird. Gegenwart von Kleber verhindert die Zuckerbildung, weshalb gewöhnliches Mehl trotz seines großen Stärkmehlgehaltes nicht zur Traubenzuckerbereitung benutzt werden kann. Zur Zeit der Continentsperre, wo die Bereitung des Traubenzuckers wegen des hohen Preises des Rohrzuckers insbesondere lohnend war, entstanden viele Fabriken, die aber nach der Aufhebung des Continentsystems fast größtentheils wieder eingingen; doch wird auch jetzt noch an manchen Orten die Fabrikation des Traubenzuckers aus Stärkmehl im Großen betrieben und man befolgt dabei im Allgemeinen folgendes Verfahren, welches sich auch leicht im Kleinen ausführen läßt. Man löst 1 Theil kleeberfreies Stärkmehl in 4 Theilen verdünnter Schwefelsäure (auf 100 Theile Wasser 1 bis 10 Theile Schwefelsäurehydrat) und kocht — im Großen gewöhnlich mittelst Dampf in hölzernen Gefäßen, im Kleinen in blanken kupfernen Kesseln — unter Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr von ihrem doppeltem Volumen Alkohol gefällt oder gerührt wird, d. h. bis alles durch die Einwirkung der Säure zuerst entstandenen Dextrinummi, welches durch den Alkohol gefällt wird, in durch diesen in dem angegebenen Verhältniß nicht fällbaren Traubenzucker verwandelt worden ist. Bei Anwendung von 1 % Säure auf die Gewichtsmenge des Wassers sind 36 bis 40 Stunden, bei 2½ % Säure 20 Stunden und bei 10 % Säure 7 bis 8 Stunden zur Umwandlung des Stärkmehls in Traubenzucker erforderlich; im Großen nimmt man, um Verluste zu vermeiden, das kleinste Verhältniß von Säure und kocht hinreichend lang,

im Kleinen scheint aber das größere Verhältniß von Säure das vortheilhafteste zu sein. Liebig führt noch an, daß im Großen die Zuckerbildung in 10 bis 12 Stunden beendigt werden kann, wenn man das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Stärkmehl in die kochende verdünnte Schwefelsäure fließen läßt und dann die Abkühlung der Flüssigkeit verhindert; die Flüssigkeit verliert hierbei sehr schnell ihre kleisterartige Beschaffenheit. Nach beendigtem Zuckerbildungsproceß wird die Flüssigkeit durch kohlenfauren Kalk — am besten durch gepulverten Kalkstein — gesättigt, durchgeseibet und klar bis zur dünnen Syrupconsistenz verdampft, wo sie in etwa 3 Tagen krySTALLISIRT; soll jedoch der Traubenzucker ganz weiß sein, so muß die Flüssigkeit vor dem Eindampfen mit thierischer Kohle behandelt werden. Nach *Saussure* enthält man auf diese Weise aus 100 Theilen Stärkmehl 111, nach *Brunner* aber nur 107 bis 108 Theile festen Traubenzucker. — Aus Holz oder ähnlichen Substanzen, wie Sägespänen, Stroh, Lumpen von Leinwand, gepulverter Rinde u. s. w., erhält man nach *Braconnot* am besten auf die Weise Traubenzucker, daß man 12 Theile feinzerschnittene Leinwand in einer Reibschale unter fleißigem Umrühren mit 17 Theilen concentrirter Schwefelsäure (nach *Vogel* besser aus 5 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser bestehend) in ganz kleinen Portionen vermischt, so daß keine Erhitzung entsteht, dann die entstandene zähe, homogene, wenig gefärbte Masse 24 Stunden unter öfterem Umrühren stehen läßt, sie nun mit der hinreichenden Menge Wasser verdünnt und zuletzt 10 Stunden lang kocht; dann wird die Säure durch kohlenfauren Kalk gesättigt u. s. w. 100 Theile Leinwand geben nach *Braconnot* 114, nach *Guérin Barry* 115,7 Theile krySTALLISIRTE Traubenzucker.

Die jetzt am allgemeinsten befolgte Methode der Umwandlung des Stärkmehls in Traubenzucker ist die mittels der Diastase (s. unten) oder des gekeimten Gerstenmalzes, welche besonders von *Payen*, *Perroz* und *Guérin Barry* theoretisch und durch *Dubrunfaut* und *Fouchar* praktisch ausgeführt worden ist. Man verfährt am besten auf die Weise, daß man 1 Theil Stärkmehl mit 4 Theilen kaltem Wasser zu einem Brei anrührt, das Gemenge in 20 Theile kochendes Wasser gießt und den entstandenen, bis auf 65° C. abgekochten Kleister entweder mit 0,25 Theil Gerstenmalz oder einer Auflösung von 0,02 Theil Diastase in 0,2 Theilen Wasser einige Stunden lang bis auf eine 60 bis 65° C. nicht übersteigenden Temperatur erhitzt; sobald die abgekühlte Flüssigkeit durch Jodauflösung keine Farbe mehr annimmt und durch Alkohol nicht mehr gefällt wird, ist der Zuckerbildungsproceß beendigt, und sie wird dann bei möglichst niedriger Temperatur zur KrySTALLISATION befördert. Es wird jedoch auf diese Weise nie oder nur auf sehr umständliche Weise alles aus dem Stärkmehl gebildete Gummi in Traubenzucker verwandelt, weshalb die Flüssigkeit eine Lösung beider Stoffe darstellt, wodurch die KrySTALLISATION des Zuckers sehr verhindert wird. Man dampft daher die Flüssigkeit nur zur Syrupconsistenz ab und bringt sie unter dem Namen *Extrinsyrup* in Handel; sie läßt sich sehr leicht in die weinige Gährung versetzen und durch Alkohol der Zuckergehalt ausziehen oder bestimmen.

Die bestimmtesten Versuche haben dargethan, daß der Traubenzucker, Harnzucker und der mittels Schwefelsäure aus Holz und Stärkmehl und der mittels Diastase aus letzterem gewonnene Zucker ganz identisch sind; nur der von den Bienen producirte Traubenzucker scheint anfangs

eigenthümlich modificirt zu sein, indem er in den Bienenzellen an einem trocknen Orte aufbewahrt, lange Zeit halbflüssig, durchsichtig und fadenziehend bleibt, aber nach der Schmelzung mit etwas Wasser, behufs der Abscheidung des Wachses, also im verdünnten Zustand nach einigen Tagen zu einer festen Masse erstarrt. Der Traubenzucker krystallisirt aus der weingeistigen Lösung nach Saussure in farblosen quadratischen harten Tafeln oder Würfeln; in der concentrirten wässerigen Lösung geseht er zu einem festen Brei, der aus feinen Körnern besteht und aus größeren Massen eines nicht zu concentrirten Syrupes setzt er sich zuweisen in großen, halbkugelförmigen, harten Krystallmassen ab, die aus feinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehen; er ist von 1,38 bis 1,39 spec. Gewicht; im pulverförmigen Zustand auf die Zunge gebracht, schmeckt er zugleich stechend und mehlig, und wenn er sich aufzulösen beginnt, schwach süß und zugleich etwas schleimig, in der Auflösung aber süßer, jedoch verursachen $2\frac{1}{2}$ Theil Traubenzucker nicht mehr Süßigkeit als 1 Theil Rohrzucker. Er schmilzt bei $+100^\circ$ oder etwas darüber, verliert dabei 8 bis 9% oder 2 Aequiv. Wasser und bildet nach dem Erkalten eine gelbliche, durchsichtige Masse, die zuerst Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und dadurch flüssig wird, ehe sie wieder zu einer körnigen Krystallisation erstarrt; bei $+140^\circ$ verwandelt er sich in Caramel (vergl. diesen), und in noch höherer Temperatur giebt er dieselben Zerlegungsprodukte) wie der Rohrzucker; der mittels Malz aus Stärkmehl bereitete Zucker wird nach Guerin Barry bei $+65^\circ$ weich, bei 70° teigig und bei 90 bis 100° syrupartig, wobei er 9,8 % Wasser verliert. Der Traubenzucker löst sich schwieriger in kaltem Wasser als der Rohrzucker, indem er $1\frac{1}{3}$ bis $1\frac{1}{2}$ seines Gewichtes bedarf; in heißem Wasser ist er in jedem Verhältniß löslich, doch hat die concentrirteste Lösung nie die Consistenz einer gesättigten Rohrzuckerlösung; die wässerige Lösung hält und verändert sich unter denselben Umständen, wie die des Rohrzuckers. Er löst sich bei $+25^\circ$ in der 8fachen Menge Weingeist von 85 % und in der 20fachen Menge Alkohol; aus der heiß bereiteten geistigen Lösung schießt er nach Berzelius in körnigen Krystallen an, welche jedoch Alkohol enthalten.

Gegen Schwefelsäure verhält sich der Traubenzucker abweichend von dem Rohrzucker, indem er nicht wie dieser verkohlt, sondern von concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelblicher oder bräunlicher Farbe aufgelöst und eine eigenthümliche Verbindung, die Zuckerschwefelsäure gebildet wird. Man erhält diese Säure nach Peligot auf die Weise, daß man den Traubenzucker im Wasserbad schmilzt und die fließende Masse in sehr kleinen Antheilen (zur Vermeidung aller höheren Erhitzung) mit concentrirter Schwefelsäure unter fortwährender Abkühlung vermischt; die gar nicht oder wenig gefärbte Masse wird in Wasser gelöst und mit kohlenstoffsaurem Baryt gesättigt, wobei schwefelsaurer Baryt zu Boden fällt und zuckerschwefelsaurer Baryt gelöst bleibt. Die Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd in kleinen Antheilen versetzt, giebt erst einen farbigen Niederschlag, während der spätere farblose zuckerschwefelsaures Bleioxyd und bei $+170^\circ$ getrocknet nach der Formel $4\text{PbO} + \text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{20} + \text{SO}_2$ zusammengesetzt ist. Wird das Bleisalz in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man eine Auflösung von Zuckerschwefelsäure, welche einen süßsauren Geschmack hat, die blauen Pflanzenfarben röthet, Barytsalze nicht fällt und mit fast allen Basen lösliche Salze bildet, durch gelindes Erwärmen und Abdampfen aber, selbst im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur, in Zucker

und freie Schwefelsäure zerfällt und nun auch die Barytsalze niederschlägt. — Gegen verdünnte Schwefelsäure und andere Säuren verhält sich der Traubenzucker im Allgemeinen wie der Rohrzucker, indessen erfolgt die Zersetzung in Sacchulin und Sacchulinsäure nicht so rasch. Concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn in Aepfelsäure.

Von Alkalien, welche im verdünnten Zustand nur nach und nach beim Sieden zerlegend auf den Rohrzucker wirken, wird der Traubenzucker augenblicklich in eine braune oder braunschwarze Materie verwandelt, die sich bei Anwendung von Kalihydrat aus der ganzen Quantität des Traubenzuckers bildet. Auch Bleioryd bewirkt beim Sieden mit einer Lösung des Traubenzuckers eine Bräunung desselben. — Kalk, Baryt und Strontian lösen sich jedoch in Traubenzuckersyrup ohne Zersetzung des Zuckers, wenn der Zucker in Ueberschuß bleibt und die Temperatur nicht erhöht wird; man erhält dann beim Verdampfen im luftleeren Raum eine weich bleibende, klebrige, in Alkohol lösliche Masse, welche in der Wärme unter gleichzeitiger Bildung von kohlensaurem Erdalkali braun wird. Die Lösungen der erdigen Alkalien in Traubenzuckersyrup reagiren alkalisch und haben einen minder süßen Geschmack; wird ihnen so viel Aegkalk zugesetzt, daß der süße Geschmack gänzlich verschwindet und Alkali vorherrscht, so bildet sich eine basische lösliche Verbindung von Traubenzuckeralkali, die durch Alkohol in weißen käsigen Flocken gefällt wird und nach dem Auswaschen mit Alkohol eine weiße Masse bildet, welche durch Anziehung von Feuchtigkeit durchscheinend wird, nach dem vollkommenen Austrocknen, wo sie jedoch leicht gebräunt wird, 24,26 % Kalk enthält, was nahe 2 Aequiv. entspricht, und bei der Zersetzung mit Kohlenensäure wieder unveränderten Traubenzucker giebt. Traubenzuckerbaryt erhält man nach Peligot, wenn man Auflösungen von Baryt und Traubenzucker in verdünntem Holzgeist mit einander vermischt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet, welcher mit immer mehr concentrirterem Holzgeist gewaschen, gepreßt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure und Aegkalk getrocknet, ein weißes, sehr poröses Pulver giebt; bis + 100° erhitzt, wird es gelblich, enthält dann 37 bis 38 % Baryt und ist dann wahrscheinlich der Formel $C_{24} H_{28} O_{28} + 3 BaO$ entsprechend zusammengesetzt; kommt der weiße Niederschlag mit Wasser in Berührung, so wird er beim Austrocknen braun. Traubenzuckerbleioryd erhält man, wenn eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von essigsaurem Bleioryd mit überschüssiger Traubenzuckerlösung vermischt wird; der anfänglich wieder verschwindende Niederschlag ist zuletzt bleibend und wird nach dem Waschen im luftleeren Raum getrocknet; im luftleeren Raum bis 150° erhitzt, verliert die Verbindung ihre weiße Farbe und wird gelblich; Peligot fand ihre Zusammensetzung = $C_{24} H_{21} O_{21} + 6 PbO$; Liebig berechnet aber aus Resultaten Peligot's die Formel $C_{12} H_{11} O_{11} + 3 PbO$, wonach der Traubenzucker in seiner Bleiverbindung die Zusammensetzung des Rohrzuckers zeigt.

Der Traubenzucker verbindet sich auch mit einigen Salzen; eine Verbindung desselben mit Kochsalz, Traubenzuckerchlornatrium, wurde zuerst von Callaud auf die Weise dargestellt, daß eine gesättigte Kochsalzlösung fast vollständig mit Traubenzucker gesättigt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, wobei die Verbindung in Dodekaëdern anschießt; nach Brunner krystallisirt die Verbindung in schönen, regelmäßigen, sechsseitigen Doppelpyramiden, die farblos, hart, leicht pulverisirbar und von salzig-süßem Geschmack sind, auf warmem

Sand im luftleeren Raum über Schwefelsäure nichts an Gewicht verlieren und sich nur schwierig in 96procentigem Alkohol lösen. Die Krystalle enthalten nach den neuesten Untersuchungen Wasser, welches sie nach Erdmann und Lehmann bei 100°, nach Peligot erst bei 140° vollständig verlieren und nach Ersteren 2, nach Letzterem 3 Äquivalente beträgt. Die krystallisirte Verbindung ist nach der Formel $2 C_{12} H_{12} O_{12} + NaCl + 2 HO$ zusammengesetzt; nach Erdmann und Lehmann bei 100° getrocknet = $2 C_{12} H_{12} O_{12} + NaCl$, nach Peligot aber bei 140° getrocknet = $C_{24} H_{24} O_{24} + NaCl$; Erdmann bewies aber, daß bei letzterer Temperatur getrocknet, die Verbindung keinen Traubenzucker mehr, sondern eine veränderte Materie enthalte.

Der Traubenzuckersyrup löst basisch essigsaures Kupferoxyd, aber nicht das kohlen-saure, in Menge zu einer grünen Flüssigkeit auf, die nicht von Alkohol gefällt wird und nach dem Filtriren allmählig ein rothes Pulver absetzt, welches nach dem Auswaschen seine Farbe behält, ohne sich höher zu oxydiren und eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem nicht sauren Körper ist, der sich durch Schwefelwasserstoff abscheiden läßt. Der Traubenzucker wirkt in der Kälte nicht auf Chlorgold, Chlorplatin, Quecksilberchlorid und basisch essigsaures Bleioxyd, reducirt aber ersteres in der Wärme; mit salpetersaurem Silberoxyd giebt er einen weißen flockigen Niederschlag.

Der krystallisirte Traubenzucker besteht nach den übereinstimmenden Versuchen von Prout, Saussure, Guerin und Peligot im Mittel aus 36,8 Th. Kohlenstoff, 7,0 Th. Wasserstoff und 56,2 Th. Sauerstoff, wonach seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{12} H_{14} O_{14}$ ausgedrückt wird. Diese Zusammensetzung zeigen alle die verschiedenen Zuckerarten, die unter Traubenzucker vereinigt sind, und sie entlassen sämmtlich im luftleeren Raum bei + 140° getrocknet 9 bis 9,4 % oder 2 Äquiv. Wasser, wonach der so entwässerte Traubenzucker die Zusammensetzung des Rohrzuckers plus 1 Äquiv. Wasser zeigt.

Der Rohrzucker wird noch nicht medicinisch angewendet; Berzelius empfiehlt ihn als Vehikel für Brustmittel statt des Rohrzuckers. In den Haushaltungen und einigen technischen Gewerben wird er mehr oder minder benutzt. In Frankreich wird der eingedampfte Traubensaft, den man zur Vermeidung der Gährung schwefelt, von der weniger wohlhabenden Volksklasse verbraucht. Der auf die eine oder andere Weise künstlich dargestellte Traubenzucker dient zur Bereitung von Branntwein, Liqueuren, Bier und Wein.

3) Der Schleimzucker wird gewöhnlich als eine eigenthümliche Zuckerart betrachtet und findet sich in sehr reichlicher Menge in dem sog. Syrup, gemeiner oder holländischer Syrup, Syrop, Syrupus communis s. hollandicus, welcher ein bedeutender Handelsartikel ist. Das, was unter dem Namen Schleimzucker als ein Bestandtheil der von Fruchtsäften, überhaupt von Pflanzensäften und Honig angeführt wird, nämlich nach dem Eindicken eine süße, keine Krystalle oder Krümchen absetzende Masse ist, darf nicht mit dem wirklichen Schleimzucker verwechselt werden, da sie wirklichen Zucker enthält, der aber durch die Gegenwart fremder Stoffe, z. B. von Gummi u. s. w. die Krystallisationsfähigkeit verloren hat. Der Schleimzucker ist ein Produkt der Einwirkung heber Hitze und der Luft auf gewöhnlichen Zucker und bildet sich aus dem Zuckersaft in um so größerer Menge, je öfter derselbe bei einer hohen Temperatur gesotten wird; bei der Zuckersabrikation sucht man seine Bildung durch Einsieden,

bei niederer Temperatur im luftverdünnten Raum zu verhindern. Der Schleimzucker ist immer gefärbt und hat einen intensiv süßen, gewöhnlich auch etwas brenzlichern Geschmack, als der gewöhnliche Zucker, daher seine Bezeichnung unpassend ist; er läßt sich durch vorsichtiges Abdampfen eintrocknen und dann schmelzen, bildet nach dem Erkalten eine harte, durchscheinende und glasige Masse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und wieder flüssig wird; er löst sich leicht in Alkohol, ohne daraus zu krystallisiren und geht oft von selbst in Gährung über.

Der gewöhnliche Syrup wird mitunter noch, besonders in der Armenpraxis als Versüßungs- und Bindungsmittel für andere Arzneimittel benützt. In den Haushaltungen dient er zur Versüßung von Speisen und Getränken, sonst noch zur Darstellung von Stiefelwachs u. s. w. Der fälschlich auch Schleimzucker benannte nicht krystallisirbare süße Körper aus den Obstarten, Trauben, Mohrrüben, Birken, den grünen und reifen Erbsen, Schoten, dem Johannisbrot, der unreifen Gerste, dem Reis, Honig, Malz u. s. w. wird durch Ausziehung mit Alkohol erhalten und stellt einen farblosen, stark süßschmeckenden und an der Luft Feuchtigkeit anziehenden Syrup dar, welcher durch starke Concentration brandig wird, sich leicht in Wasser und Alkohol löst und leicht in die geistige Gährung übergeht; diese Zuckerart macht einen Bestandtheil der im südlichen und westlichen Deutschland, in Frankreich u. s. w. gebräuchlichen Obstsyrupe, ferner des Pflaumenmusses, des Möhrenfastes, des Birkenfastes u. s. w. aus, welcher letzterer zur Vereitung des vorzüglich am Harz gebräuchlichen moussirenden Birkenweins dient.

Nach Thénard erhält man zuweilen aus dem Harn der an Diabetes insipidus Leidenden eine große Quantität völlig geschmacklose oder nur wenig süßschmeckende Krystalle, die mit Wasser und Hefen in die geistige Gährung übergeben; dieser geschmacklose Zucker, der auch neuerdings durch Boucharlat beobachtet worden ist, nimmt mit $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure und hinreichender Menge Wasser gekocht den Geschmack des Traubenzuckers an, dessen Form und Löslichkeit er besitzt.

4) Der Schwammzucker wurde von Wiggers in dem Mutterkorn aufgefunden, ist aber nicht mit dem von Braconnot unter diesem Namen beschriebenen Körper, welcher Mannit ist, zu verwechseln. Wiggers erhielt den Schwammzucker durch Ausziehung des Mutterkorns mit Alkohol und Behandlung des weingeistigen Extractes mit Wasser und Verdampfen der süßschmeckenden Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz in Form farbloser, durchsichtiger, geschobener, vierseitiger, mit zwei Flächen zugespitzter Prismen; er löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, verkohlt in höherer Temperatur unter Verbreitung des Caramelgeruches, giebt mit Salpetersäure behandelt Dralsäure und mit Wasser und Hefen in Berührung gesetzt Alkohol und Kohlenäure, unterscheidet sich aber von dem Rohrzucker dadurch, daß beim Kochen seiner Lösung mit essigsaurem Kupferoxyd kein Kupferoxydul ausgeschieden wird. Nach Liebig und Böhrler ist dieser Zucker der Formel $C_{12} H_{13} O_{13}$ entsprechend zusammengesetzt.

5) Der Milchzucker (s. Bd. 1 S. 801) gehört seinem Vorkommen nach in eine spätere Abtheilung, seiner Zusammensetzung und Eigenschaften wegen aber unter die wirklichen Zuckerarten. Er wurde zuerst von Bertholdi im Jahr 1619 beobachtet und ist bis jetzt nur ausschließlich als ein Bestandtheil der Milch der Säugethiere bekannt; Frauenmilch enthält

0,88 bis 1,29, Kuhmilch 3,5 bis 3,6, Eselinnenmilch 4,5, Stutenmilch 8,75, Ziegenmilch 4,38, Schafmilch 4,2 pCt. Milchzucker.

Der Milchzucker absorbirt Ammoniakgas und nimmt dabei in gepulvertem Zustand um 0,124 seines Gewichtes zu; die Hälfte des aufgenommenen Ammoniaks verliert er an der Luft in wenigen Stunden, die andere Hälfte nur nach und nach, aber vollständig. Beim Zusammenreiben mit Kalihydrat und Wasser löst er sich unter Erhitzung zu einer braunen Flüssigkeit auf, aus welcher nach Lagrange und Vogel Weingeist essigsaures Kali auszieht, während davon eine fade und bitterlich schmeckende, an der Luft Feuchtigkeit anziehende dickliche Masse niedergeschlagen wird. Nach Becquerel nimmt die Lösung von 5 Theilen Milchzucker und 5 Theilen Kalihydrat in Wasser 1 Theil Kupferoxydhydrat zu einer blauen Flüssigkeit auf, die beim Erhitzen erst Drydul, dann aber Metall giebt, und nach demselben Naturforscher erhält man beim Erhitzen von 7 Theilen Milchzucker mit 3 Theilen Quecksilberoxyd, 9 Theilen Kalihydrat und 10 Theilen Wasser eine graue breiige Masse, welche reducirtes Quecksilber enthält und zur Spiegelbelegung benutzt werden kann. Bei der Digestion einer Milchzuckerlösung mit Bleioxyd bei einer bis zum Sieden gesteigerten Temperatur wird der Milchzucker zersezt und die Flüssigkeit gebräunt; steigt aber die Digestionswärme nicht über 60°, so bilden sich nach Berzelius drei verschiedene Verbindungen des Milchzuckers mit Bleioxyd; die eine Verbindung bildet ein schweres körniges Pulver, welches nach dem Trocknen gelb wird und 87,2 pCt. Bleioxyd enthält, die andere bildet eine weiße, schleimige, in der Flüssigkeit herumswimmende, nach dem Trocknen gelblich und durchscheinend werdende Masse, die 63,53 pCt. Bleioxyd enthält, die dritte endlich erhält man durch Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit als eine durchsichtige, gummiartige, bei + 100° gelb werdende Masse, welche 18,12 pCt. Bleioxyd enthält.

Der Milchzucker absorbirt im gepulverten Zustand eine große Menge salzsaures Gas und verwandelt sich dadurch in eine graue zusammenhängende Masse, aus welcher Schwefelsäure die Salzsäure mit Aufbrausen austreibt. Mit concentrirten Säuren liefert er Sacchulin und Sacchulinsäure und mit Salpetersäure eine eigenthümliche Säure, Milchzuckersäure, nebst Zuckersäure und Dralsäure.

Die Milchzuckersäure, gewöhnlich Schleimsäure, Acidum mucicum benannt, wurde von Scheele entdeckt und besonders von Malaguti genauer untersucht; sie bildet sich auch bei Behandlung des Gummi und Gallensüßes mit verdünnter Salpetersäure und wird am besten aus Milchzucker auf die Weise dargestellt, daß man 1 Theil desselben mit 4 Theilen Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht und 1 Theil Wasser in einer geräumigen Reiorie oder Porcellanschale bis zum Aufhören des Aufbrausens erwärmt; beim Erkalten der Flüssigkeit fällt ein weißes Pulver nieder, welches die Schleimsäure ist, die auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Nach Laugier soll die aus Gummi bereitete Schleimsäure Kalksalze von Schleimsäure und Dralsäure enthalten, wovon man sie durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Umkrystallisiren aus heißem Wasser reinigen könne.

Die Schleimsäure bildet ein weißes krystallinisches Pulver, besitzt einen säuerlichen, dem Weinstein ähnlichen Geschmack, röthet die Pflanzenfarben, löst sich fast gar nicht in kaltem und erst in 66 Theilen kochendem Wasser, gar nicht in Alkohol, wenig in verdünnten Säuren, mit carminrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, und wird durch anhal-

tendes Sieden mit Wasser und Abdampfen eigenthümlich modificirt, indem sie nach dem Eindunsten eine zähe, gelblich braune Masse bildet, die einen weit saureren Geschmack und größere Löslichkeit im Wasser besitzt, auch in Alkohol löslich ist und aus diesem in quadratischen Blättern krystallisirt erhalten werden kann, beim Erkalten der wässerigen Lösung dieser modificirten Schleimsäure schlägt sich die gewöhnliche wieder nieder, von der sie sich noch unterscheidet, daß sie mit Ausnahme des Ammoniaksalzes löslichere Salze bildet, die aber auch leicht in die der gewöhnlichen Säure übergehen. Die Schleimsäure ist nach Berzelius der Formel $C_{12} H_{10} O_{16}$ entsprechend zusammengesetzt, enthält aber bei dieser Annahme 2 Aequiv. Wasser, die bei der Verbindung mit Wasser entweder gänzlich oder zur Hälfte durch das Metallsoryd vertreten werden; die Formel für die wasserfreie Säure ist demnach $C_{12} H_8 O_{14}$; gleiche Resultate erhielt auch Malaguti, der in der modificirten Schleimsäure dieselbe Zusammensetzung nachwies. Die schleimsauren Salze zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser aus und werden in ihren Lösungen durch andere Säuren zersezt, indem die Schleimsäure pulverförmig abgeschieden wird. Schleimsaures Kali schlägt sich aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung in krystallinischen Körnern nieder und löst sich nicht in Alkohol, wenig in kaltem und in 8 Theilen kochendem Wasser. Schleimsaures Natron sezt sich beim Erkalten der wässerigen Lösung als eine krystallinische Kruste ab und ist in 5 Theilen kochendem Wasser löslich. Schleimsaures Ammoniak = $2 H_2 NO + C_{12} H_8 O_{14}$ krystallisirt aus der wässerigen Lösung in vierseitigen, abgeplatteten Prismen, die sich ohne Zersezung umkrystallisiren lassen und bei $+ 110^\circ C.$ noch kein Ammoniak verlieren. Das Ammoniaksalz der modificirten Schleimsäure bildet sich beim Sättigen der kochenden wässerigen Lösung mit Ammoniak und scheidet sich sogleich in quadratischen Blättern ab, ohne in das gewöhnliche Salz verwandelt zu werden; es ist in siedendem Wasser fast gänzlich unlöslich. Schleimsaurer Baryt, Kalk und Strontian, durch doppelte Zersezung oder durch Fällung von salpetersaurem oder salzsaurem Baryt u. s. w. erhalten, sind geschmacklose, nur wenig in kochendem Wasser lösliche Pulver. Schleimsaure Magnesia scheidet sich bei der doppelten Zersezung aus schwefelsaurer Magnesia erst später ab und ist in Wasser wenig löslich. Schleimsaure Thonerde, erhalten durch Lösen von Thonerdehydrat in siedender wässriger Schleimsäure, schlägt sich beim Erkalten der Flüssigkeit als ein weißes Pulver nieder; in der Mutterlauge ist ein saures Salz enthalten, das nach dem Verdampfen eine säuerlich zusammenziehend schmeckende, leicht in siedendem Wasser lösliche Salzkruete bildet. Schleimsaures Bleisoryd, erhalten durch einfache oder doppelte Zersezung, ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sein Hydratwasser erst in der Zersezungshize entläßt und an Ammoniak unter Bildung eines schleimigen basischen Salzes ein Theil Säure abgiebt. Schleimsaures Kupfersoryd wird durch doppelte Zersezung als ein unlösliches neutrales Salz von grüner Farbe, durch Lösen des kohlensauren Kupfersorydes in wässriger Schleimsäure als ein basisches apfelgrünes Salz erhalten. Quecksilbersorydulsalze geben mit der wässerigen Lösung der gewöhnlichen Schleimsäure sogleich, mit der der modificirten Schleimsäure aber erst nach längerer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von schleimsaurem Quecksilbersorydul. Salpetersaures Silbersoryd wird durch die gewöhnliche Schleimsäure sogleich weiß und gelatinös, durch die modificirte Säure aber erst nach einiger Zeit

weiß, käseähnlich, fast wie Chlor Silber aussehend, als schleimsaures Silberoxyd niedergeschlagen. Schleimsaures Aethyloryd oder Schleimsäureäther = $2C_2H_5O + C_{12}H_8O_{14}$, wird nach Malaguti erhalten, wenn 1 Theil Schleimsäure, in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit 4 Theilen Alkohol von 0,814 spec. Gewicht vermischt und das Ganze 24 Stunden der Ruhe überlassen wird, wo das ganze zu einem Haufwerk von Krystallen angeschossen ist; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Aether gereinigt. Er bildet farblose, durchscheinende, dreiseitige Prismen von 1,17 spec. Gewicht, schmilzt bei $+158^\circ$, erstarrt bei $+135^\circ$ wieder und zerfällt bei $+170^\circ$ in Alkohol, Kohlensäure, Essigsäure, Brenzschleimsäure und Kohle; der Aether löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser und krystallisirt aus der bitter schmeckenden Lösung in vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis, hat nun ein spec. Gewicht von 1,32 und den früheren Schmelzpunkt, erstarrt aber erst bei 122° und ist nun sehr leicht in kaltem Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löslich. Die wässrige Lösung wird beim längeren Sieden für sich, noch rascher aber in Verbindung mit Alkalien in Alkohol und schleimsaures Salz verwandelt. Trocknes Ammoniakgas wirkt unter 170° nicht auf den Aether; bei der Destillation desselben in Ammoniakgas bildet sich ein sehr aromatisch riechendes Del, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Wird der Aether bei gelinder Hitze in Chlorgas geschmolzen, so bildet sich eine gelbe, nicht krystallinische, in Alkohol sehr lösliche Masse.

Bei der trocknen Destillation zerfällt die Schleimsäure in ein empyreumatisches saures Wasser und in ein klein krystallinisches Sublimat, das von Scheele mit der Benzoesäure oder Bernsteinensäure verglichen und von Trommsdorff wirklich für Benzoesäure gehalten, von Houton-Labillardière aber für eine eigenthümliche Säure, Brenzschleimsäure oder Pyroschleimsäure, Acidum pyromucicum, erkannt wurde. Man reinigt die Säure auf die Weise, daß man den festen Theil der Produkte der trocknen Destillation in dem flüssigen löst, dann im Wasserbad zur Trockne verdunstet und den Rückstand bei einer 130 bis $140^\circ C.$ nicht übersteigenden Temperatur einer neuen Sublimation unterwirft, wo etwas Kohle zurückbleibt; das noch wenig gelblich gefärbte Sublimat wird durch Umkrystallisiren aus Wasser weiß erhalten. — Die Brenzschleimsäure bildet lange, weiße, glänzende Blätter, ist an der Luft unveränderlich, schmilzt bei $+130^\circ$ und ist in etwas höherer Temperatur ohne Rückstand flüchtig, legt sich bei der Sublimation gewöhnlich in öltigen Tropfen an, die beim Erkalten krystallinisch erstarren, hat einen scharf sauren Geschmack und löst sich leicht in Alkohol, in 26 Theilen kaltem und 4 Theilen kochendem Wasser, woraus sie wie die Benzoesäure krystallisirt, die jedoch viel schwieriger in Wasser löslich ist; durch Salpetersäure erleidet sie, selbst beim Abdampfen derselben, keine merkliche Veränderung. Die ungebundene Brenzschleimsäure ist nach den übereinstimmenden Analysen von Boussingault, Malaguti und Pelouze nach der Formel $C_{10}H_8O_5 + HO$ zusammengesetzt und bildet mit den Basen Salze, von denen untersucht sind: Brenzschleimsaures Kali, ist so leicht löslich in Wasser, daß es beim Verdampfen nicht krystallisirt, sondern bei einer gewissen Concentration zu einer körnigen Masse erstarrt, die an feuchter Luft wieder flüssig wird; löst sich auch leicht in Alkohol. Brenzschleimsaures Natron ist nicht zerfließlich und ist schwieriger in Alkohol löslich. Brenzschleimsaures Ammoniak wird durch

Abdampfen sauer und krystallisirt in diesem Zustand. Brenzschleim-
 saurer Kalk, Baryt und Strontian sind in Wasser schwer löslich
 und krystallisiren aus der kochend bereiteten Lösung in feinen, in Alkohol
 unlöslichen Nadeln. Brenzschleimsaures Zinkoxyd, erhalten durch
 Lösen von Zink in wässeriger Säure, geseht beim Eindampfen zu einer
 Masse. Brenzschleimsaures Eisenoxydul, auf gleiche Weise
 erhalten, ist im Wasser leicht löslich. Brenzschleimsaures Kupfer-
 oxyd setzt sich allmählig in kleinen blaugrünen, nachher in Wasser wenig
 löslichen Krystallen ab. Brenzschleimsaures Bleioxyd ist in
 Wasser löslich und setzt sich beim Verdampfen seiner Lösung in blattigen,
 durchsichtigen Tropfen ab, welche erst beim Erkalten zu einer zähen, später
 harten, weißen, undurchsichtigen Masse erstarren, in welche sich nach dem
 Verdunsten des Wassers der ganze Rückstand verwandelt; aus Bleiflüssig
 wird durch das Kalisalz ein weißes basisches Salz niedergeschlagen.
 Brenzschleimsaures Silberoxyd krystallisirt in kleinen weißen
 Schuppen, ist leicht in Wasser löslich und wird leicht zerlegt. Die Brenz-
 schleimsäure oder deren Salze fällen Quecksilberoxydulsalze, Zinnoxydul-
 salze und Manganoxydulsalze weiß, Kobaltsalze roth, Nickelsalze grün und
 Eisenoxydsalze citronengelb bis dunkelbraunroth, wirken aber nicht auf
 die Salze von Magnesia und Thonerde. Brenzschleimsaures Aethyl-
 oxyd oder Brenzschleimsäureäther = $C_4 H_5 O + C_{10} H_3 O_5$,
 wird nach Malaguti auf die Weise erhalten, daß man 10 Theile
 Brenzschleimsäure, 20 Theile Alkohol von 0,814 spec. Gewicht und
 5 Theile concentrirte Salzsäure durch fünfmalige Destillation cohobirt
 und das Produkt der letzten Destillation mit Wasser vermischt, wobei sich
 der Aether in blattigen Tropfen abscheidet, die nach einiger Zeit krystal-
 linisch und dann nochmals mit Wasser gewaschen der Destillation unter-
 worfen werden, wo die letzten Antheile den reinen Aether darstellen. Diese
 Verbindung krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, breitgedrückten Prismen
 mit rhomboidaler Zuspizung, fühlt sich fettig an, ist von 1,297 spec.
 Gewicht, schmilzt bei 34° und siedet bei 208 bis 240° , ist in der Licht-
 flamme nicht entzündlich, färbt sich an der Luft, aber nicht in Ammoniak-
 gas, hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und Geschmack, löst
 sich wenig in Wasser, leicht und in allen Verhältnissen in Alkohol und
 Aether, mit Zerlegung in Schwefelsäure, Salzsäure und Salpeter-
 säure und wird durch Alkalien zerlegt. In Chlorgas erleidet dieser
 Aether eine eigenthümliche Veränderung, indem er darin unter Erwär-
 mung, aber ohne Entwicklung von Salzsäure oder einem anderen Produkt,
 schmilzt und sich in seinem Gewicht verdoppelt; nach der Entfernung des
 überschüssigen Chlors hat man eine farblose syrupartige Flüssigkeit, die von
 1,496 spec. Gewicht und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben ist, einen stark
 aromatischen Geruch und einen bitteren anhaltenden Geschmack besitzt, in
 der Wärme Salzsäure ausgiebt und schwarz wird, sich leicht in Alkohol
 und Aether löst und in Wasser und an feuchter Luft unter Bildung von
 Salzsäure zerlegt und durchsichtig milchähnlich wird; mit Kalilauge tritt
 Erhigung und Färbung der Verbindung ein und es bildet sich ein weißer,
 käseähnlicher Niederschlag, der durch Wasser und Erwärmung unter
 Entwicklung von Alkohol verschwindet, während die Auflösung nun Chlor-
 kalium, aber keine Brenzschleimsäure enthält; in mit Ammoniak gesättig-
 tem Alkohol schwärzt sich dieser chlorhaltige Brenzschleimsäure-
 äther, dessen Zusammensetzung nach Malaguti durch die empirische For-
 mel $C_{14} H_8 Cl_2 O_6$ ausgedrückt wird, unter Bildung von Chlorammonium und

blaufaurem Ammoniak; der Brenzschleimsäureäther kann als eine Verbindung von wasserfreier Benzoesäure = $C_{15} H_3 O_3$ mit 3 Aequiv. Wasser = $3 HO$ betrachtet werden.

Anhang.

Mit dem Namen Zucker wurden früher noch mehrere andere Stoffe organischer Beschaffenheit bezeichnet, die mit dem gewöhnlichen Rohrzucker und den anderen gährungsfähigen Zuckerarten keine andere Eigenschaft theilen, als daß sie einen mehr oder minder süßen Geschmack besitzen. Die wichtigsten dieser Stoffe sind der Mannazucker (und der mit diesem identisch befundene Braconnor'sche Schwammzucker), das Süßholzzüß, der Engelsüßzucker, ein eigenthümlicher Stoff aus *Abrus precatorius*, das Fischleimsüß, das Canellin, das später unter Glycerin zu beschreibende Delsüß und das unter Galle zu beschreibende Picromel.

1) Mannazucker, Mannit, findet sich vorzüglich in der Manna (s. Bd. 1), woher sein Name abgeleitet ist, aber auch in verschiedenen Pflanzen, wie in dem ausgeschwitzten Saft mancher Kirsch- und Aepfelbäume, in vielen Schwämmen und manchen Wurzeln, wie im Sellerie, in dem bei höherer Temperatur gegohrenen Säften der Zwiebeln, gelben Rüben und Runkelrüben und in der Flüssigkeit, welche bei der Verwandlung der Stärke in Traubenzucker erhalten wird. Proust war der Erste, welcher den süßen Theil der Manna von dem gewöhnlichen Zucker unterschied und Pelouze und Jules Gay-Lussac wiesen später nach, daß der Mannit in solchen zuckerhaltigen Säften, die ursprünglich ihn nicht enthalten, in dem Proceß der sog. schleimigen Gährung gebildet werde; endlich wies Fremy noch nach, daß er auch in dem Zuckerbildungsproceß aus Stärke mittels Schwefelsäure entstehe.

Man erhält den Mannit am einfachsten aus der gereinigten Manna, indem man dieselbe mit kochendem Alkohol behandelt, die heiß filtrirten Auszüge der Abkühlung überläßt und die sich dabei bildende krystallinische Masse nach dem Auspressen zwischen Fließpapier durch Umkrystallisiren reinigt. Aus dem Saft der Zwiebeln, Runkelrüben u. s. w. kann der Mannit nicht eher abgetrennt werden, bis derselbe die schleimige Gährung vollendet hat, worauf man bis zur Syrupconsistenz verdunstet und den Rückstand mit seinem gleichen Volumen kochendem Alkohol vermischt, wobei sich ein dicker, schlüpfriger, zäher Schleim abscheidet; aus der geistigen Flüssigkeit erhält man wie oben den reinen Mannit. Nach Payen scheidet sich aus dem durch Kochen geklärten und mit Thierkohle entfärbten, bis zur Syrupconsistenz verdunsteten Saft der Selleriewurzel der Mannit in bedeutender Menge (7 % vom Saft) freiwillig in Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden müssen.

Der Mannit krystallisirt in dünnen, farblosen, durchscheinenden, seidenartig glänzenden, vierseitigen Prismen, zergeht sehr schnell auf der Zunge und hat einen schwach süßen, zugleich kühlenden Geschmack; er schmilzt wenig über dem Siedpunkt des Wassers ohne Gewichtsverlust zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und giebt bei der trocknen Destillation, sowohl für sich als mit Aegfalk, dieselben Produkte wie der Zucker; für sich ist er an der Luft unveränderlich, in Berührung mit Platin aber wird er im aufgelösten Zustand bei + 40 bis 50° C. nach J. W. Döbereiner in eine gelbe, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche, gummiartige Säure verwandelt. Der Mannit löst sich leicht in Wasser und kochendem Alkohol, aber wenig in kaltem Alkohol; die wässrige Lösung ist nicht gährungsfähig und löst

Bleioryd zu einer Flüssigkeit auf, die durch Ammoniak gefällt wird; er wird durch Salpetersäure in Oxalsäure und Zuckersäure, aber nicht in Schleimsäure, und durch übermangansaures Kali in oxalsaures Kali verwandelt; mit concentrirter Arsensäure in Berührung nimmt er am Sonnenlicht nach Elsner eine ziegelrothe Färbung an, was jedoch Böttger nicht bestätigen konnte. Der Mannit ist nach den gleichstimmenden Untersuchungen von Saussure, Prout, Liebig und Favre der Formel $C_6 H_7 O_6$, nach denen von Brunner, Henry und Plisson der Formel $C_8 H_9 O_8$ entsprechend zusammengesetzt. — Mannitbleioryd erhält man nach Favre auf die Weise, daß man in eine heiße, ammoniakhaltige Auflösung von essigsaurem Bleioryd mit einer concentrirten Mannitlösung vermischt, so daß erstere im Ueberschuß bleibt; beim Erkalten scheiden sich kleine amianthartige Blättchen ab, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen im luftleeren Raum neben Schwefelsäure und Aegfalk rein weiß sind, bei 130° aber, ohne alles Wasser zu verlieren, gelblich werden und nach der Formel $2 PbO + C_6 H_5 O_4$ zusammengesetzt, also 2 Äquiv. Wasser durch 2 Äquiv. Bleioryd ersetzt sind. Wird diese Verbindung mit kochendem Wasser gewaschen, so verwandelt sie sich in ein weißes Pulver, welches nach der Formel $3 PbO + C_6 H_5 O_4$ zusammengesetzt ist, und das Filtrat setzt beim Erkalten einen weißen körnigen Niederschlag von der Zusammensetzung der ersteren Verbindung, nach Abscheidung desselben aber und beim Verdampfen eine andere Verbindung ab, die aber ein Gemenge zu sein scheint. — Mannitschwefelsäure erhält man nach Favre auf die Weise, daß man Mannit mit concentrirter Schwefelsäure übergießt, worin er sich mit Wärmeentwicklung, aber ohne Färbung auflöst, hierauf mit Wasser verdünnt, durch Kreide neutralisirt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat mit essigsaurem Baryt zersetzt; die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Zusatz von Alkohol mannitschwefelsauren Kalk und mit basisch essigsaurem Bleioryd mannitschwefelsaures Bleioryd, welches nach dem Auswaschen und Trocknen im luftleeren Raum ein weißes, in Wasser nicht, aber in verdünnten Säuren lösliches Pulver darstellt, nach der Formel $4 PbO + 2 SO_3 + C_6 H_5 O_4$ zusammengesetzt ist und nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfung des Filtrates im luftleeren Raum die flüssige Mannitschwefelsäure giebt, die nur in der Wärme Kalk und Barytsalze fällt. Knop und Schneidermann sättigten die mit Wasser verdünnte Lösung des Mannits in Schwefelsäure mit kohensaurem Bleioryd und zersetzten das Filtrat durch Schwefelwasserstoff; nach den Untersuchungen mehrerer Salze der Mannitschwefelsäure, von denen überhaupt nur die mit stärkeren Basen ohne Zersetzung in schwefelsaures Salz, Mannit und Schwefelsäure bestehen können, fanden diese Chemiker, daß für die Zusammensetzung der Mannites die Brunner'sche Formel als die richtige anzunehmen sei. Mannitschwefelsaures Kali = $2 KO + 4 SO_3 + C_8 H_7 O_6$, bildet einen farblosen oder schwach gelblichen Syrup, der nach wochenlangem Stehen bei 50 bis $60^\circ C.$ zu einer gesprungenen, durchscheinenden, gummiähnlichen, an der Luft sehr rasch wieder Feuchtigkeit anziehenden, sehr leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löslichen Masse eintrocknet. Mannitschwefelsaures Natron gleicht in der Zusammensetzung und seinen äußeren Eigenschaften dem vorigen Salz, was auch für das Ammoniaksalz gilt, das sich aber nicht ganz trocken darstellen läßt, da es sich beim Verdunsten zum größten Theil zersetzt. Mannitschwefelsaurer Baryt, von gleicher Zusammensetzung wie das Kalisalz, bildet

zum Theil krystallinische Körner, zum Theil eine gallertartige oder eine zersprungene weiße Masse, ist in Alkohol unlöslich und wird in der Wärme sehr leicht unter Bräunung zerlegt. Mannitschwefelsaures Bleioryd = $2 \text{PbO} + 4 \text{SO}_3 + \text{C}_8 \text{H}_7 \text{O}_6$, bildet entweder eine terpenthinähnliche Masse oder nach der Fällung seiner concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol klare, ölarartige Tropfen, die im luftleeren Raum zu einer gelblichen, durchaus amorphen Masse eintrocknen; es wird an der Luft feucht, löst sich in Wasser mit Hinterlassung von etwas schwefelsaurem Bleioryd und wird in der Wärme ungemein leicht zerlegt. Noch leichter zerlegen sich das Kupferoxyd- und Silberoxydsalz, welche in Wasser löslich sind und durchaus nicht in fester Form rein erhalten werden.

Der Mannit verschiedener Schwämme, der von Braconnot als eine eigenthümliche Zuckerart, Schwammzucker, in *Agaricus acris*, *volvaceus*, *theogalus* und *campestris*, *Boletus Juglandis*, *Peziza nigra*, *Merulius cantharellus*, *Phallus impudicus*, *Hypnum hybridum trepaudum*, von Schrader in den Morcheln, von Bilz und Böttger in den Schalen von *Lycoperdon cervinum* aufgefunden worden ist, soll nach Braconnot gährungsfähig sein, was jedoch nur von anhängendem Rohrzucker herrührt, und nach Schrader bei der Berührung mit Salpetersäure Dämpfe von Aether austreten. — Als Queckenzucker wurde von Pfaff eine eigenthümliche Zuckerart aufgeführt, die man aus dem *Mollago Graminis* wie den Mannit aus der *Manna* auszieht, übrigens aber mit diesem übereinstimmt. Auch das von Latour de Trie in der Granatbaumwurzel aufgefundenene Granadin, welches er aus dem wässerigen Extrakt durch Alkohol auszog, ist nach Liebig und Pelouze Mannit, welcher sich nach Wiedemann auch in der Wurzel von *Convolvulus Purga* vorfinden soll.

2) Glycyrrhizin, Glycyon, Süßholzzucker, süßer Extractivstoff, wird nach J. W. Döbereiner auf die Weise dargestellt, daß man einen kalt bereiteten Auszug der Süßholzwurzel so lange mit Zinnchlorür vermischt, als ein Niederschlag entsteht, den mit kaltem Wasser gewaschenen gelben Niederschlag nach dem Trocknen mit Weingeist von 0,85 spec. Gewicht erschöpft und den heiß filtrirten Auszug abdestillirt oder verdampft. Nach Berzelius vermischt man den concentrirten Auszug der Süßholzwurzel mit Schwefelsäure, wäscht den dadurch entstandenen, aus Glycyrrhizin, etwas Eiweiß und Schwefelsäure bestehenden Niederschlag erst mit saurem, dann mit reinem Wasser aus, löst ihn dann in Weingeist auf, neutralisirt durch kohlensaures Alkali und verdampft das Filtrat zur Trockne. Nach Robiquet wird Essigsäure zur Fällung des concentrirten Süßholzauszuges angewendet und der Niederschlag nur mit kaltem Wasser gewaschen. Aus dem Süßholzsafte (*Succus Liquiritiae*) erhielt man das Glycyrrhizin leicht auf die Weise, daß man die Auflösung desselben in Wasser durch Erhitzen mit Eiweiß klärt, das Filtrat mit Schwefelsäure fällt und den Niederschlag nach der Berzelius'schen Methode weiter behandelt.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Glycyrrhizin ist jedoch noch nicht rein; nach Vogel erhält man es nur von reiner Beschaffenheit, wenn man den Auszug der Süßholzwurzel zu einer Auflösung des basisch-essigsauren Bleiorydes mit der Vorsicht setzt, daß das Salz nicht neutral wird, dann den gelblich-weißen voluminösen Niederschlag mit reinem Wasser anwäscht und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasser-

stoffgas zerlegt; hierbei hält das Glycyrrhizin, wie früher schon von Berzelius beobachtet worden war, das Schwefelblei mechanisch zurück, so daß sich die Flüssigkeit nicht filtriren läßt; nach Vogel beseitigt man diesen Uebelstand aber dadurch, daß man die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei mehrere Male aufkocht, wodurch eine vollständige Trennung des Schwefelbleis vom Glycyrrhizin bewerkstelligt wird und die Flüssigkeit nun filtrirt werden kann; nach dem Verdampfen des Filtrates wird der Rückstand mehrere Male in absolutem Alkohol gelöst und wieder verdunstet, wobei man das Glycyrrhizin frei von Säuren und Basen erhält.

Das Glycyrrhizin bildet eine gelbe oder hellbraune, glänzende spröde Masse ohne Spur von Krystallisation, ist im grob gepulverten Zustand dem Bernstein sehr ähnlich, hat den eigenthümlichen intensiv süßen, erst im Schlunde bemerkbaren und hintennach etwas kratzenden Geschmack der Süßholzwurzel, schwillt bei offener Erhitzung wie Borax an, entzündet sich später und brennt mit stark ruhender Flamme, ohne (im reinen Zustand) Asche zu hinterlassen, löst sich leichter in kochendem, als in kaltem Wasser, schwillt mit letzterem auf und erstarrt mit ersterem gallertartig, und löst sich in großer Menge und leicht in Alkohol. Nach Vogel ist das Glycyrrhizin der Formel $C_{16}H_{12}O_6$ entsprechend zusammengesetzt. — Das Glycyrrhizin verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. Seine Verbindung mit Schwefelsäure erhält man nach Vogel rein, wenn reines Glycyrrhizin in Wasser gelöst und die Lösung so lange mit Schwefelsäure versetzt wird, als ein Niederschlag entsteht, den man nach dem Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen trennt, dann zwischen Leinwand einge schlagen unter öfters erneuertem reinem Wasser so lange malarirt, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, hierauf scharf trocknet und in kochendem absolutem Alkohol löst. Nach der Verdampfung der geistigen Lösung hinterbleibt die Verbindung, welche 7,34 % Schwefelsäure enthält, als ein dunkelbrauner, durchsichtiger Körper, der sich in kochendem Wasser nach längerer Zeit zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit löst, die beim Erkalten zu einer zitternden Gallerte erstarrt. Die Verbindung mit Essigsäure ist in kochendem Wasser leichter löslich und die Lösung giebt beim Erkalten eine steifere Gallerte; beim Trocknen bildet sie blasse oder fast weiße, süßschmeckende, sich leicht vom Gefäß ablösende Schuppen. Die Verbindungen des Glycyrrhizins mit den basischen Körpern sind nicht krystallisirbar, sondern extraktähnlich, lösen sich leicht in Wasser, aber nur in geringer Menge in Weingeist und werden nicht durch Kohlensäure zerlegt. Die Lösung des Glycyrrhizins fällt die meisten Metallsalze, wie salpetersaures Kupferoxyd, neutrales essigsaures Bleioxyd, Zinnchlorür u. s. w., aber nicht Quecksilberchlorid; diese Niederschläge sind wirkliche Verbindungen mit dem Salze und geben bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wenig oder gar nichts am Wasser ab; einige werden durch Alkohol zerlegt, wie die Verbindung mit Zinnchlorür, die wässrige Lösung wird nicht durch Gallustinktur gefällt und ist nicht gährungsfähig. — Der Zucker aus *Abrus praecatorius* wird aus dem wässerigen Auszug der Blätter mit Schwefelsäure niedergeschlagen und der Niederschlag wie der aus Süßholzwurzel behandelt; er verhält sich zu den Säuren, Basen und Salzen wie das Glycyrrhizin, von dem er sich dadurch unterscheidet, daß er viel dunkler ist und einen weit unangenehmeren Geschmack besitzt.

3) Der Engel süßzucker oder *Polypodit*, aus der Wurzel von *Polypodium vulgare*, ist mit dem Glycyrrhizin darin übereinstimmend, daß er seinen Geschmack erst im Schlunde recht entwickelt, unterscheidet

sich aber wesentlich von ihm in seinem chemischen Verhalten. Der wässrige Auszug der Wurzel giebt mit Säuren erst nach Verlauf mehrerer Stunden, mit Verschwindung des süßen Geschmacks, einen weißen Niederschlag, der an der Luft gelb wird und bei der Behandlung mit Alkalien einen in Wasser löslichen, rothen, aber nicht süßen Körper giebt; der mit Schwefelsäure gefällte Auszug wird durch Alkalien nicht süß, aber gelb und setzt einen purpurrothen Stoff ab. Wird der Wurzelauszug mit Bleiessig gefällt, das Filtrat von dem Bleiüberschuß befreit und zur Trodne verdunstet, so erhält man ein schwach gelbliches, fade süß schmeckendes Extrakt, und wird der Bleiniederschlag zerlegt, eine zusammenziehend schmeckende und Eisenorydsalze grün färbende Substanz. Desfosses will im Engelsüß eine dem Sarcocollin (s. unten) ähnliche Substanz aufgefunden haben. — Aus dem bittersüßen Extrakt von *Solanum Dulcamara*, welches Pfaff *Pycroglycion* nennt, will Bilz durch Behandlung mit Alkohol, Verdunsten des geistigen Auszuges, Lösen des Rückstandes in Wasser, Fällung durch Bleiessig, Verdunsten des von Bleiüberschuß befreiten Filtrates, Lösen des Rückstandes in Essigäther und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung sternförmig gruppirte Nadeln erhalten haben, die luftbeständig, leicht schmelzbar und in höherer Temperatur unter Entwicklung eines unangenehmen Geruches zersezbar sind, bittersüß schmecken, sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther, aber schwieriger in gewöhnlichem Aether lösen und in der wässrigen Lösung weder mit Gallapfel- oder auch mit Metallsalzen Niederschläge geben. Desfosses schreibt den zuckerigen Geschmack der Bittersüßstengel einem eigenthümlichen Stoff zu, den er *Dulcarin* nennt.

4) Das Canellin wurde von Petroz und Robinet in der sog. falschen Winterbrinde oder dem weißen Zimmt neben einem eigenthümlichen bitteren Extraktivstoff aufgefunden und auf die Weise dargestellt, daß sie die Rinde mit kochendem Wasser erschöpften, den Auszug zur Extraktstärke verdunsteten und den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol behandelten, wobei das Canellin zurückbleibt. Es bildet weiße, meist warzenförmig vereinigte Nadeln, schmeckt süßlich, jedoch weniger als der Mannit, wird in der Hitze unter Entwicklung balsamisch riechender, aber ammoniakfreier Dämpfe zerlegt, löst sich leicht in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol, ist nicht der weinigen Gährung fähig und wird von Salpetersäure nur schwierig in Drallsäure verwandelt.

5) Das Fischleimsüß, auch *Sarcocollin* benannt, macht den Hauptbestandtheil der *Sarcocolla* (s. Bd. 1) aus und wurde von Thomson entdeckt; man erhält das *Sarcocollin* am leichtesten auf die Weise, daß man die *Sarcocolla* mit Aether vom Harz befreit und den ungelösten Theil mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das Gummi ungelöst läßt; durch Verdunsten der geistigen Lösung erhält man es als ein bräunliches oder bräunlich weißes, halb durchscheinendes, gummiähnliches, gar nicht krystallisirbares Extrakt; es hat einen süßlichen, hintenach bitteren Geschmack, erweicht sich beim Erhitzen pechartig und zerlegt sich in höherer Temperatur unter Entwicklung weißer Dämpfe mit Caramelgeruch; es löst sich mit brauner Farbe in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether, mit dunkler Farbe in Schwefelsäure und wird von Salpetersäure in Drallsäure verwandelt. Die wässrige Lösung giebt nur mit Gallustinktur, aber nicht mit Galläpfelinfusion oder Gallussäure, einen reichlichen gelblichen Niederschlag und wird durch mit Essigsäure versetzte Bleizuckerlösung, aber nicht von essigsaurem und salpetersaurem Bleioryd,

Quecksilberchlorid, und die Salze von Zink, Silber und Kupfer gefällt. Es ist nach Pelletier der Formel $C_{22} H_{19} O_{10}$, nach Johnston aber der Formel $C_{40} H_{32} O_{14}$ entsprechend zusammengesetzt. Letzterer Chemiker fand noch, daß das bei $+ 60^{\circ}$ getrocknete Sarcocollin noch 3 Aequiv. Wasser enthalte und daß es durch die Einwirkung basischer Körper in mehrere organische Verbindungen zerfalle; so giebt die geistige Lösung mit einer geistigen Bleizuckerlösung eine Verbindung, deren saurer Bestandtheil durch die Formel $C_{40} H_{25} O_{16}$ in seiner Zusammensetzung ausgedrückt wird; mit Ammoniak wird eine andere noch nicht untersuchte Verbindung erhalten. Außerdem hat Johnston nachgewiesen, daß die rohe Sarcocolla mehrere noch nicht näher untersuchte Salze enthalte.

Faserstoff, vegetabilischer.

Derjenige Theil sämtlicher Gewächse, welcher nach der auf einander folgenden Behandlung derselben mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten alkalischen Flüssigkeiten und Säuren übrig bleibt, ist die Zellmembrane oder vegetabilische Faser und heißt von krautartigen Pflanzen Pflanzenfaser, von baumartigen aber Holzfaser. Im Allgemeinen stellt der vegetabilische Faserstoff eine feste, farblose, undurchsichtige Substanz dar, welche im Durchschnitt von 1,5 spec. Gewicht ist, im vollkommen trocknen Zustand die Elektrizität nicht leitet, weder Geruch noch Geschmack besitzt und in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich ist. Je nach dem Vorkommen zeigt der Faserstoff nicht allein eine verschiedene Cohärenz, wie z. B. der sehr harte und dichte Faserstoff der Samenschalen von Nüssen, Steinobst u. s. w., der minder harte des Holzes in seinen verschiedenen Abweichungen bis zu dem faserig zähen und äußerst biegsamen des Hanfes, Flaches und der Baumwolle, sondern auch ein modificirtes chemisches Verhalten. Der Faserstoff des Holzes wird vom Wasser gar nicht oder nur höchst wenig verändert, während der des isländischen Moooses, der Kartoffeln u. s. w. stärkmehlartig aufquillt; manches Zellgewebe färbt sich unmittelbar etwas durch Jod, während anderes diese Eigenschaft erst durch Behandlung mit Schwefelsäure erlangt und noch anderes auch hierdurch nicht dazu fähig ist; ferner giebt nicht jeder Faserstoff bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Alkalien gleich leicht dieselben Produkte, während es gewiß, daß die Holzfaser von Salpetersäure eben so verändert wird, als das Stärkmehl, und daß hierdurch ein Uebergang von diesem zum Faserstoff angezeigt zu werden scheint. Schon frühere Untersuchungen ergeben, daß die Holzfaser oft mit Stärkmehl verbunden sei; so zeigte Berzelius, daß beim Kochen des Fichtensplintes mit Wasser Stärkmehl von diesem aufgenommen und daraus durch die Behandlung mit Säuren in gallertartigen Klumpen von grauer Farbe gefällt werde, und später machte Hartig die Beobachtung, daß die meisten Holzpflanzen in ihren Poren veränderliche Mengen Stärkmehl in rundlichen grauen Körnern abgelagert enthalten, deren Menge zur Winterszeit am stärksten ist, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ vom Gewichte des Holzes beträgt und auf die Weise aus diesem geschieden werden kann, daß man die frisch erhaltenen und getrockneten Sägespäne auf einer Mühle zu Mehl verarbeitet und dieses mit der gehörigen Menge Wassers auf gewöhnliche Art behandelt; nach 5 bis 10 Minuten setzt sich das Holzpulver und dann aus der abgessenen Flüssigkeit das Stärkmehl ab, welches nach Schweigger-Seidel beim Kochen mit Wasser ein Gemische von einer schleimigen Flüssigkeit und aufgequollenen Stärkekörnern giebt und in dieser etwas zusammenziehend schmeckenden Flüssigkeit durch

Jodtinktur schön dunkelblau gefärbt wird. Später haben nun Schleiden und Payen durch Versuche wirklich dargethan, daß die Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten, so wie die nicht selten bedeutenden Abweichungen in der Elementarzusammensetzung des vegetabilischen Faserstoffes davon herrühren, daß früher von den Chemikern unter jenem Namen nicht die eigentlichen Zellenmembranen allein, sondern auch die diese bedeckenden Ablagerungen untersucht worden seyen. Schleiden fand, daß holzige Pflanzentheile nach dem Kochen mit Aegkalisalauge mit Jod versetzt unter dem Mikroskop eine schichtenweise Zusammensetzung der Zellenwand zeigten, nämlich die äußere Schicht farblos, die mittlere aber blau und die innere orange gelb gefärbt, diese aber um so mehr vorwaltend war, je verholzter sich die Zelle zeigte. Auch nach der Einwirkung mäßig verdünnter Schwefelsäure gelingt es nach Schleiden oft, auf Pflanzengewebe durch Jod eine blaue Farbe hervorzubringen. Nicht alle Pflanzengewebe werden mit gleicher Leichtigkeit durch Aegkali oder Schwefelsäure verändert und das eigentliche Zellenmembran scheint stets unverändert zu bleiben, wenn die Einwirkung nicht zu lange dauert. Schleiden macht deshalb bei der Pflanzenfaser einen Unterschied zwischen der eigentlichen durchsichtigen, durch Alkalien und Säuren nur schwierig veränderlichen Zellenmembrane und den auf denselben gebildeten Ablagerungen. Zu einem gleichen Resultate gelangte Payen; dieser zeigte, daß die Zusammensetzung der reinen Zellenmembrane, von ihm Cellulose benannt, durch die Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ ausgedrückt werden müsse und es demnach mit dem Stärkmehl gleiche Zusammensetzung habe; frühere Untersuchungen von Gay-Lussac und Thenard sowie auch von Prout über die Zusammensetzung des Buchen- und Eichenholzes geben die Formel $C_{12} H_8 O_8$. Für die abgelagerte Substanz, Sclerogene benannt, fand Payen eine Zusammensetzung, die sich durch die Formel $C_9 H_9 O_5$ ausdrücken läßt; durch Behandlung der Hölzer mit Alkalien wird nach Payen deren Zusammensetzung so verändert, daß sie sich immer mehr der Formel für die Zusammensetzung der Cellulose nähern. In den Cotyledonen von *Sehatia latifolia* und einigen anderen Pflanzen findet sich nach Schleiden noch eine eigenthümliche, von Böttger Amyloid benannte Zellenmembrane, welche beim Kochen mit Wasser eine kleisterartige Flüssigkeit giebt, ohne jedoch selbst nach längerem Kochen gänzlich gelöst zu werden, aber von Jod durchaus blau gefärbt wird; sie löst sich in verdünnten Alkalien und Schwefelsäure zu durch Jod blau gefärbt werdenden Flüssigkeiten auf; die wässerige Abkochung dieser Zellenmembrane giebt mit Jodwasser einen gelben, mit Jodtinktur einen blauen, in Wasser mit gelber Farbe löslichen, und mit Alkohol einen gallertartigen Niederschlag, der durch Jod nicht gefärbt wird. — Am reinsten scheint das Mark des Hollunders und der Sonnenblume die Zellenmembrane darzustellen; John nennt das mit Wasser und Alkohol ausgezogene Mark genannter Pflanzen Medullin; es ist in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen nicht löslich, wird durch Schwefelsäure verkohlt und giebt mit Salpetersäure dieselben Produkte wie die Holzfaser; bei der trocknen Destillation giebt das Sonnenblumenmark zugleich Ammoniak, welches nach Link bei der Destillation des Hollundermarkes nicht auftritt.

An trockner Luft und in luftfreiem Wasser erhält sich das Holz Jahrhunderte lang ohne Veränderung; bei der Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft geht es hingegen in Fäulniß und Verwesung über, wobei es Sauerstoff absorhirt und Kohlensäure ausgiebt (vgl. Fäulniß im 2ten Bd.)

diese Zerstörung wird sehr befördert durch die im Holz zurückgehaltenen Bestandtheile, welche zuerst in Fäulniß übergehen und diesen Zustand auf die Holzfaser fortpflanzen, die nun um so heftiger Sauerstoffgas absorbiert, da die in ihr enthaltenen pflanzensauren Kali-, Natron- und Kalksalz durch die Fäulniß in Kohlensäure übergehen, welche jene Absorption hervorrufen; ausgelaugtes Holz zeigt deshalb wenig oder gar keine Neigung zur Fäulniß. — Bei + 100 bis 120° erleidet der Faserstoff oder das Holz keine andere Veränderung, als daß das hygroskopische Wasser ausgetrieben wird; in stärkerer Hitze wird es braun, entwickelt einen brenzlichen Geruch und brennbare Gasarten, fängt an der Luft Feuer und verbrennt vollständig, bis auf eine gewisse Menge Asche. Bei der trocknen Destillation liefert das Holz Gasarten, Wasser, Essigsäure, Holzgeist und verschiedene brenzliche Stoffe (vgl. Bd. 2. Verkohlung) und hinterläßt Kohle in der Form des verwendeten Holzes. Chlor wirkt auf die Holzfaser nicht verändernd, zerstört aber die derselben anhängenden Stoffe, namentlich die Farbstoffe. Durch Salpetersäure und mäßig verdünnte Schwefelsäure wird der vegetabilische Faserstoff, z. B. Leinwand, wie das Stärkmehl in Xyloidin (= $C_{12}H_{10}O_{10}$) und durch erstere bei lang andauernder Einwirkung in Drallsäure verwandelt. Mit Schwefelsäurehaltigem Wasser im Papinischen Topfe gekocht, verwandelt sich Leinwand oder Papier zum geringen Theil in Traubenzucker. Baumwolle, Leinwand oder Papier mit einem Gemische von 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser befeuchtet, verwandeln sich in eine zähe, klebrige, wenig gefärbte Masse, welche sich nach 24 Stunden fast vollständig in Wasser löst; die wässrige Lösung enthält neben einem dem Dextrin ähnlichen, beim Erwärmen in Traubenzucker übergehenden Körper eine Verbindung von Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure mit einer organischen Substanz, die von Braconnot entdeckte sogenannte Holzschwefelsäure, Acidum vigeto-sulphuricum, welche auf die Weise dargestellt wird, daß man Sägespäne oder leinene Lumpen mit Schwefelsäure befeuchtet in einem Porcellan- oder Glasmörser zu einem gleichförmigen Brei zerreibt, diesen dann in Wasser aufnimmt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd oder Baryt sättigt, das Filtrat entweder durch Schwefelwasserstoff oder durch vorsichtig zugeröpfelte Schwefelsäure zerlegt, die von Schwefelblei oder schwefelsaurem Baryt abfiltrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Syrupconsistenz verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher die Holzschwefelsäure auflöst, das gleichzeitig gebildete Dextrin aber ungelöst läßt; die geistige Lösung wird wiederum zur Syrupconsistenz verdampft und dann mit Aether geschüttelt, welcher den vorhandenen Traubenzucker ungelöst läßt. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdampfen die Holzschwefelsäure als eine ungefärbte, scharf saure, fast ägende, nicht krystallisirbare, syrupartige Flüssigkeit, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, beim Erhitzen über 20° braun und bei + 100° zerfällt, sich dabei schwärzt und beim Verdünnen mit Wasser eine kohlige Substanz abscheidet; über 100° erhitzt, entwickelt sich schwefelige Säure; sie giebt mit allen Basen lösliche Salze, die nicht krystallisirbar sind und zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknen, meist zerfließlich und in Alkohol unlöslich sind und, wenn sie eine alkalische Basis haben, beim gelinden Erhitzen in einem Destillationsgefäße schwefelige Säure entwickeln und ein mit Kohle gemengtes, neutrales schwefelsaures Salz hinterlassen. — Durch concentrirte Schwefelsäure

wird das Holz unter Bildung von schwefeliger Säure, Essigsäure, Ameisensäure und Wasser verkohlt.

Verdünnte Alkalien wirken nur nach sehr langem Kochen auf die Holzfaser und bedingen bei Abschluß von Sauerstoffgas die Bildung von Humussäure; beim Zusammenschmelzen und starkem Erhitzen mit Kalihydrat wird unter Entwicklung von Wasserstoffgas oxalsaures Kali gebildet.

Die Holzfaser wirkt auf verschiedene Metallsalze beim Kochen mit den Lösungen derselben zerlegend, indem sich eine basische Verbindung mit ihr bildet und ein saures Salz gelöst bleibt; diese Verbindungen haben zum Theil schon selbst Farbe, zum Theil vereinigen sie sich noch mit anderen Farbstoffen, worauf, sowie auf die Eigenschaft der Holzfaser, viele Farbstoffe schon ohne Zwischenmittel anzuziehen, das Färben der Gewebe und Gespinnte beruht.

Der Faserstoff der Pilze, das sogenannte Fungin, unterscheidet sich von dem gewöhnlichen dadurch, daß er stickstoffhaltig ist. Das Fungin ist weiß oder gelblich, im feuchten Zustand weich und etwas elastisch, giebt bei der trocknen Destillation ammoniakalische Produkte und bei der Verbrennung viel phosphorsauren Kalk, geht im Wasser unter Entwicklung eines Nasgeruches in Fäulniß über, wird durch Schwefelsäure zerlegt, aber weder Zucker noch Holzschwefelsäure gebildet, giebt mit Salpetersäure behandelt Oxalsäure, Kohlenstickstoffsäure und Blausäure, aber kein Xylodin, wird durch kochende Salzsäure in eine gallertartige Substanz verwandelt, giebt mit den Alkalien seifenartige, durch Säuren fällbare Lösungen und fällt die Gerbsäure aus ihren Lösungen, wobei es sich damit gerbt.

Das Pollen der Pflanzen wurde früherhin hauptsächlich aus einer eigenthümlichen, dem Faserstoff sich anreichenden Substanz, der Pollenin, bestehend betrachtet; es enthält Stickstoff, fault deshalb unter Käsegeruch und ist außerordentlich leicht verbrennlich (z. B. das Lycopodium, welches deshalb auch Blizpulver genannt wird); das Pollenin der Cedern soll jedoch nach Macaire stickstofffrei sein; das Lycopodium wird von Salpetersäure wie das Fungin zerlegt; das Pollenin der Datteln und Typha verändert sich beim Kochen mit Kalilauge und wird von concentrirter Salzsäure aufgelöst. Nach Frischke ist aber das Pollenin ein zusammengesetzter Körper; es stellt unter dem Mikroskop Körnchen dar, die aus 2 bis 3 Zellen bestehen, von denen die erste durch Jod gebräunt wird; der Inhalt besteht aus einem halbflüssigen, in Wasser aufschwellenden, durch Säuren gerinnenden und durch Jod braun werdenden Schleim, aus Deltröpfchen und aus Stärkmehlkörnchen; da aber die Hüllen sehr dicht sind, so wirkt Wasser gar nicht darauf ein, Alkohol und Aether ziehen nur etwas Fett aus und selbst Säuren und Alkalien können nur unvollständig einwirken.

Die Epidermis der Pflanzen ist vollkommen unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und durchsichtig, variiert aber in ihrer Biegsamkeit und sonstigem physikalischen Verhalten sehr und chemisch ist sie noch gar nicht untersucht worden. Die Epidermis der Gräser und mehrerer anderer Pflanzen zeichnet sich durch einen beträchtlichen Gehalt von freier Kieselerde aus und die *Spongia lacustris* hat durch und durch ein Kieselstelet.

Der Hauptbestandtheil der Baumrinde, deren Faser nämlich, unterscheidet sich nach Berzelius durch Aussehen und sonstige physikalische

Eigenschaften bestimmt von der Holzfaser, ist aber noch nicht näher chemisch untersucht worden. Nach Genth giebt Tannennrinde an Aether eine wachsartige krystallisirbare Substanz und an kochendem Alkohol eine große Menge einer dem Catechu ähnlichen Substanz ab, die sich beim Erkalten gallertartig abscheidet, in kochendem Wasser löslich ist und mit Metalloxyden, namentlich mit Bleioxyd, Verbindungen eingeht. Ueber die Bestandtheile der Eichen-, Zimmt- und Chinarinden vergl. Bd. 1.

Der Kork, d. h. die abgestorbene äußere Rinde von *Quercus Suber*, hinterläßt nach Chevreul bei der successiven Behandlung mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln gegen 70% einer vom Kork selbst im Ansehen nicht verschiedenen Substanz, welche Suberin benannt worden ist. Das Suberin ist sehr leicht entzündlich und verbrennlich, giebt bei der trocknen Destillation etwas Ammoniak und wird von Alkalien mit Zurücklassung von etwas Holzfaser gelöst; aus dieser Lösung fallen Säuren einen braunen Körper, der durch Salpetersäure in Korksäure (s. unten) übergeführt wird; durch Schwefelsäure wird der Kork verkohlt, ohne daß sich Holzschwefelsäure oder Gummi bildet. Jod wirkt nicht auf den Kork, während Chlorjod den Kork nach Casafeka zu einer rüßigen Masse auflöst, die sich mit kochendem Wasser auswachen läßt und dann eine kneibbare, mit dem Messer schneidbare, schwarzbraune, aromatisch riechende, an der Flamme schmelzende und mit grüner Flamme brennende Verbindung darstellt, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether löst und bei der trocknen Destillation außer den gewöhnlichen Verkohlungsprodukten Jod und Salzsäure, aber keine Korksäure giebt. Chevreul erhielt bei der Behandlung des Korkes mit Salpetersäure 14 bis 17% Harz, 10 bis 16% Oxalsäure und 14 bis 19% Korksäure, außerdem aber eine gelbe, bittere, in der Mutterlauge aufgelöste Substanz, Kohlensäure, Wasser und eine geringe Menge weißen unauflöselichen Faserstoff. — Der in Aether lösliche Theil des Korkes krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen Nadeln und ist von Chevreul Korkcerin, von Boussingault aber Korkharz benannt worden; es ist in Alkohol und Aether, so wie auch (nach Chevreul nur theilweise) in Alkalien löslich, wird durch Salpetersäure in Oxalsäure und eine wachsähnliche Substanz verwandelt und ist nach Boussingault der Formel $C_6 H_3 O$ entsprechend zusammengesetzt.

Die Korksäure, *Acidum subericum*, wurde von Brugnatelli bei der Behandlung des Korkes mit Salpetersäure entdeckt und später ihre Bildung durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene andere Rinden von Chevreul, auf Glainsäure und Olivenöl von Laurent und auf Stearinsäure und Margarinsäure von Bromeis nachgewiesen. Man erhält die Korksäure am einfachsten auf die Weise, daß man eine Auflösung von Stearinsäure oder Margarinsäure in Salpetersäure bis zur Hälfte eindampft und die Flüssigkeit dann ruhig erkalten läßt; nach 24 Stunden ist sie zu einer beinahe festen Masse erstarrt, die man auf einem Glasrichter erst mit kaltem Wasser auswäscht und dann durch Auspressen, Trocknen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser reinigt. Die gewöhnlichere Methode zur Darstellung der Korksäure besteht darin, daß man 1 Theil geraspelten Kork, Rinde von anderen Bäumen, leinene Lumpen oder Papier in einer Retorte mit 6 Theilen Salpetersäure von 1,26 spec. Gewicht übergießt und damit so lange digerirt, als sich noch Salpetergas entwickelt, wobei die überdestillirte Säure immer wieder zurückgegossen wird; die Masse schwillt auf, wird weiß

und löst sich unter Abscheidung eines schmelzenden wachsartigen Fettes auf; nach beendigter Einwirkung wird die Flüssigkeit in einem offenen Gefäße bis zur Honigconsistenz verdunstet und der Rückstand mit einer großen Menge kochendem Wasser einige Zeit digerirt, die erkaltete Auflösung filtrirt und das Filtrat so weit verdampft, bis sich beim Erkalten die Korksäure als eine weiße, pulverförmige Substanz abscheidet, welche durch nochmaliges Auflösen in heißem Wasser gereinigt wird; die gewöhnlich gelblich gefärbte Säure wird durch Behandlung der wässerigen Lösung mit thierischer Kohle oder noch einfacher durch Sublimation farblos erhalten. — Die Korksäure bildet beim Erkalten der wässerigen Lösung ein blendend weißes erdiges Pulver und krystallisirt aus verdünnter Salpetersäure in regelmäßigen, harten Körnern; sie schmilzt im feuchten, frisch aus dem Wasser krystallisirten Zustand nach Chevreul und Bromeis schon bei $+ 50$ bis 54° , an der Luft oder im luftleeren Raum aber getrocknet nach Bussy erst bei $+ 118$ bis 120° , kommt über 124° ins Sieden und destillirt in höherer Temperatur ohne Veränderung in kleinen Tropfen zu einer ölartigen Flüssigkeit über, welche beim Erkalten in langen eisartigen Nadeln erstarrt; sie ist luftbeständig, hat einen schwach sauren Geschmack, röthet Lackmus und löst sich nach Brandes bei 9° in 100, bei 12° in 86, bei 84° in 5 und bei 100° in 1,87 Theilen Wasser, in 4,56 Theilen Alkohol von 10° und in 0,87 Theilen kochendem Alkohol und in 10 Theilen Aether von 4° und in 6 Theilen kochendem Aether, in seinem gleichen Gewicht kochendem Terpentinöl und löst sich mit den fetten Oelen zusammenschmelzen. Die wasserfreie Korksäure ist nach den gleichstimmenden Untersuchungen Brandes', Bussy's, Boussingault's, Laurent's und Bromeis' nach der Formel $C_8 H_6 O_3$ zusammengesetzt und enthält im krystallisirten Zustand 1 Aequiv. Wasser. Boussingault betrachtet die Korksäure als das Dryd eines hypothetischen Radikals = $C_8 H_6 O$, welches er Suberyl und die Säure deshalb Suberylsäure, nennt, Berzelius aber für das Dryd eines Kohlenwasserstoffes = $C_8 H_6$. Die korksauren Salze sind den camphorsauren sehr ähnlich, aber schwieriger in Wasser löslich; sie geben bei der Glühbige einen Theil unzersehte Säure und werden von Säuren gefällt. Korksaures Kali krystallisirt schwer und undeutlich, meist blumentohlähnlich, wird an der Luft etwas feucht und löst sich leicht in Wasser. Korksaures Natron krystallisirt in vierseitigen Prismen und ist in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers löslich. Korksaures Ammoniak krystallisirt in feinen, vierseitigen, zusammengewachsenen Nadeln, ist in Wasser leicht löslich und daraus krystallisirbar. Korksaurer Kalk ist pulverförmig und schwerlöslich in Wasser; wird er mit Kalk oder freie Korksäure mit überschüssigem Kalk vermengt der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man außer anderen Produkten mehrere flüssige ölartige Körper, welche bis zu 186° erwärmt eine Flüssigkeit hinterlassen, die erst bei dieser Temperatur überdestillirt; Boussingault nennt diese Suberon oder Suberylwasserstoff, weil sie nach der Formel $C_8 H_7 O$ zusammengesetzt, also die Wasserstoffverbindung des Suberyls ist; das Suberon ist im reinen Zustand farblos, bei $- 12^{\circ}$ noch flüssig, von stark aromatischem Geruch und hat die merkwürdige Eigenschaft, nicht allein in Berührung mit Salpetersäure, sondern auch schon an der atmosphärischen Luft Sauerstoff aufzunehmen und sich in Korksäure zu verwandeln. Korksaurer Baryt und Strontian sind dem Kalksalz ähnlich. Korksaure Magnesia und Thonerde sind in Wasser löslich

und nicht krystallisirbar; in einer gesättigten Auflösung von Alaun wird durch korksäures Ammoniak ein weißer Niederschlag hervorgebracht. Korksäures Manganoxydul ist in Wasser löslich und bildet beim Eintrocknen eine blumenkohlähnliche Masse. Die löslichen korksäuren Salze fällen Zinkoxyd- und Eisenoxydsalze weiß, Eisenoxydsalze braun, Kupfersalze blaugrün, Kobaltsalze roth, Uranoxydsalze hellgelb und Zinnoxydul-, Quecksilberoxydul- und Silberoxydsalze weiß; mit Bleioxyd bildet die Korksäure ein neutrales und basisches Salz, welches letztere auf 1 Aequiv. Säure 3 Aequiv. Basis enthält. Korksäures Aethyloxyd oder Korksäureäther wird entweder durch Behandlung von Korksäure mit Alkohol und Schwefelsäure oder besser auf die Weise dargestellt, daß man eine warme Lösung von Korksäure in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas sättigt, wobei sich der Aether im Verlauf der Operation auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet; er wird abgenommen, durch Behandlung mit siedendem Wasser von freier Salzsäure und dem beigemengten Aethylchlorid befreit und durch Behandlung mit Chlorcalcium entwässert. Er ist farblos, sehr flüchtig, ölarartig, von 1,003 spec. Gewicht, hat einen schwachen Geruch, aber einen höchst widrigen ranzigen Geschmack, siedet bei $+260^{\circ}$, ist ohne Veränderung flüchtig, läßt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und gewöhnlichem Aether vermischen, wird durch Salpetersäure, Schwefelsäure und geistige Kalilauge ohne Veränderung der Korksäure zerlegt und giebt bei der Behandlung mit Chlor eine neue Verbindung, in welcher 1 Aequiv. Wasserstoff durch ein Aequiv. Chlor vertreten ist. Korksäures Aethyloxyd ist wie die Aethylverbindung darzustellen und hat dieselben Eigenschaften.

2) Stickstoff- und Schwefel-haltige indifferente Pflanzenstoffe.

In allen Pflanzen, ohne Ausnahme, findet sich eine Klasse von organischen Verbindungen, welche außer Stickstoff auch immer Schwefel enthalten; diese Verbindungen sind das Pflanzenalbumin, welches sich in allen Pflanzensäften, am reichlichsten in den sogenannten Gemüsepflanzen und in dem weißen Bestandtheil der Samen vorfindet, dann das Pflanzencasein, welches vorzüglich in den Bohnen, Erbsen, Linsen u. s. w. enthalten ist, und endlich das Pflanzenfibrin, welches sich in dem Saft vieler Pflanzen, aus dem es sich nach dem Auspressen als ein gewöhnlich durch harzige oder fettige Substanzen grün gefärbtes Coagulum abscheidet, und im unlöslichen Zustand in den Samen der Cerealien vorfindet. Diese Pflanzenstoffe zeichnen sich gemeinschaftlich dadurch aus, daß sie beim Erhitzen eigenthümlich stinkende, flüchtige, Schwefel- und Ammoniak-haltige Produkte liefern; ein zweiter genereller Charakter derselben ist der, daß sie sich unter Zersetzung mit indig- oder violett-blauer Farbe in mäßig concentrirter Salzsäure lösen und daß sie leicht von Kalilauge aufgelöst werden und damit gekocht dasselbe Zersetzungsprodukt geben, indem sich nämlich ein Theil Kali in Schwefelkalium verwandelt und der Pflanzenkörper, nachdem er allen Schwefel abgegeben hat, in eine neue Verbindung übergeht, die in der alkalischen Flüssigkeit gelöst ist. Dieses Zersetzungsprodukt der genannten drei Pflanzenstoffe wurde zuerst von Mulder beobachtet und Protein, jene Pflanzenkörper aber, aus denen er darstellbar ist, Proteinverbindungen benannt. Das Protein wird aus den alkalischen Lösungen jener Pflanzenstoffe durch vorsichtiges Neutralisiren mit Essigsäure unter Entwicklung

von Schwefelwasserstoff als ein gelatinöser Niederschlag abgetrennt. Die Proteinverbindungen sind nährliche Stoffe ohne medicinische oder giftige Wirkungen auf den thierischen Organismus und haben dieselben Eigenschaften und Zusammensetzung mit Bestandtheilen des Blutes, dem Thierfibrin, Thiercasein und Thieralbumin, von denen sie sich nur der Form nach unterscheiden.

Das Pflanzenalbumin findet sich in vorzüglicher Menge mit Pflanzencasein in ölreichen Samen und ist in den Säften der Pflanzen durch die Gegenwart von Kali oder Natron oder von Salzen mit alkalischer Basis gelöst enthalten; sein Hauptcharakter ist der, daß es beim Erhitzen seiner Lösungen bis zu 60 bis 75°C. gerinnt und in den unlöslichen Zustand übergeht. Es wird am reichlichsten aus den Kartoffeln erhalten, indem man diese in Scheiben zerschnitten mit Wasser übergießt, welches 2% Schwefelsäure enthält, hiermit 24 Stunden stehen läßt, die Flüssigkeit auf frische Kartoffelscheiben abgießt und dieses so oft wiederholt, bis sie gesättigt ist. Die gelbliche Flüssigkeit wird nun mit einem Alkali neutralisirt und bis zum Sieden erhitzt, wobei sich das Pflanzenalbumin in dicken weißen Flocken abscheidet, die zugleich etwas phosphorsaures Magnesia-Ammoniak enthalten, wenn die Säure vollständig neutralisirt worden war. Das Pflanzenalbumin bleibt beim Erhitzen seiner sehr verdünnten Lösungen gelöst und scheidet sich erst beim Eindampfen ab; ist es aber abgetrennt, so ist es in dem ursprünglichen Wasser unlöslich. Aus dem ohne Wasser ausgepreßten Saft der Gemüsepflanzen scheidet sich das Pflanzenalbumin beim Erhitzen als ein weißes oder grünlich-weißes flockiges Gerinnsel ab, welches durch die Behandlung mit Aether und Alkohol gereinigt wird. Das Pflanzenalbumin wird in seinen Lösungen durch Galläpfelaufguß, Kreosot und Quecksilberchlorid in weißen Flocken abgetrennt und hat sonst alle Eigenschaften des Thieralbumins, wo ein Mehreres hierüber; das Pflanzenalbumin aus:

	Roggen,	Weizen,	Pflanzenleim,	Mandeln, Mehl,
besteht nach	Jones,	Jones,	Adriani,	Warrentrapp u. Will, Jones, Dumas,
aus Kohlenstoff	54,75	55,01	54,78	54,85 57,03 53,74
Wasserstoff	7,77	7,23	7,34	6,96 7,53 7,11
Stickstoff	15,85	15,92	16,01	15,88 13,45 15,66
Sauerstoff	21,64	21,85	21,87	22,39 21,96 23,50
Schwefel				

Das Pflanzencasein, von Braconnot Legumin benannt, macht den Hauptbestandtheil der sogenannten Hülsenfrüchte aus und findet sich neben Pflanzenalbumin in den öligen Samen. Es ist bis jetzt nicht in dem reinen Zustand, sondern nur in Verbindung mit Säuren oder Alkalien bekannt und wird auf die Weise erhalten, daß man Bohnen, Erbsen oder Linsen mit warmem Wasser übergießt und hiermit so lange stehen läßt, bis sie weich und zerreibbar geworden sind, worauf man sie in einem Porzellanmörser zu einem feinen Brei zerreibt, welchen man mit Wasser verdünnt und dann auf ein feines Sieb bringt, auf welchem die Hülsen zurückbleiben, während das Stärkmehl und das Pflanzencasein hindurchgehen; nach dem Absetzen des ersteren wird die Auflösung des Pflanzencaseins abgeseigt; sie ist gelblich weiß, milchartig getrübt und wird an der Luft unter Gerinnung rasch sauer. Um das Pflanzencasein aus der Flüssigkeit abzuscheiden, wird dieselbe mit sehr wenig Essigsäure bis zur vollkommenen Gerinnung vermischt und der gebildete Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen oder nach Braconnot mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, dann wieder

mit Wasser gewaschen und in siedendem Wasser, dem zuvor etwas Ammoniak zugesetzt worden war, gelöst, aus dieser Lösung aber das Pflanzencasein durch Alkohol niedergeschlagen und hiermit gewaschen. — Die Haupteigenschaften des Pflanzencaseins lassen sich aber am besten in seiner ersten, von dem Stärkmehl getrennten Lösung erkennen; diese gerinnt beim Erhitzen bis zum Sieden und setzt beim Eindampfen eine Haut ab, die sich so oft wieder erneuert, als man sie wegnimmt; beim vorsichtigen Zusatz von Pflanzensäuren bildet sich augenblicklich darin ein sehr dickes Gerinnsel, welches in überschüssigen Säuren zu einer Flüssigkeit löslich ist, die durch Mineralsäuren bleibend gefällt werden; die wässrige Lösung des Pflanzencaseins wird durch Alkohol gefällt und der mit Aether gewaschene Niederschlag ist weiß, im trocknen Zustand halb durchsichtig und hinterläßt beim Einäschern eine alkalisch reagirende und phosphorsauren Kalk enthaltende Asche. Das auf die oben angegebene Weise erhaltene Pflanzencasein hat im feuchten Zustand das Ansehen von Stärkekleister und bläuet geröthetes Lackmuspapier, wird beim Trocknen durchscheinend glänzend, verliert dabei seine alkalische Reaction und wird in der Wärme ohne zu gerinnen flüssig; es vertheilt sich in Wasser wie Stärkekleister, in welcher Mischung Mineralsäuren, Quecksilberchlorid, Kreosot und Quecksilberchlorid ein Gerinnsel hervorbringen. Es löst sich leicht in verdünnter Weinsäure und Oxalsäure; die Lösung in ersterer Säure wird durch Mineralsäuren, Verbindungen der schweren Metalle mit Mineralsäuren und durch Galläpfelauszug, aber nicht durch Quecksilberchlorid und Alkohol niedergeschlagen und giebt mit Zusatz von schwefelsaurem Kalk erhitzt eine unlösliche Verbindung von Pflanzencasein mit Kalk. Iod scheint in der Kälte nicht auf das Pflanzencasein zu wirken, beim Erhitzen bildet sich aber ein schön citronengelber Niederschlag, der sich ohne Aenderung mit Alkohol waschen und trocknen läßt, in Ammoniak löslich und daraus durch Salpetersäure wieder fällbar ist, mit Stärkekleister zusammengebracht die blaue Färbung desselben hervorbringt und in kochendem Wasser löslich ist. Das Pflanzencasein löst sich leicht in den reinen und kohlensauren Alkalien und selbst in kaltem verdünntem Kalk- und Barytwasser; die Lösungen in den reinen Alkalien erleiden beim Sieden keine Veränderung und lassen beim vorsichtigen Neutralisiren mit einer Pflanzensäure wieder Pflanzencasein fallen; die Lösung in Kalk oder Barytwasser coagulirt aber in der Wärme, indem sich eine Verbindung von Pflanzencasein mit Kalk oder Baryt abscheidet. Die durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Lösung des Pflanzencaseins hervorgebrachten Niederschläge sind Verbindungen der Säure mit dem Casein und geben beim Erwärmen mit kohlensaurem Kalk ein an der Luft fest und hart werdendes Gerinnsel, welches schwefelsauren oder kohlensauren Kalk in chemischer Verbindung enthält; überhaupt verursachen alle Kalksalze in der unreinen Lösung des Pflanzencaseins, wie sie beim Zubereiten der Hülsenfrüchte erhalten wird, die Bildung dieser unlöslichen Kalkverbindung, wodurch das sogenannte Hartkochen der Hülsenfrüchte bedingt wird. Die Verbindungen der Mineralsäuren mit dem Pflanzencasein sind in reinem Wasser schwierig, leicht aber und schon in der Kälte in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löslich; die sauren Lösungen sind dick, syrupartig, schleimig, zähe und lassen auf Zusatz von Wasser das Aufgelöste wieder fallen; durch Erwärmen verliert die schwefelsaure Lösung ihre schleimige Beschaffenheit und die Eigenschaft, durch Wasser gefällt zu werden; wird sie in dem nun mit Wasser verdünnten Zustande längere Zeit im Sieden

erhalten, hierauf mit kohlensaurem Kalk gesättigt und das Filtrat verdunstet, so zieht Alkohol aus dem Rückstand Leucin aus. Die unreine Lösung des Pflanzencaseins verändert sich beim Stehen und enthält dann Milchsäure; das sich dabei abscheidende Coagulum geht in die stinkende Fäulniß über und erregt im ersten Stadium der Zersetzung in Zuckersösungen Weingährung. Das Pflanzencasein besteht nach

	Scherer,	Jones,	Will und Barrentrapp,	Kochleder, aus Bohnen,	aus Erbsen,	Dumas, aus Mehl,	
aus	54,14	55,05	51,41	52,99	54,49	53,46	Kohlenstoff
	7,16	7,59	7,83	6,99	7,40	7,13	Wasserstoff
	15,67	15,89	14,48	14,81	14,78	16,04	Stickstoff
	22,03	21,47	26,28	25,21	23,33	23,37	Sauerstoff Schwefel.

Das Pflanzenfibrin, Pflanzeneiweiß nach Berzelius, ist der Hauptbestandtheil des sogenannten Klebers und findet sich vorzüglich in den Getreidearten, am reichlichsten aber im Weizen. Man erhält es, jedoch noch mit kleinen Antheilen von Stärkmehl, Kleie, phosphorsaurem Kalk und fettem Oele, leicht aus Weizenmehl, wenn man dieses mit Wasser zu einem Teig anmacht und diesen in einem Sack von Leinwand so lange unter Wasser knetet, als dieses noch durch Aufnahme von Stärkmehl knetig wird. Reiner wird es bei der Bereitung des Weizenstärkmehls als Nebenprodukt gewonnen, indem man die zurückbleibenden Hülsen in nicht zuviel Wasser vertheilt und diese Mischung mit einem Besen von Reistroh oder Birkenreisern schlägt, wo sich das Pflanzenfibrin an den Besen in langen, durchscheinenden, zähe, elastischen Fäden anhängt. Der auf die erstere Art erhaltene Pflanzenfibrin bildet im frischen Zustande eine bläßgraugelbliche, zähe, dehnbare und klebrige Masse, welche letztere Eigenschaft durch die Behandlung von Alkohol enifernt wird, indem dieser eine fremde Materie auszieht. Das auf die zweite Art erhaltene Pflanzenfibrin wird durch Behandlung mit Alkohol und Aether weiter gereinigt; es ist im trocknen Zustand bräunlichgrau, in dünnen Stückchen hornartig durchscheinend, hart, fest, zusammenhängend, schwerer als Wasser; von mattem Bruch und ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen gibt es alle Produkte der trocknen Destillation animalischer Stoffe und beim Verbrennen an der Luft hinterläßt es eine Alkalifreie, größtentheils aus phosphorsaurem Kalk bestehende Asche. Es erweicht in kaltem Wasser und nimmt seine frühere Beschaffenheit an; beim Sieden mit Wasser schrumpft es zusammen, ohne sich merklich zu lösen und verliert die Eigenschaft, in Wasser wieder anzuschwellen. Im feuchten Zustand sich überlassen, geht das Pflanzenfibrin unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoffgas in die stinkende ammoniakalische Fäulniß über. Essigsäure und verdünnte Phosphorsäure lösen das Pflanzenfibrin leicht, aber nicht die übrigen mäßig concentrirter Mineralsäuren, welche aber damit Verbindungen bilden, die sich in reinem Wasser lösen. Die essigsäure und phosphorsaure Lösung giebt mit kohlensaurem Ammoniak und mit Blutlaugensalz einen weißen und mit Galläpfeltinctur einen graugelben flockigen Niederschlag; die Lösungen der Verbindungen mit Mineralsäuren in Wasser geben mit Gallustinctur und Quecksilberchlorid Niederschläge, wovon der durch letzteres erzeugte in Phosphorsäure und Essigsäure löslich ist. In sehr verdünnten ägenden Alkalien löst sich das Pflanzenfibrin bei gelinder Wärme vollständig; die gesättigte Lösung ist farblos und ohne alkalischen Geschmack und giebt mit Mineralsäuren weiße gerinnförmige Niederschläge, die in Essigsäure und Phosphorsäure löslich

sind. Das durch Kochen mit Wasser veränderte Pflanzenfibrin ist in Ammoniak unlöslich und das aus den sauren Lösungen durch Ammoniak gefällte Pflanzenfibrin hat einen Rückhalt von Fällungsmittel, weshalb es rothes Lackmuspapier blau färbt und sich beim Waschen mit Wasser nach und nach löst. Das Pflanzenfibrin besteht nach

	Scherer	Jones	Dumas	
aus	54,095	53,83	53,23	Kohlenstoff,
	7,308	7,02	7,01	Wasserstoff,
	15,659	15,58	16,41	Stickstoff.
	22,938	23,56	23,35	Sauerstoff, Schwefel u. s. w.

Erster Anhang.

Mit dem Namen Legumin haben Dumas und Cahours den stickstoffhaltigen Bestandtheil der Kerne der Steinfrüchte bezeichnet, welcher sich von dem Pflanzeneiweiß darin unterscheidet, daß er in der Wärme gerinnt und in Essigsäure löslich ist. Das Legumin aus

	Scherer	Jones	Dumas	
aus	50,94	50,93	50,72	50,83 Kohlenstoff
	6,72	6,73	6,65	6,72 Wasserstoff
	18,93	18,64	18,78	18,58 Stickstoff
	23,41	23,70	23,85	23,87 Sauerstoff.

Zweiter Anhang.

Das rohe, aus Weizenmehl dargestellte Pflanzenfibrin führt den Namen Kleber; dieser schwillt im frischen Zustand unter Wasser gebracht und einer Temperatur von 10 bis 15° ausgesetzt, in einigen Tagen unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure, reinem Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoff auf; er wird weicher und flüssiger, fadenziehend, und das Wasser wird sehr sauer und enthält Käseoryd, essigsaures, phosphorsaures und kasesaures Ammoniak; der Kleber wird braunroth, zuletzt schwärzlich und löst sich endlich in mehr Wasser zu einer trüben, sauer reagirenden Flüssigkeit auf, welche in Berührung mit Alkalien Ammoniak entwickelt und durch Chlor, Mineralsäuren, Quecksilberchlorid und Gall-äpfelaufguss gefällt wird. Diejenige Substanz, welche das Kleben des unreinen Pflanzenfibrins bedingt, führt den Namen Pflanzenkleim oder Gliadin, und wird durch Behandlung mit kochendem Alkohol aus dem Kleber gezogen; beim Verdampfen hinterbleibt das Gliadin als ein sehr klebriger, zäher Syrup, der an Aether noch eine fettige Substanz abgibt und trocken äußerlich dem Horn gleicht; es löst sich in Ammoniak zu einer trüben Flüssigkeit, welche beim Erhitzen bis zum Sieden und beim vorsichtigen Zusatz von Essigsäure ein weißes, frisch geronnenem Käse ganz gleiches Gerinnsel absetzt, das Schwefel enthält und wie das Pflanzenweiß zusammengesetzt ist. — Einen in chemischer Beziehung gleichen Körper zog Held durch Alkohol aus Roggenmehl; nach dem Verdunsten des Alkohol wurde die zurückbleibende Substanz noch mit Aether gereinigt, wo sie dann bräunlich und trocken hart wie Horn, feucht aber zähe und klebend war, sich nicht in Wasser und Aether löste; die geistige Lösung wird durch Quecksilberchlorid, essigsaures Bleioryd und Gerbesäure gefällt; gegen Ammoniak verhält sich diese Substanz wie das Gliadin; die concentrirte Lösung in Aetzkali giebt beim Kochen mit etwas essigsaurem Bleioryd durch Bildung von Schwefelblei eine schwarze Flüssigkeit; in Essigsäure ist diese Substanz leicht und in Salzsäure mit purpurrother Farbe löslich; sie besteht aus 56,88 Th. Kohlenstoff, 7,87 Th. Wasserstoff, 15,83 Stickstoff und 19,92 Th. Sauerstoff und Schwefel.

— Unter dem Namen Mucin hat Saussure nach einem andern Bestandtheil des rohen Pflanzenfibrins beschrieben, welcher sich in mehreren Eigenschaften von dem Pflanzenfibrin, Pflanzenalbumin und Gliadin unterscheidet; man erhält auch Mucin bei der Behandlung des rohen Klebers mit kochendem Alkohol neben Gliadin gelöst; die geistige Lösung wird mit ihrem gleichen Volumen Wasser vermischt und zur Entfernung des Alkohols verdunstet. Die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit ist neutral, wird aber durch rasch eintretende Fäulniß alkalisch; beim Verdampfen hinterbleibt das Mucin als eine durchsichtige Masse, die bei der Erhitzung die Produkte thierischer Stoffe giebt, sich in Kalilauge löst und in dieser Lösung alle Eigenschaften des Pflanzenfibrins oder Pflanzenalbumins zeigt. Das rohe Pflanzenfibrin, (der Kleber nämlich), so wie auch das Gliadin und Mucin haben die Eigenschaft, mit Wasser verdünnten Stärkekleister bei 50 bis 70° in Dextrin und in Traubenzucker zu verwandeln.

Wird feuchter Kleber mehrere Monate lang mit Wasser bedeckt sich selbst überlassen, bis die Fäulniß und in Folge dessen die Gasentwicklung aufgehört hat und die von dem Un gelössten abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, so bildet sich eine krystallinische Masse von widrigem Käsegeruch und Geschmack, welche von Proust zuerst beobachtet und von Crum näher beschrieben worden ist. Diese krystallinische Masse, Aposépédone benannt, bildet sich auch bei längerem Stehen des thierischen Käsestoffes unter Wasser (s. S. 916) und wird durch die Behandlung mit Alkohol in zwei verschiedene Körper getrennt, von dem der eine Käseoryd, der andere Käse Säure benannt worden ist. Das Käseoryd scheidet sich bei der Behandlung der krystallinischen Masse mit Alkohol als ein weißes Pulver ab, welches durch Waschen mit Alkohol, Auflösung in Wasser, Behandlung der Lösung mit thierischer Kohle und Krystallisation oder Fällung durch Alkohol rein erhalten wird; es stellt glänzend weiße, glimmerartige Blättchen dar, welche sich weich und fettig anfühlen, durch kaltes Wasser kaum benetzt und von heißem Wasser leicht gelöst werden; die kalt gesättigte Lösung enthält $\frac{1}{15}$ Käseoryd gelöst und ist geruchlos, von einem schwachen Geschmack nach gebratenem Fleisch und ohne Wirkung aus Pflanzenfarben; das Käseoryd löst sich wenig in Alkohol, gar nicht in Aether und leicht in alkalischen Flüssigkeiten; es scheint in einem Luftstrom unverändert flüchtig zu seyn, zerfällt aber bei der trocknen Destillation zum Theil in Ammoniak und ein höchst sinkendes Del und hinterläßt Kohle. — Die Käse Säure bleibt der Behandlung der Aposépédone mit Alkohol in Verbindung mit Ammoniak gelöst; wird die geistige Lösung mit ihrem gleichen Volumen starken Weingeist vermischt, so scheidet sich eine syrupartige, nicht näher untersuchte Flüssigkeit ab und die darüberstehende enthält das käse saure Ammoniak nebst phosphorsaurem und essigsurem Ammoniak; wird sie verdunstet und der wässerige Rückstand mit überschüssigem kohlensaurem Bleioryd digerirt, so entweicht kohlensaures Ammoniak, es schlägt sich phosphorsaures Bleioryd nieder und in der Lösung ist käse saures und essigsures Bleioryd befindlich; wird das Filtrat durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so giebt die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten bis zur Entfernung der Essigsäure die Käse Säure als einen Syrup, welcher bitterlich sauer und käseartig schmeckt; die wässerige Lösung ist ohne Wirkung auf Platinchlorid, Kalk-, Zinn- und Bleisalze, bringt in Silber salzen einen weißen, am Licht roth werdenden Niederschlag hervor, wirkt auf Quecksilberchlorid fällend und giebt mit Galläpfelaufguss vermischt einen weißen

dicken Niederschlag. Die Käsensäure wird leicht von Salpetersäure zerlegt, wobei eine reichliche Menge Oxalsäure, Benzoesäure (?) und zuletzt Kohlenstoffsäure entsteht; bei der trocknen Erhitzung liefert sie die Produkte der trocknen Destillation thierischer Stoffe.

Das Pflanzenfibrin im rohen Zustand, nämlich entweder als Weizenmehl oder als nicht mit Alkohol behandelter Kleber, erleidet bei Gegenwart von Wasser eine Veränderung und äußert in den verschiedenen Perioden derselben die merkwürdige Einwirkung auf Stärkmehl, wobei der den Dextrin- und Traubenzucker bildende Theil des Pflanzenfibrins in Wasser löslich wird; am vollkommensten gelingt aber dieses Löslichwerden bei dem Reinigungsproceß derjenigen Samen, welche Pflanzenfibrin enthalten. Es bildet sich hierbei eine eigenthümliche Substanz, die von Payen und Persoz entdeckt und Diastase benannt worden ist, welche sich nicht in allen Theilen des gekeimten Samens, namentlich nicht in den Würzeln, sondern vorzugsweise in der Nähe des Keimes befindet. Man erhält die Diastase auf die Weise, daß man frisch gekeimte Gerste in einem Mörser mit obngefähr ihrem halben oder gleichen Gewicht Wasser zu einem Brei anhöht, diesen auspreßt, die unklare, Pflanzenalbumin enthaltende Flüssigkeit mit so viel Alkohol vermischt, daß sie sich eben filtriren läßt und dann das Filtrat mit so viel Alkohol vermischt, als noch etwas niedergeschlagen; der Niederschlag besteht aus unreiner Diastase und wird durch Waschen mit Alkohol, dreimaliges Auflösen in Wasser und Fällung durch Weingeist gereinigt und endlich auf einer Glasscheibe ausgebreitet in einem warmen Luftstrom bei 40 bis 50° getrocknet, zerrieben und in einem gut verschlossenen Glas aufbewahrt. Man kann auch die gekeimte Gerste mit ihrem gleichen Volumen Wasser bis auf + 75° erhitzen, wodurch das Pflanzenalbumin coagulirt wird, die Masse auspressen, die filtrirte Zucker, eine färbende Substanz und die Diastase enthaltende Flüssigkeit mit Alkohol fällen und den Niederschlag trocknen. Auf keine Weise läßt sich aber ein ganz reines Präparat darstellen, da dasselbe alle diejenigen Bestandtheile des Gerstenmalzes, welche in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich sind, enthalten kann, und namentlich Dextrin durch Alkohol ebenfalls niedergeschlagen wird. — Die Diastase ist fest, weiß, nicht krystallinisch und in Wasser und Weingeist von 0,93 spec. Gewicht, aber nicht in Alkohol löslich; die wässrige Lösung wirkt nicht auf die Pflanzenfarben, ist ohne besonderen Geschmack, wird nicht durch basisch essigsaures Blei gefällt, verändert sich aber äußerst rasch an der Luft und wird sauer; auch die trockene Diastase verändert sich nach längerer Zeit, wodurch sie ihre zuckerbildende Kraft verliert, was in siedendem Wasser augenblicklich geschieht. Die Haupteigenschaft der Diastase ist die, daß sie bei einer zwischen 65 bis 70° C. liegenden Temperatur mit Stärkemehlkeister zusammengebracht, das Stärkmehl erst in Dextrin und dann in Traubenzucker verwandelt, welche Eigenschaft sie auch im rohen Zustand, als Malz, ausübt und so das Wesen der Bierbrauerei und Branntweimbrennerei (worüber im 2ten Bd. zu vergleichen) bedingt. Die reine Diastase besißt diese zuckerbildende Kraft in einem solchen Grade, daß 1 Theil derselben hinreichend ist, 2000 Theile Stärkmehl in Dextrin und wenigstens 1000 Theile in Traubenzucker zu verwandeln; der Stärkemehlkeister kann sogar alkalisch sein, ohne daß die Einwirkung der Diastase aufgehoben wird; bei + 70° verliert sie aber diese Eigenschaft und sie ist dann ohne Einwirkung auf das Stärkmehl. Sie hat demnach dieselbe Wirkung auf das Stärkmehl, wie Mineralsäuren bei + 85 bis

96°, verwandelt aber nicht, wie diese, Rohrzucker, Gummi und Inulin in Traubenzucker.

Eine andere merkwürdige Umänderung erleidet der Kleber in dem Gährungsproceß (vergl. Bd. 2), indem er sich hierbei beim Zutritt der Luft in eine Substanz verwandelt, welche die Eigenschaft im hohen Grad besitzt, Zuckertösungen in Gährung zu versetzen, selbst wenn sie nicht mit Luft in Berührung stehen. Der während der Gährung zuckerhaltiger Fruchtsäfte (Weintraubensaft) oder des Maltauszuges sich bildende und bei Beendigung der Gährung zu Boden sinkende Niederschlag ist nämlich ein Gemische solcher Substanzen, die schon vor der Gährung darin enthalten waren und durch den gebildeten Weingeist unlöslich wurden, mit einer neuen Substanz, welche Hefe oder Ferment benannt worden ist, und enthält zum Theil schon verändertes d. h. nicht mehr auf Zuckertösungen wirkendes Ferment. Der bei der Gährung des Weinsaftes sich bildende Niederschlag, die Weinhefe, ist grau oder gelblichweiß und scheint, unter dem Mikroskop betrachtet, aus lauter durchscheinenden Kugeln zu bestehen, an denen sich weder ein Keim noch ein anderes Zeichen von Organisation wahrnehmen läßt und die zuweilen perlenschnurartig an einander gereiht sind; im feuchten Zustand sich selbst überlassen, entwickelt dieser Niederschlag fortwährend Kohlensäure und geht endlich in die stinkende Fäulniß über; er enthält viel Wasser und bildet beim Trocknen eine durchscheinende, braungelbe, hornartige, harte und spröde Masse. Nach Bracconnot löst sich die Hefe von rothen Weinen vollständig in schwachen alkalischen Laugen, selbst in Kalkwasser, und wird aus diesen Lösungen wieder durch Säuren gallertartig niedergeschlagen; dieser gallertartige Niederschlag röthet kaum Lackmus, löst sich in Berührung mit kohlensaurer Kalkerde oder Magnesia vollständig in Wasser, woraus er wieder durch Säuren niedergeschlagen wird. Die Weinhefe zertheilt sich in Wasser, ohne eine vollständige Lösung zu geben, und gerinnt beim Kochen mit Wasser zu dicken, festen Flocken, scheidet sich vollständig von der Flüssigkeit ab und hat nun die Löslichkeit in schwachen alkalischen Laugen verloren, löst sich nur in concentrirten kochenden Laugen und nimmt die früheren Eigenschaften wieder an. Die ammoniakalische Lösung der Weinhefe hinterläßt beim Verdampfen eine braune, glänzende, zerbrechliche Substanz, die in Wasser wie Bassoragummi aufquillt und sich nur theilweise löst; der unlösliche Theil geht ähnlich dem Keim, mit Gerbsäure eine Verbindung ein und wird nicht mehr von Kalkwasser und Ammoniak gelöst. Bei der trocknen Destillation giebt die Weinhefe die Produkte thierischer Stoffe und bei der Verbrennung eine Asche, die sich zu $\frac{1}{4}$ in Wasser löst. In verdünnten Säuren ist die Weinhefe ziemlich löslich und von Salpetersäure wird sie unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas zerlegt und außer anderen Produkten ein talgartiges Fett gebildet; durch Kali wird Ammoniak entwickelt. Am siedenden Alkohol giebt sie eine krystallinische wachsartige Substanz ab, von welcher die Weinhefe nach Bracconnot 0,50 Th., außerdem aber 20,00 Th. organische Substanz, 1,60 Th. salbenähnliches Del, 6,00 Th. phosphorsauren Kalk, 60,75 Th. saures weinsteinsaures Kali, 5,25 Th. weinsteinsauren Kalk, 0,40 Th. weinsteinsaure Magnesia, 2,80 Th. schwefelsaures und phosphorsaures Kali und 2,00 Th. Sand enthält. — Der während der Gährung der Bierwürze sich bildende Absatz, die Bierhefe, hat eine der Weinhefe ähnliche Beschaffenheit, ist jedoch noch nicht chemisch untersucht worden. — Das Ferment ist vorzugsweise nur in seinem Verhalten gegen Zucker

untersucht worden; es hat nämlich die merkwürdige Eigenschaft, in Berührung mit Traubenzucker und einer hinreichenden Menge Wasser und bei einer mittleren Temperatur, eine rasche Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure d. h. Gährung zu bewirken (worüber im 2. Bd.). Rohrzucker geht langsamer diese Veränderung ein und verwandelt sich nach H. Rose zuvor in Traubenzucker.

Diese Eigenschaft des Fermentes wird zum Theil oder gänzlich vernichtet:

- 1) Durch völliges Austrocknen, indem sie bei neuer Befeuchtung nicht wieder hervortritt. Das durch mechanischen Druck entwässerte Ferment, die sog. Trockenhefe, wirkt weniger kräftig gährungs-erregend, als frische Hefen.
- 2) Durch Kochen mit Wasser, je nach der Länge des Siedens verliert das Ferment immer mehr seine Eigenschaft, Gährung zu erregen, und über 10 Minuten fortgesetztes Sieden vernichtet sie gänzlich.
- 3) Durch Uebergießen mit Alkohol; und
- 4) Durch Einwirkung von Schwefelsäure, Dralsäure, Ameisensäure, Alkalien und Salze, vorzüglich durch solche, welche leicht desordirt werden, und durch Chlor-natrium.

Die wirklich eingetretene Gährung wird unterbrochen durch Schwefelblumen, schwefelige Säure, und deren Salze, durch schwefelhaltige flüchtige Oele, Senfsamen, Holzessig, salpetrige Säure, Chlorkalk, Quecksilberchlorid, arsenige Säure (wovon nach Braconnot nur $\frac{1}{4000}$ der gährenden Flüssigkeit erforderlich ist) und durch zu starke Abkühlung der Flüssigkeit, während sie nach J. W. Döbereiner's Beobachtung durch frisch ausgeglühtes Kohlenpulver kräftiger hervorgerufen wird. Während der Gährung erleidet das Ferment eine Veränderung, wodurch es das Vermögen, Gährung zu erregen, verliert. Nach Thénard können $1\frac{1}{2}$ Th. trocknes Ferment nur 100 Th. Zucker in Gährung versetzen und es verwandelt sich in eine etwas verändert aussehende Substanz, die ohngefähr das halbe Gewicht verloren hat und auf frische Zuckerslösungen nicht mehr gährungserregend wirkt. Feuchtes oder so weit ausgepreßtes Ferment, daß es sich zerbröckeln läßt, giebt nach J. W. Döbereiner mit Zuckerpulver zusammengerieben eine durchsichtige syrupartige Flüssigkeit, in welcher sich Zucker und Ferment längere Zeit unverändert erhalten und die demnach als eine Fermentconserve betrachtet werden kann; erst nach hinreichender Verdünnung mit Wasser und gehöriger Temperatur tritt Gährung ein. Die chemische Constitution des Fermentes ist noch nicht gehörig ermittelt; Marcei will sie zwar aus 30,5 Th. Kohlenstoff 4,5 Th. Wasserstoff, 7,6 Th. Stickstoff und 57,4 Th. Sauerstoff (etwa der Formel $C_{10} H_9 NO_{14}$ entsprechend) zusammengesetzt gefunden haben, aber die Bildung des Fermentes, die hierbei zugleich mit niederfallendem Stoffe, so wie die Zerlegung, die sie während der Gährung selbst erleidet, wo sie immer mehr an Stickstoff verliert (und nach Thénard die oben erwähnte Substanz bei der trocknen Destillation gar kein Ammoniak mehr liefert), lassen es immer unentschieden, ob Marcei zu seiner Elementaranalyse ganz reines Ferment verwandelt hatte. — Ueber die verschiedenen, für den Pharmaceuten wichtigen Flüssigkeiten, welche sich bei dem Gährungsproceß zuckerhaltiger Flüssigkeiten bilden, ist in der 6. Abtheilung dieses Abschnittes unter dem Artikel „Alkohol“ nachzusehen.

Fünfte Abtheilung.

Von den wichtigsten animalischen Stoffen.

1) Allgemeine animalische Stoffe.

Thieralbumin, Eiweißstoff.

Der Eiweißstoff findet sich im Blutwasser, Chylus, Gehirn, in den Nerven, Muskeln, in der Lymphe, in den serösen Flüssigkeiten u. s. w., am reinsten aber in dem Weißen der Vogeleier, aus welchen letzteren man ihn auf die Weise gewinnt, daß man das Eiweiß von den eingemengten häutigen Zellen befreit, mit Wasser zerreibt, den Faserstoff sich absetzen und das Filtrat bei gelinder Wärme eintrocknen läßt. Als reinster Eiweißstoff ist jedoch nach Denis derjenige Niederschlag zu betrachten, den man bei der genauen Neutralisation des Blutserums oder Eiweißes mit Essigsäure und starker Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser erhält; er scheidet sich hierbei in durchscheinenden, körnig gelatinösen Flocken ab, die nach dem Waschen mit reinem Wasser ein fleisterartiges Ansehen haben und frei von Säure und löslichen Salzen sind.

Der bei gelinder Wärme durch Eindampfen des filtrirten Eiweißes erhaltene Eiweißstoff bildet eine bläßgelbe, durchscheinende, glänzende, spröde und zerreibliche Masse von muscheligen Bruch, hat keinen Geruch und einen nur schwach salzigen Geschmack, löst sich in kaltem Wasser, bildet damit wieder Eiweiß und hinterläßt bei der Einäscherung zwischen 6 bis 7 % Asche, die zu $\frac{1}{3}$ aus Chlornatrium und sonst aus kohlensaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Natron und phosphorsaurem Kalk besteht. Das bei gelinder Wärme eingedampfte Blutserum bildet eine harte, durchscheinende, brüchige Masse, die sich ebenfalls wieder in Wasser löst und nach dem Pulver beim Auswaschen mit Wasser auf dem Filter einen gelatinösen Rückstand giebt, der alle Eigenschaften des durch Essigsäure niedergeschlagenen Eiweißstoffes hat, nämlich sich nur schwierig in reinem Wasser, aber leicht in den schwächsten alkalischen Laugen und in den Lösungen der Salze mit alkalischer Basis, namentlich in denen des salpetersauren und schwefelsauren Natrons löst. Das eingetrocknete Eiweiß von Enteneiern giebt an Alkohol von 0,821 spec. Gew. Natron, Kochsalz und Fett und das eingetrocknete Blutserum ebenfalls Salze und Fett ab; in beiden Fällen ist aber der Rückstand unlöslich in Wasser geworden, aber leicht löslich in Salzlösungen mit alkalischer Basis geblieben. In offenem Feuer bläht sich der eingetrocknete Eiweißstoff auf, verbreitet den Geruch von verbrennenden Federn, wird schwarz, entzündet und hinterläßt eine schwer verbrennliche Kohle.

Der Eiweißstoff wird im gelösten Zustand durch den Einfluß der Wärme sehr in seinen Eigenschaften modificirt; erhitzt man das Blutserum oder Eiweiß für sich oder mit Wasser verdünnt bis zu 63 bis 73° C., so gesteht es zu einer festen, weißen, elastischen Masse, die durch Eintrocknung gelb, spröde, durchscheinend und hornartig, beim Einweichen in kaltem Wasser wieder weich, elastisch und undurchsichtig wird, sich aber nicht darin löst und nur in geringer Menge und bei anhaltendem Kochen vom Wasser gelöst wird; erhitzt man aber das coagulirte eingetrocknete

Eiweiß mit wenig Wasser in einer starken verschlossenen Glasröhre bis auf 150°, so bildet sich nach L. Gmelin und Wöhler eine klare Auflösung, die auch beim Erkalten nicht gelatinirt; auch das nicht coagulirte, nur bei einer gelinden Erwärmung eingetrocknete Eiweiß ist nach der Erhitzung bis auf 180° noch in Wasser löslich. Wird das Blutserum oder Eiweiß in sehr verdünntem Zustand erhitzt, so entsteht keine Gerinnung, sondern nur eine Trübung; beim Eindampfen scheidet sich aber geronnenes Eiweiß in Flocken oder Häuten ab. Das Blutserum oder Eiweiß gerinnt auch bei der Mischung mit Alkohol, Aether (das Blutserum nicht) und Terpen-
thinöl, eben so durch die meisten Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure und der Phosphorsäure, wenn letztere nicht durch Glühung in Pyrophosphorsäure übergegangen ist, und beide Säuren verhindern sogar durch ihre Gegenwart das Gerinnen des Eiweißes in der Wärme.

Durch sehr verdünnte Schwefelsäure wird in mit Wasser verdünntem und filtrirtem Eiweiß oder Blutserum kein Niederschlag hervorgebracht; die schwefelsaure Flüssigkeit giebt beim Verdampfen im luftleeren Raum eine blas citronengelbe Masse, die sich wieder mit Rücklassung einer schleimigen schwefelsäurehaltigen Substanz löst; die Lösung gerinnt bei 65° und wird durch Alkohol, überschüssige Schwefelsäure und selbst durch Essigsäure gefällt, und die Niederschläge enthalten nach Berzelius Schwefelsäure in Verbindung, die durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen werden kann; durch überschüssige Schwefelsäure wird aus eiweißhaltigen Flüssigkeiten fast aller Eiweißstoff in Form dieser Verbindung gefällt. Hruschauer erklärt aber diese Gerinnung durch concentrirte Schwefelsäure als Folge der eintretenden Temperaturerhöhung, da mit 2 bis 4 Theilen verdünnte Säure keinen Niederschlag verursacht und erst nach einigen Stunden bildet sich ein weißer flockiger Absatz, dem aber durch hinreichend langes Waschen mit Wasser alle Schwefelsäure entzogen werden kann.

Durch Salzsäure wird in Eiweiß oder Blutserum ein weißes, dickes Gerinnsel gebildet, welches sich in reinem Wasser vollständig löst und in dieser Lösung wieder durch Salzsäure abgetrieben und durch kohlensaures Ammoniak ein gelatinöser Niederschlag gebildet wird, der nach dem Waschen mit Wasser frei von Salzsäure ist. Das gekochte Eiweiß löst sich in sehr verdünnter Salzsäure bei 70 bis 80° in einigen Tagen mit Hinterlassung von wenigen weißen Flocken auf; ist die Salzsäure aber mit der Schleimhaut des Kälberlabmagens zuvor digerirt worden, so löst sie das geronnene Eiweiß bei 30 bis 40° schon in 8 bis 12 Stunden. In concentrirter kochender Salzsäure löst sich das geronnene Eiweiß auf und die Lösung färbt sich nach einiger Zeit blau, zuweilen auch purpurroth; durch Verdünnung mit Wasser entsteht unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit ein farbloser Niederschlag.

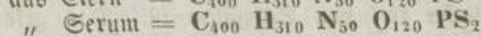
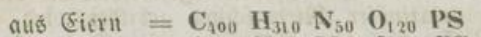
Das Eiweiß oder Blutserum absorbirt in einem Raum von Sauerstoffgas innerhalb 24 Stunden nur unmerklich daran, aber wohl bei Gegenwart von Kali. Sich selbst überlassen faulen beide beim Zutritt der Luft ziemlich rasch und es entsteht hierbei, neben anderen noch nicht untersuchten Produkten, Schwefelammonium; gekochtes Eiweiß hingegen widersteht unter Wasser lange Zeit der Fäulnis. — Durch Chlorgas oder Chlorkwasser wird in Eiweiß oder Blutserum ein weißes Gerinnsel hervorgebracht.

Verdünnte Kali- und Natronlauge lassen sich in allen Verhältnissen mit Eiweiß oder Blutserum zu Flüssigkeiten vermischen, die beim Erhitzen nicht coaguliren und beim Abdampfen auf der Oberfläche eine ziemlich

festen Haut bilden, die sich so oft erneuert, als noch Eiweißstoff vorhanden ist. Auch Kalk- und Barytwasser lassen sich ohne Trübung mit den eiweißhaltigen Flüssigkeiten vermischen, während die concentrirten alkalischen Laugen durch Wasserentziehung eine Gerinnung verursachen, die aber bei gelinder Erwärmung verschwindet. Das coagulirte Eiweiß löst sich schon in schwacher Kalilauge; die Lösung giebt bei der Uebersättigung mit Schwefelsäure einen zarten weißen Niederschlag, der frei von Schwefelsäure ist. Durch Kochen mit concentrirter Lauge wird sowohl ungeronnenes als geronnenes Eiweiß zerlegt; es entwickelt sich Ammoniak und bildet sich Schwefelkalium; in der Flüssigkeit erzeugt essigsaures Blei einen schwarzen Niederschlag und Säuren bewirken bei genauer Neutralisation, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas einen gelatinösen, in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag.

Das Blutserum und Eiweiß wirken vermöge ihres Gehaltes an freiem Alkali auf Alaun und viele Metallsalze, namentlich auf die vom Eisen, Kupfer, Blei, Quecksilber und Silber fallend; die gewaschenen Niederschläge sind Verbindungen von Eiweißstoff mit Metalloryden, sog. Albuminate, und lösen sich meist im Ueberschuß von Eiweißstoff oder dem Metallsalz, ferner in ägenden Alkalien, in Salzen mit alkalischer Basis, in Jodkalium, phosphorsaurem Natron, Cyaneisenkalium und verdünnten Säuren. Quecksilberchlorid zeigt noch $\frac{1}{2909}$ Eiweißstoff an und dient deshalb als Reagens darauf, während Eiweiß als Gegengift bei Quecksilbervergiftungen benutzt wird. Das von dem Alkali durch Essigsäure befreite Eiweiß oder Blutserum wirkt auf Kupfer- oder Bleisalze nicht fallend. Alle sauren Auflösungen des Eiweißstoffes werden durch Galläpfelinktur und Blutlaugensalz, das Eiweiß und Blutserum durch Galläpfelaufguß in bräunlich gelben, zusammenhängenden, pechartigen Klöcken und durch Kreosotwasser stark gefällt.

Der Eiweißstoff enthält außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff auch Phosphor und Schwefel, letzterer aber nach Mulder nach der Abstammung in zwei Verhältnissen, indem dieser Chemiker den Eiweißstoff



zusammengesetzt fand; weitere Untersuchungen über die Zusammensetzung des Eiweißstoffes nach seinem verschiedenen Ursprung haben Jones, Scherer, Dumas und Cahours angestellt, und die Resultate sind in Liebig's organischer Chemie S. 1349 und 1350 zusammengestellt.

Mit dem Namen Donin bezeichnet Couerbe die im Eiweiß befindlichen weißen, zerreiblichen, in kochendem Wasser unlöslichen Häute, welche stickstofffrei sein sollen; sie lösen sich leicht in Alkalien, erwärmt Salzsäure und mit Zersetzung in Salpetersäure.

Thiercasein, Käsestoff.

Der Käsestoff macht den Hauptbestandtheil der Milch der Säugethiere aus, in welcher er durch die Gegenwart von Kali in Auflösung gehalten wird; er ist jedoch im reinen Zustand noch unbekannt und die widersprechenden Angaben seiner Eigenschaften lassen sich aus der Verschiedenheit seiner Verbindungen, die als reiner Käsestoff betrachtet wurden, erklären.

Keine Säure bringt bei vorsichtiger Neutralisation der Milch eine Gerinnung hervor; wird aber dann bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich der Käsestoff in weißen, zähen, zusammenklebenden Flocken aus; er löst sich in diesem Zustand in überschüssiger Dralsäure und Weinsäure, aber wenig in verdünnten oder mäßig concentrirten Mineralsäuren; auch in der mit Wasser verdünnten Milch bringt Essigsäure einen Niederschlag hervor, der sich in überschüssiger Säure wieder löst, während verdünnte Phosphorsäure keine Gerinnung bedingt, diese aber beim Kochen der Milch durch Zusatz einiger Tropfen mäßig concentrirter Phosphorsäure sogleich eintritt. Der durch überschüssige Schwefelsäure in der Milch hervorgebrachte Niederschlag enthält eine gewisse Menge Schwefelsäure, die aber durch Waschen mit Wasser weggenommen werden kann, in chemischer Verbindung, löst sich in kohlensauren Alkalien leicht und mit Aufbrausen auf und wird hieraus durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt; derjenige Niederschlag, den man nach vorsichtiger Neutralisation der Milch mit Schwefelsäure in der Siedhige erhält, reagirt nicht sauer und hinterläßt nach dem Auswaschen mit Wasser beim Verbrennen eine alkalische, freien, schwefelsauren und phosphorsauren Kalk enthaltende Asche. Rein erhält man den schwefelsauren Käsestoff, wenn man den durch Schwefelsäure in der Milch gebildeten Niederschlag zu wiederholten Malen in alkalischen Laugen löst, durch verdünnte Schwefelsäure in der Siedhige fällt und mit heißem Wasser wäscht, wo zuletzt die Verbindung beim Verbrennen keine Asche mehr hinterläßt. Der schwefelsaure Käsestoff löst sich schwierig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser; die heiß bereitete Lösung reagirt sauer und giebt beim vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Kali ein starkes Coagulum, welches sich schon in einem schwachen Ueberschuß des Alkalis wieder löst. Wird er so lange mit Barytwasser in kleinen Portionen vermischt, bis die saure Reaction verschwunden ist, so bildet sich ein in Wasser unlöslicher Rückstand; wird der schwefelsaure Käsestoff mit kohlensaurem Baryt und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, so bildet sich eine Auflösung, die zur Trockne verdunstet eine Masse hinterläßt, welche bei der Verbrennung 20 bis 21% kohlensauren Baryt giebt. — Wird die abgerahmte Milch mit ihrem gleichen Volumen Alkohol vermischt, so bildet sich ein dicker weißer Niederschlag, welcher nach dem Verbrennen eine alkalische Asche hinterläßt und noch feucht mit Weingeist ausgekocht in beträchtlicher Menge gelöst wird; diese Lösung läßt beim Erkalten einen Theil des Aufgelösten in Flocken wieder fallen, welche eine größere Menge Alkali enthalten und in Wasser löslich sind; die weingeistige Lösung giebt mit Essigsäure einen in überschüssiger Säure wieder löslichen Niederschlag; alle weingeistigen Lösungen geben beim Verdampfen und Einäschern alkalische Aschen. Wird der mit Weingeist aus der Milch gefällte Käsestoff mit Weingeist ausgekocht und mit Aether und Wasser ausgewaschen, so hinterbleibt ein großer Theil des Käsestoffes und bildet im trocknen Zustand eine weiße, undurchsichtige, harte, geruch- und geschmacklose und in Wasser unlösliche Masse, welche aber bei der Verbrennung noch 10% Asche und namentlich phosphorsauren Kalk giebt, also auch nicht als reiner Käsestoff zu betrachten ist; dieser Käsestoff löst sich leicht in reinen und kohlensauren Alkalien und schwillt mit Ammoniak wie Tragant zu einer Gallerte auf, die in mehr Wasser vollständig löslich ist.

Mit dem Namen lösliches Thiercasein bezeichnen Braconnot und Liebig eine Verbindung des Käsestoffes mit Kali, welche erhalten

wird, wenn man schwefelsauren Käsestoff mit Wasser zum Sieden bringt und so lange tropfenweise kohlensaures Kali zusetzt, bis sich Alles zu einer schleimigen Flüssigkeit gelöst hat, welche von eingemengten Fetttheilen trübe und unklar ist; sie wird mit Alkohol vermischt, der Ruhe überlassen und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Der Rückstand ist fest, hart, durchsichtig, dem arabischen Gummi sehr ähnlich, an der Luft unveränderlich, von schwach saurer Reaction und in kaltem und heißem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit löslich, welche beim Verdunsten auf der Oberfläche eine Haut bildet, die sich so oft erneuert, als man sie wegnimmt. Diese Lösung wird von den Säuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure, wie die Milch coagulirt, und die Niederschläge lösen sich in essigsauren Alkalien. Alle Erden und Metalloxyde scheiden aus der wässerigen Lösung des löslichen Thiercaseins den Käsestoff ab und verbinden sich mit ihm. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die Salze derselben; setzt man z. B. zu der Lösung etwas Gypswasser und erhitzt bis zum Sieden, so scheidet sich der Käsestoff als ein unlösliches Coagulum ab, und erwärmt und verdampft man die Lösung des löslichen Caseins mit kohlensaurem Kalk oder schwefelsaurem Baryt, so erhält man eine unlösliche Verbindung. Die Lösung erleidet ferner durch Zucker oder Salze mit alkalischer Base eine ähnliche Scheidung wie die Seifen und es scheidet sich der lösliche Käsestoff als eine körnige Masse ab, die in reinem Wasser wieder löslich ist; mit Gummi verliert aber das lösliche Casein seine Löslichkeit völlig, was Braconnot der Gegenwart von Kalksalzen zuschreibt. Das lösliche Casein wird von schwachem Weingeist, aber nicht von Alkohol gelöst.

Die Veränderungen, welche der reine Käsestoff durch die Fäulniß erleidet, sind noch unbekannt. Der schwefelsaure Käsestoff zerteilt sich nach Braconnot, wenn er mit Wasser bedeckt ist, wird zum großen Theil darin löslich, ohne einen fauligen Geruch zu verbreiten, und bildet dann eine gelbliche, salzig schmeckende Flüssigkeit, welche schwefelsaures Ammoniak, Käsestoff und Käseoxyd (s. S. 908) enthält. Der unreine Käsestoff, wie er sich aus abgerahmter, sauer gewordener Kuhmilch abscheidet, und umgewaschen als ein Gemenge von milchsaurem Käsestoff, Milchsäure, Milchsucker (Alkohol), Butter und verschiedenen Salzen der Milch betrachtet werden kann, geht nach dem Vermischen mit seinem gleichen Volumen Wasser in die stinkende Fäulniß über; nach einem Monat erhält man beim Filtriren eine wenig gefärbte, sauer reagirende Flüssigkeit und einen weißen, in Wasser unlöslichen Rückstand. Das Filtrat schwärzt nicht die Bleisalze und giebt bei der Destillation ein äußerst stinkendes Del, während sich beim Sieden ein dem Eiweiß ähnliches weißes Coagulum abscheidet; der Rückstand in der Retorte verbreitet beim Verdunsten bis zur Syrupconsistenz den Geruch der Essigsäure und geseht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche bei der Verdünnung mit Weingeist eine beträchtliche Menge Käseoxyd hinterläßt, in die Lösung aber phosphorsaures Natron-Ammoniak, eine ölige, scharf und brennend schmeckende, in Wasser lösliche Säure und eine in Wasser und Alkohol lösliche, stickstoffhaltige Substanz enthält; außerdem enthält die krystallinische Masse noch eine andere stickstoffhaltige, aber in Alkohol unlösliche Substanz. Die weiße, in Wasser unlösliche Substanz des unreinen, gefaulten Käsestoffes besteht nach Braconnot aus Margarinsäure, margarinsaurem Kalk, Elainsäure und einer braunen stickstoffhaltigen Materie.

Der reine Käsestoff besteht nach Mulder aus 54,96 Th. Kohlen-

stoff, 7,15 Th. Wasserstoff, 15,80 Th. Stickstoff, 21,73 Th. Sauerstoff und 0,36 Th. Schwefel, wonach er die Formel $C_{400} H_{310} N_{50} O_{120} S$ berechnet hat; Scherer, Dumas, Cahours und Kochleder erhielten gleichstimmende Resultate.

Thierfibrin, Faserstoff, Fibrin.

Der thierische Faserstoff bildet den Hauptbestandtheil der Muskeln, findet sich aber auch in aufgelöster Form in mehreren thierischen Flüssigkeiten, wie im Blut, in der Lymphe und im Chylus, worin er nur durch die Lebensthätigkeit des Organismus aufgelöst erhalten wird, indem er außerhalb desselben sehr schnell durch freiwilliges Gerinnen unlöslich wird.

Der Faserstoff wird am besten aus frisch gelassenem Blut gewonnen, indem man dasselbe mit einem Stab oder einer Ruthe peitscht, wobei er sich in Form von dicken, aufgequollenen, elastischen, weißen Fäden anhängt, die durch Kneten in erneutem reinem Wasser von dem Blutroth befreit werden. Oder man schlägt Blutfäden in reine Leinwand ein und knetet und wäscht diesen in einem Strom reinen Wasser so lange, bis das Wasser klar und farblos abläuft. Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Faserstoff wird durch Digestion mit Alkohol und Aether von fetten Stoffen befreit.

Der frisch dargestellte Faserstoff ist schmutzig weiß, elastisch, läßt sich in Fäden ziehen und enthält gegen 79 bis 81 % Wasser; im trocknen Zustand ist er durchscheinend, gelblich oder grau, sehr zähe, hart, hornartig, geruch- und geschmacklos und schmilzt in höherer Temperatur, wobei er nach verbranntem Horn riecht und endlich eine Kohle hinterläßt, die schwer verbrennlich und 0,77 bis 2,5 % vom angewandten Faserstoff Asche giebt, die phosphorsaure Kalkerde und Magnesia enthält. In Wasser geweicht, nimmt der trockne Faserstoff das Dreifache seines Gewichtes davon auf, ohne jedoch sein früheres Ansehen gänzlich wieder zu erhalten. In siedendem Wasser schrumpft der frisch bereitete feuchte Faserstoff zusammen, verliert seine elastische Beschaffenheit, wird weich und zerreiblich und löst sich bei längerem Sieden fast gänzlich auf; die Lösung schmeckt nach Fleischbrühe, und trocknet beim Verdunsten, ohne zu gelatiniren, zu einer spröden, gelblichen, wieder in Wasser löslichen Masse ein. Wird er im feuchten Zustand mit Sauerstoffgas in Berührung gebracht, so absorbiert es $\frac{1}{10}$ von dem Volumen des Gases und verwandelt das übrige in Kohlensäuregas; wird er mit Wasser bedeckt sich selbst überlassen, so wird die Mischung nach einigen Tagen schleimig und nimmt den Geruch des faulen Käse an; es bilden sich Ammoniaksalze, das Ganze wird nach und nach flüssig und coagulirt alsdann wie das Blutsrum beim Erhitzen und bei Zusatz von Quecksilberchlorid oder Alkohol. Der frische, aber nicht der gekochte oder mit Alkohol behandelte, Faserstoff bringt mit oxydirttem Wasser unter Zersetzung eine lebhaftere Entwicklung von Sauerstoffgas hervor. Der frische Faserstoff aus venösem Blut löst sich in gelinder Wärme in essigsaurem Natron und in Salmiak, auch bei 40 bis 50° in einer kaltgesättigten Salpeterlösung; die Lösung coagulirt beim Kochen und wird durch Essigsäure, Alkohol und Quecksilberchlorid gefällt; das Fibrin aus der Muskelfaser löst sich ebenfalls in Salpeterlösung, aber nicht das aus arteriellem und bei entzündlichen Krankheiten gelassene Blut erhaltene; durch Aussetzen an die Luft oder Behandlung mit siedendem Wasser verliert aber auch der Faserstoff des venösen Blutes seine Löslichkeit in Salpeterlösung. Gegen Alkalien und Säuren verhält sich der Faserstoff analog dem

geronnenen Eiweiß, mit dem er nach Mulder gleiche chemische Constitution hat, indem er der Formel $C_{400} H_{310} N_{50} O_{120}$ PS entsprechend zusammengesetzt ist.

Mit dem Namen Fibroin bezeichnet Mulder diejenige Substanz, welche bei den niederen Ordnungen des Thierreiches die Stelle des Faserstoffes zu vertreten scheint. Der Faserstoff der Seidenwürmer ist von genanntem Chemiker genauer untersucht worden. Er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Faserstoff dadurch, daß er ohne vorher mit Wasser gekocht zu sein in Essigsäure unlöslich ist, daß er sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht und farblos, bei Erwärmung mit brauner Farbe in concentrirter Salzsäure löst, daß er sich zwar in der Wärme in Kalilauge löst, bei einer gewissen Verdünnung aber wieder in Flocken ausscheidet und aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure in zarten Fäserchen gefällt wird, daß er sich im gefällten Zustand in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure löst und unmittelbar in concentrirter Schwefelsäure gelöst eine hellbraune Flüssigkeit bildet, welche beim Erhitzen schön roth, dann braun und unter Entwicklung schwefeliger Säure schwarz wird; er ist der Formel $C_{39} H_{32} N_6 O_{16}$ entsprechend zusammengesetzt.

Erster Anhang.

Zu der Klasse derjenigen Verbindungen, zu welcher der Eiweißstoff, Käsestoff und Faserstoff des Pflanzen- und Thierreiches gehören, ist auch die sog. Hornsubstanz zu rechnen, aus welcher entweder gänzlich oder größtentheils die Oberhaut der Thiere, die Haare, Wolle, Borsten, Federn, Nägel, Klauen, Hufe und Hörner, das Schildpatt und wahrscheinlich auch die organische Substanz der Badeschwämme gehören. Diese Substanzen geben an siedendes Wasser und Alkohol nur sehr geringe Menge löslicher Materien und an Aether etwas Fett ab, sind bei gewöhnlicher Temperatur in den Mineral- und Pflanzensäuren unlöslich, werden von Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Säure aufgelöst und geben bei der trocknen Destillation neben festem kohlensaurem Ammoniak und den anderen Produkten stickstoffhaltiger Substanzen auch eine gewisse Menge Schwefelammonium. — Die organische Substanz des Badeschwammes ist von Croockewit untersucht und einer Elementarzerlegung unterworfen; sie verhält sich dem Seidenfaserstoff analog und ist der Formel $C_{780} H_{620} N_{120} O_{340} JS_3 P_5$ entsprechend zusammengesetzt. Croockewit betrachtet sie als eine Verbindung von $JS_3 P_5$ mit 20 Aequiv. Fibroin, nimmt aber für dieses die Formel $C_{39} H_{31} N_6 O_{17}$ an.

Alle die angeführten Körper lösen sich leicht in Kalilauge und werden beim Erhitzen bis zum Sieden dadurch wie der Eiweißstoff, Käsestoff und Faserstoff unter Entwicklung von Ammoniak zerlegt. Die Produkte der Zerlegung sind je nach der Dauer des Siedens verschieden; setzt man das Sieden nicht länger fort, bis die Flüssigkeit anfängt, bei Zusatz von Säuren, Schwefelwasserstoff zu entwickeln, so erhält man bei der vorsichtigen Neutralisation mit Essigsäure einen gelatinösen Niederschlag, welcher von Mulder, der dieses Zerlegungsprodukt entdeckt hat, Protein (von *πρωτειν*, ich nehme den ersten Platz ein) benannt worden ist. Das Protein bildet nach dem Waschen mit Wasser im feuchten Zustand hellbraunschmelzende grauliche Flocken, die beim Trocknen gelblich, hart und spröde werden; es zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an, das es bei $+ 100^{\circ}$ wieder verliert, sinkt im Wasser zu Boden, schwillt darin auf und nimmt das frühere gallertartige Ansehen wieder an, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt in der Hitze, giebt bei der trocknen Destillation ammoniakalische Produkte, ist in Wasser, Alkohol, Aether und ätherischen

Dehen unlöslich und löst sich zum Theil beim anhaltenden Sieden mit Wasser, der gelöste Theil zeigt aber veränderte Eigenschaften. Das Protein löst sich in Essigsäure und Phosphorsäure von jedem Concentrationsgrad und in den übrigen verdünnten Mineralsäuren, während die concentrirten aus diesen Lösungen Verbindungen des Proteins mit der Säure ausscheiden; sie lassen durch Eisenkalium-Cyanür und Cyanid Gerbsäure, und bei Neutralisation mit Alkalien Protein fallen. In concentrirter Salzsäure löst sich das Protein mit indigblauer, beim Kochen mit schwarzer Farbe. Mit Schwefelsäure bildet es eine Verbindung, die Proteinschwefelsäure; wird nämlich das Protein mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gesetzt, so bildet sich eine Gallerte, die sich im Wasser zusammenzieht und nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol nicht Yactmus röthet, in Alkalien löslich ist und nach Mulder 8,34% Schwefelsäure enthält. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Protein purpurfarbig. Es bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Verbindungen, die durch Alkohol gefällt und durch Säuren zerlegt werden; die mit Essigsäure neutralisirte alkalische Lösung giebt mit essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd, mit basisch essigsaurem Bleioxyd und mit salpetersaurem Niederschläge, von denen der mit den neutralen Bleisalzen nach Mulder 12,45 bis 12,68, mit dem basischen Salz 30,63% Bleioxyd, der mit dem Silbersalz 12,63% Silberoxyd enthält. Das Protein ist von Mulder und Scherer elementarisch zerlegt worden und besteht:

	aus Pflanzenfibrin,	aus Eibierfibrin,	aus Albumin,	aus der Krystalllinse,*)	aus Horn,		
nach	Mulder,	Scherer,	Mulder,	Scherer,	Scherer,	Scherer	
	54,99	55,44	54,848	55,30	55,160	55,300	55,408 Kohlenstoff
	6,87	5,95	6,959	6,94	7,055	6,940	7,238 Wasserstoff
	15,66	16,65	15,847	16,02	15,966	16,216	15,593 Stickstoff
	22,48	21,36	22,346	21,34	21,819	21,544	21,761 Sauerstoff

wonach Mulder die Formel $C_{40} H_{31} N_5 O_{12}$, Scherer aber die Formel $C_{48} H_{36} N_6 O_{14}$ berechnet hat.

Andere Zerlegungsprodukte bilden sich nach Mulder, wenn das Protein oder diejenigen Körper, aus welchen es entsteht, die sog. Proteinyerbindungen, mit concentrirter Kalilauge so lange erhitzt werden, als sich noch Ammoniak entwickelt; wird die Flüssigkeit dann mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, so lösen sich in diesem drei verschiedene Körper, das Erythroprotid, das Leucin und das Protid. — Das Erythroprotid scheidet sich beim Erkalten des geistigen Auszuges in öligen Tropfen ab, welche zu einem braunen extraktartigen Körper erstarren, in Wasser löslich nach der Formel $C_{15} H_5 N O_5$ zusammengesetzt sind. — Das Leucin, welches sich bei der anhaltenden Einwirkung von Schwefelsäure oder ägender Kalilauge neben Leimzucker (vgl. unten d. Art. Leimsubstanz, S. 927) bildet, scheidet sich beim Verdunsten des erkalteten und von dem Erythroprotid getrennten geistigen Auszuges krystallinisch ab; es wurde zuerst von Braconnot durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Muskelfleisch, Wolle und Pflanzenkäsestoff erhalten. Durch wiederholte Krystallisation gereinigt, bildet das Leucin glänzende farblose Blättchen, die zwischen den Zähnen knirschen; es ist fettig anzufühlen, leichter

*) Der eigenthümliche Stoff der Krystalllinse des Auges ist dem Eiweiß ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß seine concentrirte Auflösung beim Erhitzen nicht gallertartig geseht, sondern körnig gefällt wird und seine Zusammensetzung der Formel $C_{600} H_{464} N_{75} O_{180} S$ entspricht.

als Wasser, bei $+ 170^{\circ}$ ohne Zersetzung flüchtig, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geruch- und geschmacklos und löst sich bei $17,5^{\circ}$ in 27,7 Th. Wasser und in 62,5 Th. Weingeist von 0,828 spec. Gewicht, leichter in diesen kochenden Flüssigkeiten, aber nicht in Aether; es löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure und auch in Ammoniak; die wässrige Lösung wird nur durch salpetersaures Quecksilberoxydul, aber durch kein anderes Metallsalz gefällt. Das Leucin ist nach Mulder der Formel $C_{12} H_{12} NO_4$ entsprechend zusammengesetzt; in trockenem salzsaurem Gas nimmt es 27,6 bis 28,3 % zu; von Chlorgas wird es zerstört. Beim Erhitzen mit Salpetersäure verflüchtigt sich das Leucin; wird es aber in mäßig starker Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so gesteht es hiermit ohne Gasentwicklung zu einer krystallinischen Verbindung der Leucinsalpetersäure, die durch Pressen zwischen Fließpapier, Lösen in Wasser und freiwilliges Verdunsten in nadelförmigen Krystallen erhalten wird sie ist der Formel $C_{12} H_{12} N_2 O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt und enthält die Elemente von 1 Aequiv. Leucin, 1 Aequiv. Salpetersäure und 1 Aequiv. Wasser, welches letztere sie bei der Verbindung mit Basen abgibt. Die Salze unterscheiden sich in der Krystallform von den salpetersauren und detoniren beim trocknen Erhitzen, sind aber nur wenig untersucht. — Das Protid, der dritte Körper, welcher sich bei der lang dauernden Einwirkung des Kalis auf die Proteinverbindungen bildet, bleibt neben ameisensaurem Kali in der Mutterlauge von Leucin gelöst; sie wird erst mit einem neutralen Bleisalz, wobei Erythroprotid-Bleioxyd niederschlägt, und dann mit Bleiessig gefällt; der letztere Niederschlag von Protid-Bleioxyd giebt bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrates eine strohgelbe, nicht krystallinische Masse, welche mit Wasser eine farblose Auflösung giebt und nach der Formel $C_{13} H_9 NO_4$ zusammengesetzt ist.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Eiweißstoff, Käsestoff und Faserstoff bildet sich nach Mulder unter anderen Produkten eine gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, die er mit dem Namen Xanthoproteinsäure benannt hat; durch Auskochen mit Wasser und Alkohol gereinigt, ist sie orangegelb, nicht krystallinisch, geruch- und geschmacklos, verkohlt in der Hitze ohne zu schmelzen und verbreitet dabei den Geruch nach Horn; sie reagirt sauer und löst sich in concentrirten Säuren, woraus durch Wasser eine Verbindung niedergeschlagen wird, die sich schon durch Waschen mit Wasser zerlegt. Die Xanthoproteinsäure löst sich in den Alkalien mit dunkelrother Farbe und fällt bei der Neutralisation wieder nieder; durch Kochen mit Aegkallilauge wird sie aber zerlegt. Die bei $+ 1330^{\circ} C.$ getrocknete Säure ist nach Mulder der Formel $C_{34} H_{24} N_4 O_{12} + HO$, das Barytsalz, der Formel $BaO + C_{34} H_{24} N_4 O_{12} + HO$ und das Bleisalz der Formel $PbO + C_{34} H_{24} N_4 O_{12}$ entsprechend zusammengesetzt. Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes läßt bei der Sättigung mit Chlorgas hellgelbe Flocken fallen, die Mulder als eine Verbindung von 1 Aequiv. chloriger Säure = ClO_3 mit 2 Aequiv. Xanthoproteinsäure betrachtet; diese Verbindung giebt bei der Lösung in Ammoniak Salmiak und der Analyse nach unverändertes xanthoproteinsaures Ammoniak.

Wird eine Auflösung von Käsestoff oder Faserstoff in Ammoniak oder von Eiweißstoff in Wasser mit Chlorgas übersättigt, so bildet sich nach Mulder ein weißer, flockiger Niederschlag, welchen er proteinchlorige Säure benannt hat. Diese bildet nach dem Auswaschen und Trocknen

bei + 100° ein strohgelbes, zart anzuführendes Pulver, welches in Wasser beinahe und in Alkohol und Aether vollkommen unlöslich ist; sie ist in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung und in Salzsäure ohne Färbung löslich, wird durch Salpetersäure in Xanthoproteinsäure verwandelt und ist der Formel $C_{40} H_{31} N_5 O_{12} + ClO_3$ entsprechend zusammengesetzt. Bei Behandlung mit Alkalien wird ihr das Chlor entzogen und bei Einwirkung von Ammoniak Stickstoffgas entwickelt und sie selbst in Proteintrityd (vergl. Nachstehendes) verwandelt.

Das Proteintrityd bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf proteinchlorige Säure und wird beim Kochen des Faserstoffes oder Eiweißstoffes in Wasser gelöst erhalten. Aus dem durch Eindampfung der proteinchlorigen Säure mit Ammoniak erhaltenen Rückstand und der durch kochendes Wasser aus diesem erhaltenen Lösung wird es durch Alkohol niedergeschlagen; es bildet eine zerreibliche, bernsteingelbe Masse, welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löst, von Alkalien, Salzsäure und Schwefelsäure ausgenommen und von Salpetersäure in Xanthoproteinsäure verwandelt wird. Die wässrige Lösung wird von Schwefelsäure und durch mehrere Metalloryde zersetzt. Es ist der Formel $C_{40} H_{32} N_5 O_{16}$ entsprechend zusammengesetzt, also = $C_{40} H_{31} N_5 O_{12} + 3O + HO$.

Das Proteinbioryd bleibt beim anhaltenden Kochen des Fibrins mit Wasser ungelöst und wird auch erhalten, wenn man aus einer Auflösung von Haaren in verdünnter Kalilauge durch Zusatz einer Säure das Protein ausfällt und dann eine weitere Quantität Säure zusetzt; der Niederschlag bildet nach dem Trocknen eine schwarze glänzende Masse, zerrieben ein bernsteingelbes Pulver, löst sich nicht in Wasser und Alkohol, aber in verdünnten Säuren und diese Auflösung wird durch mehrere Salze gefällt. Das Proteinbioryd ist nach Scherer und von Paer der Formel $C_{40} H_{31} N_5 O_{12} + 2O$ entsprechend zusammengesetzt und macht den Hauptbestandtheil des Blutes von entzündlichen Krankheiten aus.

Zweiter Anhang.

Unter dem Namen Thierschleim bezeichnet man diejenige Schleim- oder gallertartige Materie, welche im thierischen Körper die Oberfläche der meisten Kanäle und Behälter von Flüssigkeiten absondert; sie ist im trocknen Zustand weiß, fest, hart und pulverisierbar, schmilzt in der Wärme, giebt in höherer Temperatur reichliche Mengen kohlensaures Ammoniak, quillt in Wasser auf, ohne sich merklich darin zu lösen, bildet eine weiche schlüpfrige, halbdurchsichtige Masse und geht in diesem Zustand leicht in die stinkende Fäulniß über. Die verschiedenen Arten des Thierschleimes zeigen nicht einerlei chemischen Charakter. Der Nasenschleim löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren; der Gallenblasenschleim scheidet sich beim Vermischen mit der frischen Galle mit Weingeist als eine Gallerte ab, die durch Auswaschen mit schwachem Weingeist, sodann mit Aether gereinigt wird; im reinsten Zustand ist er grünlich, trocken dunkel gefärbt; er quillt, wenn er nicht mit Alkohol behandelt ist, wieder in Wasser auf, ist nicht in Säuren, wohl aber in Alkalien löslich und wird daraus bei der Neutralisation mit einer Säure wieder gefällt. Beim langen Kochen des Gallenschleims mit Wasser und nachherige Behandlung mit Alkohol bleibt nach Smelin ein Rückstand, der in Wasser aufquillt und sich nachher fast gänzlich löst. Der durch Alkohol und Aether gereinigte Gallenschleim besteht nach Kemp aus 52,42 Th. Kohlenstoff, 7,81 Th. Wasserstoff, 14,54 Th. Stickstoff und 25,23 Th. Sauerstoff und Schwefel.

Dritter Anhang.

Während der Schwangerschaft entwickelt sich in den Brüsten ein Absonderungsorgan, welches nach der Geburt die sog. Milch absondert, die zur ersten Nahrung der Neugeborenen dient. Wegen der Wichtigkeit derselben ist sie von verschiedenen Chemikern, namentlich aber von Berzelius untersucht worden. Die Milch ist durch eine emulsionartige Verbindung des Käsestoffes mit der Butter weiß und undurchsichtig, unter dem Mikroskop zeigt sie runde, weiße Kügelchen, in einer Flüssigkeit schwimmend, die eine bedeutende Menge Käsestoff und außerdem Milchzucker, extraktartige Materien, Salze und freie Milchsäure gelöst enthält. In der Ruhe setzt die Milch den sog. Rahm ab, indem die emulsiven Theile leichter sind als die Flüssigkeit, in der sie suspendirt sind. Eine vollständige Abscheidung dieser emulsiven Theile erfolgt aber auf diese Weise nicht, indem die untere Flüssigkeit selbst nach wochenlangem Sieben bei niedriger Temperatur noch milchig weiß abfließt, aber nun spezifisch schwerer geworden ist. In der oberen abgetriebenen Flüssigkeit sind Butter und Käsestoff mit etwas Milch vermengt, in der unteren Flüssigkeit aber neben vielem Käsestoff die übrigen Bestandtheile der Milch enthalten. Die in der Milch enthaltenen Salze sind die von Milchsäure mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk und Magnesia, ferner Chlorkalium und Chlornatrium, nach einigen Angaben auch schwefelsaures und phosphorsaures Kali und phosphorsaures Natron; die in Wasser unlöslichen Salze der Milch sind phosphorsaure Kalkerde und Magnesia und eine geringe Menge von phosphorsaurem Eisenoxyd, welche theils mit dem Käsestoff verbunden, theils durch die vorhandene Milchsäure gelöst sind. Die Menge der Haupt- und Nebenbestandtheile der Milch ist aber nach der Art des Individuums, der Nahrung und durch andere Verhältnisse sehr verschieden.

Beim Abdampfen an der Luft bedeckt sich die Milch durch den abscheidenden Käsestoff mit einer Haut, die so oft wieder entsteht, als sie weggenommen wird; in einem sauerstofffreien Raume findet aber diese Erscheinung nicht statt. Diese Haut bildet nach der Behandlung mit Alkohol und Aether eine in kaltem und heißem Wasser unlösliche, weiche, zerreibliche Masse, die nach der Verbrennung freien und phosphorsauren Kalk hinterläßt. Die im luftleeren Raum eingedampfte Milch giebt an eine Mischung von Alkohol und Aether die Butter und an kaltes Wasser den Milchzucker und die löslichen Salze ab und es hinterbleibt der Käsestoff im unlöslichen Zustand.

Wird frisch gelassene Milch in einem gut verschlossenen Gefäß in siedendem Wasser bis zur Temperatur desselben erhitzt, so erhält sie sich in dem verschlossenen Gefäß ohne alle Veränderung. Wird sie aber dem Einfluß der Luft überlassen, so wird der aufgelöste Käsestoff durch die Einwirkung der Luft in der Weise verändert, daß er auf den Milchzucker wirkt und diesen bei gewöhnlicher Temperatur in Milchsäure verwandelt; nach ein oder mehreren Tagen gerinnt die Milch ohne merkliche Gasentwicklung zu einer weißen, zitternden, gallertartigen Masse, die sich beim Erwärmen in dicke weiße Flocken (sog. saurer Käse) und in eine gelbliche Flüssigkeit (sog. saure Molken) scheidet. Das getrocknete Coagulum giebt beim Verbrennen 2% nicht alkalische Asche. Die Einwirkung des abgeschiedenen Käsestoffes dauert in offenen Gefäßen so lange fort, bis sämmtlicher Milchzucker verschwunden ist, wobei die Flüssigkeit immer saurer wird; ist hierbei noch nicht aller Käsestoff zerlegt worden,

so tritt in der Flüssigkeit, nach der Sättigung der freien Säure mit kohlen-saurem Natron, bei Zusatz von Milchzucker dieselbe Säurebildung ein, was so oft wiederholt werden kann, bis aller Käsestoff zersezt worden ist. Das Sauerwerden der Milch kann durch Zusatz von kohlen-sauren Alkalien vermieden oder durch Zusatz von Salzen mit alkalischer Basis verlangsamt werden, wird aber in einem hohen Grad durch gewisse thierische, in einem Zustand der Veränderung begriffene Materien beschleunigt, wie z. B. durch die Schleimhaut des Magens junger Kälber, wo der wässrige Auszug eines kleinen Stückes desselben hinreichend ist, das 200fache Volumen frischer erwärmter Milch innerhalb 2 Stunden ohne eine Gasentwicklung in eine zitternde Gallerte zu verwandeln, die sich bei vorsichtiger Bewegung zu dicken, nicht sauer reagirenden Flocken vereinigen, welche in einer neutralen Flüssigkeit, den sog. süßen Molken schwimmen. Diese Flüssigkeit, möglichst rasch von dem Coagulum befreit, giebt beim Verdampfen und Krystallisiren den unverändert gebliebenen Milchzucker; bleibt sie aber längere Zeit mit den abgeschiedenen Flocken, dem sog. süßen Käse, in Berührung, so wird der Milchzucker in Milchsäure verwandelt.

Beim Sieden der süßen oder sauren Molken bildet sich eine neue aber schwache Gerinnung durch Abscheidung weißer Flocken, welche in ihren Eigenschaften mit dem Eiweißstoff identisch und Zieger benannt worden sind.

Wird die von selbst geronnene Milch bei einer Temperatur von 24 bis 30° in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überlassen, so stellt sich nach Pelouze eine lebhaftere Gasentwicklung ein, indem sich ein Theil des Milchzuckers in Traubenzucker verwandelt, der durch den in Zersezung begriffenen Käsestoff in Alkohol und Kohlen-säure zerfällt, und bei der Destillation des Ganzen erhält man einen ammoniakreichen und nach Butter-säure riechenden Weingeist, während die gegohrte Milch beim längeren Aussetzen an die Luft einen schwachen Essig giebt, der durch Zusatz von Branntwein und Aussetzen an der Luft verstärkt werden kann.

Die Milch ist als Handelswaare mancherlei Verfälschungen unterworfen, besonders aber in volkreichen Städten, wo die umliegenden Dekonomen nicht den ganzen Bedarf decken können und sie oft weit herbeigeführt werden muß. Die große Neigung der Milch, sauer zu werden, was besonders im Sommer der Fall ist, wo sie dann beim Kochen gerinnt, kann durch einen geringen Zusatz von kohlen-saurem Natron, bis sie ganz neutral ist oder nur wenig alkalisch reagirt, beseitigt werden. Eine gewöhnliche Verfälschung der Milch ist die Verdünnung mit Wasser, die man daran erkennt, daß ein Tropfen derselben auf den Nagel des Daumens gebracht stehen bleiben muß; schiebt er aber ab, so ist Wasser zugesetzt. Es soll zwar die Milch zur Vermeidung dieses Abfließens mit einer kochendheiß bereiteten Infusion von Reis oder Hafergrüße vermischt werden, indem dadurch die Consistenz der Milch vermindert wird, aber diese Vermischung ist leicht dadurch zu erkennen, daß sich bei der Berührung mit Iodwasser durch das aufgelöste Stärkemehl eine blaue Färbung einstellt. Die Vermischung mit Emulsionen von Hanssamen oder Mohnsamen wird durch den Geschmack und dadurch erkannt, daß ein solche Milch beim Erhitzen coagulirten Eiweißstoff absezt. Die sog. Galactometer sind zur Bestimmung der Güte der Milch sehr trügerische Instrumente und haben gar keinen Anspruch auf einen wissenschaftlichen oder praktischen Werth. Am besten ist es, die Milch einer chemischen Zerlegung

zu unterwerfen, zu welcher Haidlen einer der besten Methoden angegeben hat. Man befeuchtet gebrannten Gyps mit Wasser, reibt die hart gewordene Masse zu einem feinen Pulver und trocknet dieses so lange im Wasserbad, bis es nichts mehr am Gewicht verliert. Dann wiegt man eine gewisse Menge desselben ab und trägt es in etwa die fünf-fache Menge Milch ein, die man nun bis zum Sieden erhitzt, worauf man das Ganze im Wasserbad so weit eintrocknet, bis es nichts mehr am Gewicht verliert. Das was der Rückstand mehr wiegt als der angewandte Gyps, drückt das Gewicht der festen Bestandtheile der Milch zusammengenommen aus. Die trockne Masse wird nun zerrieben und eine bestimmte Menge des Pulvers in einem tarirten Glasfölbchen so lange mit Aether ausgezogen, als dieser noch Butter aufnimmt, dann aber das Glasfölbchen mit seinem pulverigen Inhalt im Wasserbad getrocknet und gewogen; der Verlust zeigt die Menge der Butter an, deren Gewicht auch noch durchs Verdunsten der ätherischen Lösung controllirt werden kann. Hierauf wird der in Aether unlösliche Theil mit Alkohol von 0,85 spec. Gewicht erschöpft und dann wie zuvor verfahren; der Gewichtsverlust zeigt die Menge des vorhandenen Milchzuckers und der in Weingeist löslichen Salze an. Was nun der Gyps noch zurückhält, ist der Käsestoff und die in Weingeist unlöslichen Salze der Milch. Durch Abdampfen einer besondern Quantität derselben Milch und Einäschern des Rückstandes erhält man die ganze Summe der Salze, die durch Wasser in lösliche und unlösliche geschieden und bestimmt werden.

Als Colostrum bezeichnet man diejenige Flüssigkeit, welche in der ersten Zeit nach der Geburt von den Brustorganen abgefordert wird. Sie ist in ihrem Verhalten und in ihrer Zusammensetzung von der Milch verschieden. Das Colostrum von Kühen ist dunkelgelb, dickschleimig, enthält nur Spuren von Butter, coagulirt nicht durch Labmagen, gesteht beim Erwärmen wie das Blutsrum zu einer festen, dem coagulirten Serum ähnlichen Masse und enthält nach Chevallier und Henry neben Spuren von Milchzucker 2,6% Butter, 2% Käsestoff, 15% Eiweißstoff und 80,4% Wasser; Bo ussingault wies 3,6% Milchzucker und 0,3% Salze neben den anderen im Gewicht übereinstimmenden Stoffen nach.

Leimsubstanz.

Unter diesem Namen versteht man einen oder mehrere Bestandtheile des thierischen Körpers, welche die Eigenschaft haben, an siedendes Wasser eine Substanz abzugeben, die in der mäßigen Concentration dem Wasser eine mehr oder minder gallertartige Beschaffenheit mittheilt. Sie findet sich vorzüglich in dem Zellgewebe, in der Lederhaut der Membranen, in den Zähnen, Bändern, Knochen und Knorpeln, im Hirschhorn u. s. w. und ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol, Aether und ätherischen Oelen löslich. Im feuchten Zustand sich selbst überlassen geht sie ungemein leicht in Fäulniß über, welche Eigenschaft sie durch Quecksilberoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd, Alaun und Gerbsäure oder gerbsäurehaltige Substanzen gänzlich verliert, wobei sie mit den genannten Stoffen in Wasser unlösliche Verbindungen bildet und dichter wird, worauf das Wesen der Gerberei beruht.

Es ist noch ungewiß, ob die Leimsubstanz oder der sogenannte Leim, welcher nur durch lang fortgesetztes Kochen der thierischen Körper mit

Wasser ausgezogen werden kann, ein Educt oder vielmehr ein Produkt ist; in chemischer Beziehung unterscheidet man aber zwei Arten, den Knorpelleim und den Knochenleim.

Der Knorpelleim oder das Chondrin wurde zuerst durch J. Müller von dem gewöhnlichen Leim unterschieden; er wird durch lang anhaltende Behandlung mit siedendem Wasser aus den Knorpeln (mit Ausnahme der Fasernknorpeln), der Cartilagine inarticulares, der Knorpel des Augensiedes, der Bandscheiben der Wirbel und der Cornea des Auges erhalten. Die Auflösung ist wenig gefärbt und geschieht im mäßig concentrirten Zustand beim Erkalten zu einer klaren, durchscheinenden Gallerte, welche zu einer festen, durchsichtigen, harten, nicht porösen, hornartigen Masse eintrocknet, die in kaltem Wasser aber wieder weich, biegsam und gallertartig und vom kochendem Wasser vollständig gelöst wird. Die Auflösung wird durch Alaun und schwefelsaure Thonerde vollständig in dicken, weißen, leicht zusammenklebenden Flocken, durch neutrales und basisches essigsaures Bleioryd, Zinnchlorür, schwefelsaures Eisenoryd, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Gerbsäure oder gerbsäurehaltige Substanzen in Verbindung mit dem Fällungsmittel und durch Alkohol niedergeschlagen und durch alle Mineralsäuren, mit Ausnahme der Arseniksäure, Kohlenensäure, Flußsäure und schwefeligen Säure, eine Fällung darin verursacht, die sich im Ueberschuß wieder auflöst; Arseniksäure und die Pflanzensäuren bilden im Ueberschuß des Fällungsmittels unlösliche Niederschläge; die durch Thonerdesalze, schwefelsaures Eisenoryd und Essigsäure in der Knorpelleimlösung hervorgebrachten Niederschläge verschwinden bei einem großen Zusatz von Kochsalz oder Chlor-natrium.

Werden die Knorpel 24 Stunden lang mit Salzsäure digerirt und dann die freie Säure durch Waschen mit Wasser entfernt, so erhält man beim Kochen des Rückstandes mit Wasser eine Gallerte, welche sich sowohl von dem Knochenleim als auch vom Knorpelleim unterscheidet; beim Abdampfen erhält man eine dunkelgelbe, wenig klebende, blättrige Masse, deren Lösung durch keine der den Knorpelleim charakterisirenden Reagentien verändert wird.

Durch anhaltendes Kochen der elastischen Gewebe des thierischen Körpers mit Wasser erhält man nach Müller eine leimartige Substanz, die sich mehr dem Knorpelleim als dem Knochenleim nähert; sie theilt die Eigenschaft des Chondrins, durch Essigsäure, essigsaures Blei und Alaun gefällt zu werden; der durch den Alaun gebildete Niederschlag ist nicht im Ueberschuß löslich; die Lösung wird vom schwefelsauren Eisenorydul kaum getrübt.

Das Chondrin ist nach den übereinstimmenden Analysen Mulder's, Scherer's und Schröder's der Formel $C_{48} H_{10} N_6 O_{20}$ entsprechend zusammengesetzt.

Der Knochenleim, gewöhnlicher Leim, Tischlerleim, Colla, Gelatina, ist mit dem aus dem Zellgewebe erhaltenen identisch und wird gewöhnlich auf die Weise erhalten, daß man Hautabfälle, Klauen, Knochen, Hirschhorn oder Kalbsfüße mehr oder minder lang mit Wasser bei gewöhnlichem Druck oder schneller unter erhöhtem Druck kochend behandelt, die geklärte, heiße, concentrirte Lösung erkalten läßt, die gebildete elastische und zitternde Gallerte durch Drähte in dünne Scheiben zerschneidet und diese auf flachen Reagen liegen trocknet. An vielen Orten wird jetzt der Leim auf die Weise dargestellt, daß man die Knochen mit

sehr verdünnter, aber von Schwefelsäure und schwefeliger Säure freier Salzsäure so lange digerirt, bis die unorganischen Verbindungen (Kalksalze) gelöst sind; der Leim hinterbleibt in der Form der Knochen als eine weiße, biegsame, durchscheinende Masse und wird durch anhaltendes Waschen mit Wasser (am besten durch Einlegen in ein fließendes Wasser) von der anhängenden sauren Flüssigkeit befreit, dann mit etwas Wasser in der Wärme zusammengeschmolzen und die erkaltete Gallerte wie oben zerschnitten und getrocknet. Der auf die erste Weise erhaltene Leim enthält fremde, in Wasser und, wie der auf letztere Weise gewonnene, in Alkohol lösliche Stoffe; man reinigt ihn auf die Weise, daß man ihn mit kaltem Wasser in eine Gallerte verwandelt, diese zwischen Leinwand eingebunden mit immer zu erneuerndem warmem Wasser in Berührung bringt, bis dieses keine Farbe mehr annimmt, den Rückstand mit heißem Wasser zum Schmelzen bringt, dann filtrirt und die durchgelaufene Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen Alkohol vermischt, wodurch der reine Leim gefällt wird. Der mittels Salzsäure gewonnene Leim braucht, wenn er bei seiner Bereitung gehörig gewaschen worden war, nur in seiner concentrirten hellen Lösung durch Alkohol gefällt zu werden.

Der trockne Leim bildet eine farblose oder gelbliche, in dünnen Stücken durchsichtige, glasartige, ziemlich harte und sehr spröde, elastische Masse, ist luftbeständig, schwerer als Wasser, wird beim Erwärmen weich, schmilzt, verbreitet unter Zersetzung einen eigenthümlichen Geruch (Leimgeruch) und giebt bei der trocknen Destillation eine reichliche Menge kohlenstoffsaures Ammoniak in fester und flüssiger Form, empyreumatisches Del und hinterläßt eine schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle, welche beim Einäschern phosphorsauren Kalk giebt. Der Leim ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geruch- und geschmacklos und in kaltem Wasser unlöslich, schwillt aber darin zu einer undurchsichtigen, gallertartigen, elastischen, zähen Masse auf, welche sich beim Erwärmen mit Wasser vollständig löst; die Lösung gesteht beim Erkalten zu einer festen zitternden Gallerte, wozu auf 100 Theile Wasser nur 1 Theil Leim nöthig ist, und fault sehr leicht unter Verbreitung eines sehr unangenehmen Geruches; sie unterscheidet sich wesentlich von der Knorpelleimlösung, indem sie nicht durch Säuren, Bleisalze und Alaun gefällt wird (letzterer dient sogar dazu, die Leimlösung haltbarer zu machen), zeigt aber gegen die übrigen Reagentien ein gleiches Verhalten. Durch Kochen mit Wasser erleidet der Leim eine Veränderung; wird nach Gmelin eine warm bereitete concentrirte Hausenblasenlösung längere Zeit in einem verschlossenen Gefäße der Siedhize ausgesetzt, so vermindert sich nach und nach gänzlich ihre Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatiniren und giebt dann beim Verdampfen einen blasbraunen, an der Luft feucht und terpenthinartig werdenden, in kaltem Wasser leicht löslichen Rückstand, dessen Lösung mit Alkohol vermischt, einen Niederschlag giebt, der mit Wasser keine Gallerte mehr bildet, während der Alkohol beim Verdunsten eine terpenthinartige Masse hinterläßt, die sich theilweise in absolutem Alkohol löst, im trocknen Zustand an der Luft zerfließlich ist und durch Gallusaufguß vollständig gefällt wird. Aehnlich verhalten sich andere Leimsorten, die auch in verschiedenen Graden die Eigenschaft haben, im gelösten Zustand zu gelatiniren. — In Alkohol und Aether ist der Leim unlöslich, und ersterer fällt die wässrige Leimlösung in Gestalt einer weißen, zusammenhängenden, elastischen Masse, welche in kaltem Wasser aufquillt. In verdünnten

Säuren löst sich der Leim leicht, ohne seine Haupteigenschaften zu verlieren; durch anhaltende Behandlung mit mäßig concentrirter Schwefelsäure wird er in Leucin und Leimzucker (s. unten) verwandelt, und durch Salpetersäure unter Zersetzung gelöst. Die bemerkenswertheste und nützlichste Eigenschaft des Leims ist die, daß er mit Gerbsäure eine Verbindung eingeht, den gerbsauren Leim, welcher den Hauptbestandtheil des Leders ausmacht; diese Verbindung ist in Wasser so schwer löslich, daß in einer Lösung, welche nur $\frac{1}{5000}$ Leim enthält durch Galläpfelaufguss noch ein deutlicher Niederschlag entsteht, und in concentrirteren, warmen Lösungen scheidet sich die Verbindung in mehr oder weniger dichten, käseartigen Flocken oder als eine zähe, weiche, elastische, beim Erkalten hart und brüchig werdende Masse aus, welche der Fäulniß nicht fähig ist. Durch Chlor erleidet die Leimlösung eine eigenthümliche Zersetzung und in ätzender Kalilauge löst sich die Leimgallerte bei Erwärmung mit einer wesentlichen Veränderung der Eigenschaften; die mit Essigsäure gesättigte alkalische Lösung giebt beim Verdunsten einen Rückstand, der sich in Alkohol löst. Anhaltendes Kochen mit Kalilauge bedingt unter Entwicklung von Ammoniak die Bildung von Leimzucker und Leucin. Der Knochenleim und der mit ihm identische Leim aus der Hausenblase, den Kalbsfußsehnen und der Sclerotica ist nach den übereinstimmenden Analysen von Mulder, Scherer und von Goudöver der Formel $C_{48}H_{41}N_{75}O_{18}$ entsprechend zusammengesetzt. Für die durch zweitägiges Kochen etwas veränderte Seidengallerte fand Mulder eine abweichende Zusammensetzung, was auch aus dem Versuche Gmelin's erklärlich ist.

Wird Chlorgas durch eine Leimlösung geleitet, so bildet sich bei beginnender Sättigung der Flüssigkeit mit Chlor um jede Gasblase eine weiße Haut und der Leim wird zuletzt fast gänzlich in Form von biegsamen, elastischen, perlmutterglänzenden, gelatinösen, halbdurchscheinenden Flocken oder Fäden abgeschieden, welche der Fäulniß nicht fähig, schwach sauer, geschmacklos und unlöslich in Wasser und Alkohol, aber leicht löslich in Alkalien sind, an der Luft mehrere Tage lang Chlor oder chlorige Säure entwickeln, und beim Trocknen weiß und leicht pulverisierbar werden. Die nasse Verbindung enthält nach Mulder die Elemente von 1 Aequiv. Leim (dessen Zusammensetzung er = $C_{13}H_5N_2O_3$ annimmt) und 1 Aequiv. chloriger Säure, die trockne Verbindung auf 4 Aequiv. Leim, 1 Aequiv. chloriger Säure, wäre also chlorigsaurer Leim. Die Lösung der trocknen Verbindung in Ammoniak giebt beim Verdunsten eine Masse, aus welcher Alkohol Salmiak auszieht und der Rückstand zeigt die Zusammensetzung des Leims und giebt mit kochendem Wasser eine Lösung, die beim Erkalten gelatinirt.

Bei der anhaltenden Einwirkung von Schwefelsäure oder beim Kochen mit Kalilauge entsteht aus dem Leim 4 Theile Leimzucker und 1 Theil Leucin (s. über letzteres im ersten Anhang zum thierischen Faserstoff, S. 919), nach Boussingault aber nur Leimzucker. Nach Mulder erhält man den Leimzucker oder das Glycicoll, welcher von Braconnot entdeckt wurde, auf die Weise, daß man Leim so lange mit Kalilauge erhitzt, als sich noch Ammoniak entwickelt, dann die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol erschöpft, die geistige Lösung abdestillirt und das Gemenge von Leimzucker und Leucin durch Alkohol, in welchem letzteres etwas löslicher ist, reinigt. Der Leimzucker krystallisirt aus stärkerem Alkohol in ziemlich deutlichen

Prismen, aus schwächerem in Rhomben, ist farblos und luftbeständig, knirscht zwischen den Zähnen, verliert bei $+ 110^{\circ}$ nichts am Gewicht und wird bei $+ 178^{\circ}$ unter Ammoniakentwicklung zersezt, hat keinen Geruch, aber einen sehr süßen Geschmack, ist in der Lösung ohne Reaction auf Pflanzenfarben, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 4,4 Theile Wasser und in 930 Theile Weingeist von 0,818 spec. Gewicht, leichter in heißem Weingeist, gar nicht in Aether und bildet mit Salzsäure, Salpetersäure (vergl. unten) und Schwefelsäure farblose Lösungen, von denen die letztere beim Erhitzen schwarz wird. Der krystallisirte Leimzucker ist nach Mulder der Formel $C_8 H_7 N_2 O_5 + 2HO$, nach Boussingault aber der Formel $C_{16} H_{15} N_4 O_{11} + 3HO$, entsprechend zusammengesetzt. Beide Formeln lassen sich auf dieselbe Anzahl von Elementen reduciren und es sind nur die Ansichten über die Leimzuckerverbindungen verschieden. Der Leimzucker verbindet sich nämlich nicht allein mit basischen Körpern, sondern auch mit Salpetersäure zu einer eigenthümlichen Säure. — Von den Verbindungen des Leimzucker mit basischen Körpern sind bekannt: das Leimzucker-Bleioryd, Silberoryd und Kupferoryd, die man durch Digestion der wässrigen Leimzuckerlösung mit den Dryden erhält, wobei sich diese zum Theil lösen und in krystallisirbare Verbindungen übergehen, während ein Theil Dryd eine gewisse Portion Leimzucker zu einer unlöslichen Verbindung aufnimmt. In der krystallisirbaren Bleiorydverbindung, welche Prismen bildet, sind nach Mulder die 2 Aequiv. Wasser des Leimzuckers durch 2 Aequiv. Bleioryd vertreten; nach Boussingault's Ansicht werden aber die 3 Aequiv. Wasser des Leimzuckers durch 4 Aequiv. Bleioryd, Kupferoryd oder Silberoryd vertreten. — Die Leimzucker salpetersäure wird nach Bracconot wie die Leucinsalpetersäure dargestellt und krystallisirt in farblos durchsichtigen, etwas abgeplatteten Prismen; sie schmilzt in der Hitze und zersezt sich ohne Verpuffung, hat einen sauren, hintennach süßlichen Geschmack, ist leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf und bildet mit den Basen lösliche, meistens krystallisirbare Salze, die auch auf die Weise erhalten werden können, daß man die Verbindungen der Basen mit Leimzucker in Salpetersäure oder Leimzucker in den salpetersauren Salzen auflöst. Die Leimzucker salpetersäure ist nach Mulder der Formel $C_8 H_7 N_2 O_5 + 2NO_5 + 4HO$, das Kali- und Silber Salz der Formel $2KO$ oder $2AgO + C_8 H_7 N_2 O_5 + 2NO_5 + 2HO$, das Baryt- und Kupfersalz der Formel $3BaO$ oder $3CaO + C_8 H_7 N_2 O_5 + 2NO_5 + HO$ entsprechend zusammengesetzt. Nach Boussingault hat die Säure die Formel $C_{16} H_{15} N_4 O_{11} + 4NO_5 + 9HO$; sie verliert bei $+ 110^{\circ}$ Elemente von 5 Aequiv. Wasser; das Kali- und Silber Salz hat die Formel $4KO$ oder $4AgO + C_{16} H_{15} N_4 O_{11} + 4HO$, das Kupfersalz die Formel $6CuO + C_{16} H_{15} N_4 O_{11} + 2HO$, welche letztere durch spätere Versuche von Berloren bestätigt wurde.

Mit dem Namen Pyropin bezeichnet R. D. Thomson eine schön rubinrothe Substanz, die er in dem verwesenden Theil des Stoßzahnes eines Elephanten auffand; es ist unlöslich in Wasser, wird aber darin weich, giebt bei der Einäscherung 0,52% rothe Asche und besteht aus 53,4 Theilen Kohlenstoff, 7,6 Th. Wasserstoff und 39,0 Th. Stickstoff, Sauerstoff u. s. w.

Galle und deren Bestandtheile.

Die Galle ist diejenige bekannte Flüssigkeit, welche sich in der Gallenblase der Thiere absondert. Sie hat im frischen Zustand eine dickliche, slartige Flüssigkeit, ist rein goldgelb oder grünlichgelb, wird an der Luft dunkler, hat einen sehr bitteren, hintennach süßlichen, lang anhaltenden Geschmack, reagirt schwach alkalisch und läßt sich mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer wie Seifenwasser schäumenden Flüssigkeit mischen. Vorsichtig eingedampft löst sie sich in Alkohol unter Rücklassung von Gallenschleim mit schmutzig dunkelgrüner, bei durchfallendem Licht mit rother Farbe und kann in dieser Lösung entweder durch Behandlung mit thierischer Kohle oder durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser vollkommen entfärbt werden, indem der Gallenfarbstoff von der Kohle angezogen wird oder mit dem Baryt eine unlösliche Verbindung bildet. Die entfärbte geistige Lösung enthält noch Cholesterolin, welches nach dem Concentriren der geistigen Lösung durch Schütteln mit dem doppelten Volumen Aether entfernt wird, wobei sich die Galle in Form eines Syrups abscheidet, der beim Verdampfen eine feste, pulverisirbare, dem arabischen Gummi ähnliche Masse hinterläßt, die sich vollkommen in Wasser und absolutem Alkohol löst. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich die Galle durch Sättigung mit Kalihydrat als ein dicker Syrup von Terpenthinconsistenz wieder aus; sie wird nicht durch Essigsäure oder Dralsäure verändert, bildet aber beim Zusatz von Mineralsäuren entweder sogleich oder nach einiger Zeit eine milchige Trübung und es scheidet sich eine syrupähnliche Flüssigkeit ab, während ein Theil der zugesetzten Säure mit Natron verbunden ist. Die Lösung der gereinigten Galle wird unvollständig wegen frei werdender Säure durch essigsaures Blei und salpetersaures Silberoxyd und vollständig von basisch essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen; Ueberschuß des Bleisalzes löst aber einen Theil des Niederschlages, welcher auch in Alkohol löslich ist, wieder auf. Die gereinigte Galle ist eine Verbindung einer eigenthümlichen Säure, der Gallensäure, mit Natron und enthält noch nahe $\frac{1}{2}$ % Chlor-natrium.

Die Gallensäure, früher im unreinen Zustand auch Gallenzucker, Gallensüß oder Picromel benannt, wird nach Liebig's Angabe am besten auf die Weise gewonnen, daß man 8 Theile gereinigte Galle in Alkohol löst, diese Lösung in der Wärme mit 1 Theil verwitterter Dralsäure vermischt, bis zum Sieden erhitzt und dann die Mischung 10 bis 12 Stunden der Ruhe überläßt, bis sich keine Krystalle von oralsaurem Natron mehr abscheiden. Hierauf wird die Flüssigkeit filtrirt, mit Wasser verdünnt und mit kohlen-saurem Bleioxyd so lange digerirt, bis alle Dralsäure von dem Bleioxyd gebunden ist, worauf das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat zur Trockne verdunstet wird. Oder man löst die Galle in wasserfreiem Alkohol, sättigt die Lösung mit Vermeidung von Erhitzung mit salzsaurem Gas, verdampft die Flüssigkeit, sobald beim Vermischen mit Aether kein Kochsalz mehr abgeschieden wird, nach der Entfernung desselben im Wasserbad und setzt etwas Wasser zu, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Schichten theilt, von denen die eine wässerig und sehr sauer, die andere harzartig weich ist und die Gallensäure darstellt, die in Alkohol gelöst mit feingeriebenem Bleioxyd digerirt und das Filtrat von dem Bleiüberschuß durch Schwefelwasserstoff befreit wird. — Berzelius fällt die Lösung der

gereinigten Galle mit basisch essigsaurem Bleioryd, zerlegt den ausgewaschenen harzartigen Niederschlag mit etwas kohlensaurem Natron, fällt das gebildete gallensaure Natron durch Schwefelsäure, knetet die abgeschiedene Gallensäure mit verdünnter Schwefelsäure, löst den Rückstand in reinem Wasser, digerirt mit kohlensaurem Bleioryd und zerlegt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Demarcay löst den Bleiniederschlag in Alkohol, leitet durch die Lösung bis zur Zerlegung Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat. Auch kann man nach demselben Chemiker das geistige Extrakt der Galle in 100 Theilen Wasser lösen und mit Zusatz von 2 Theilen concentrirter, durch 10 Theile Wasser verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad so weit verdampfen, bis sich nach einigen Stunden ölige Tropfen auf der Flüssigkeit zeigen, dann der Ruhe überlassen, die aus Cholesterolin, Margarinsäure und Elainsäure bestehende Fettmasse öfters wegnehmen, die Flüssigkeit dann auf $\frac{1}{4}$ ihres ursprünglichen Volumens verdampfen, die dann abgeschiedene Gallensäure mit etwas verdünnter Schwefelsäure waschen und sie von der anhängenden Schwefelsäure durch Digestion mit Bleioryd u. s. w. befreien. — Nach Theyer und Schlosser wird der durch Bleiessig in der gereinigten Galle erhaltene Niederschlag mit Wasser bis zum Sieden erhitzt und so lange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis er seine pflasterartige Beschaffenheit verloren hat, worauf das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit wird u. s. w. — Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Gallensäure muß durch Lösen in Alkohol und Vermischen der Lösung mit Aether von eingemengten fetten Säuren, die in Aether löslich sind, befreit werden.

Die eingedampfte Gallensäure von gereinigter Galle ist farblos oder schwach gelblich, dem arabischen Gummi ähnlich, harzartig, leicht pulverisirbar und ziemlich hygroskopisch, hat einen sehr bitteren Geschmack und löst sich leicht und in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer; die verdünnte wässrige Lösung bleibt nach mehrtägigem Stehen klar, und giebt mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine milchige Trübung und setzt nach einiger Zeit die Gallensäure an den Wänden des Gefäßes in durchsichtigen, blattigen Tropfen wieder ab; ein Ueberschuß der Schwefelsäure oder Salzsäure macht die Trübung augenblicklich wieder verschwinden und reines Wasser löst die abgeschiedene Säure vollkommen; Essigsäure bringt keine Veränderung in der wässrigen Lösung hervor. Die Gallensäure schmilzt in der Hitze, bläht sich unter Zerlegung auf, brennt mit stark rußender Flamme und hinterläßt eine voluminöse Kohle, die ohne allen Rückstand verbrennt, wenn die Säure rein ist. Die Gallensäure ist nach den Untersuchungen von Demarcay und Dumas der Formel $C_{76}H_{66}N_2O_{22}$ entsprechend zusammengesetzt. — Von den gallensauren Salzen sind bekannt: Gallensaures Natron, erhalten durch Zerlegung des gallensauren Kalkes oder Bleiorydes mit kohlensaurem Natron, und Lösen des durch Verdampfung erhaltenen Rückstandes in absolutem Alkohol, hat im trocknen Zustand das Ansehen des farblosen arabischen Gummi's oder eines schwach gelbgefärbten Colophoniums, reagirt schwach alkalisches und hat alle Eigenschaften der gereinigten Galle, nur daß diese in der Kälte durch verdünnte Mineralsäuren nicht getrübt wird und enthält nach Theyer und Schlosser 6,95% Natron (Kemp fand in der gereinigten Galle neben der oben angegebenen Menge Rochsalz 6,53% Natron). Saures gallensaures Natron, früher von Berzelius mit dem Namen Gallenstoff, nach seiner letzten Ansicht mit dem Namen Bisellinsäure

mit einem Ueberschuß von Bilin bezeichnet, wird erhalten, wenn man die Lösung der Galle in absolutem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von dem Farbstoff befreit, das Filtrat mit Schwefelsäure vermischt, wodurch schwefelsaurer Baryt und Natron gefällt wird, die Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Bleioryd digerirt, das aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Flüssigkeit verdampft, wo das saure Salz als eine kaum gelbliche Masse hinterbleibt und durch Behandlung mit Aether von eingemengten fetten Säuren befreit wird. Es zieht an der Luft Feuchtigkeit an, ist geruchlos, hat den Geschmack der Galle, reagirt sauer; löst sich leicht und in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol und giebt bei der Verbrennung eine stark alkalische Asche. Wird es mit Bleioryd digerirt, so bakt dieses pflasterartig zusammen und es bildet sich gallensaures Bleioryd und neutrales Natronsalz, welches wiederum alle Eigenschaften der gereinigten Galle hat. Baisisches gallensaures Bleioryd wird durch Vermischen der gereinigten Galle mit Bleiessig als harzartiger Niederschlag erhalten, der sich unter warmem Wasser wie ein Pflaster malariren läßt, in Alkohol mit Hinterlassung von phosphorsaurer Bleioryd und Chlorblei löslich ist und im reinen Zustand nach Theyer und Schlosser 30,14% Bleioryd enthält.

Durch die Einwirkung starker Mineralsäuren auf die mit Natron verbundene Gallensäure erleidet dieselbe eine vollständige Umänderung, indem sie außer in Ammoniak, auch noch in zwei eigenthümliche Körper, in Choloindinsäure und Taurin zerfällt. Wird nach Demarcay 1 Theil gereinigte Galle mit 5 bis 6 Theilen mäßig concentrirter Salzsäure mehrere Stunden lang im Sieden erhalten, so ist die Zerlegung erfolgt; die beim Erkalten sich abscheidende, feste, harzartige Masse wird durch Behandlung mit kochendem Wasser von anhängender Salzsäure befreit, dann in Alkohol gelöst, die Lösung mit Aether vermischt und der Flüssigkeit Wasser zugefegt, wo der sich abscheidende Aether die vorhandenen Fette wegnimmt; die geistige Flüssigkeit wird verdunstet und der Rückstand, welcher die Choloindinsäure ist, mit Wasser mehrere Male gewaschen; sie hat das Ansehen des braunen oder gelben Peches, wird in der Wärme der Hand weich und knetbar, aber erst über + 100° vollkommen flüssig, und löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, nicht in Aether; die weingeistige Lösung besitzt eine starke saure Reaction und einen höchst bitteren Geschmack und zerlegt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen. Die Choloindinsäure ist nach Demarcay und Dumas der Formel $C_{72} H_{56} O_{12}$ entsprechend zusammengesetzt; sie bildet mit den Alkalien leicht lösliche Verbindungen, aus welchen sie durch jede Säure wieder niedergeschlagen wird, und mit den Salzen von Zinkoryd, Manganoxydul, Eisenorydul, Bleioryd und Silberoryd flockige Niederschläge, die beim Erhitzen körnig und bei 80° weich werden. — Der zweite durch die Einwirkung der Salzsäure auf die Gallensäure gebildete Körper ist das Taurin, welches von L. Gmelin entdeckt und wegen seiner Aehnlichkeit mit dem Asparagin auch Gallenasparagin benannt wurde; es findet sich neben Salmiak und Kochsalz in der sauren Flüssigkeit, aus welcher sich die Choloindinsäure abgesetzt hat; nach dem Verdampfen scheidet sich zuerst das Kochsalz krystallinisch und beim Vermischen der Mutterlauge mit ihrem 4 bis 5fachen Volumen Alkohol das Taurin als ein fein krystallinischer Brei ab; durch Waschen mit Weingeist und mehrmalige Umkrystallisation aus Wasser wird es gereinigt. Das Taurin bildet große, wasserhelle, vierseitige Säulen mit Abstumpfung der schärferen Kanten zu sechsseitigen Säulen, ist schwerer als Wasser

und leichter als Bitriolöl, luftbeständig und bei 100° unveränderlich, tracht zwischen den Zähnen und hat einen frischen, weder süßen noch salzigen Geschmack, keinen Geruch und keine Wirkung auf Pflanzenfarben. Es giebt bei der trocknen Destillation unter Bräunung und Aufblähen ein dickes, braunes brenzliches Del und wenig farblose, wässerige, süßlich brenzlich schmeckende Flüssigkeit, welche Lackmus röthet, Eisenchlorid roth färbt und bei der Behandlung mit Alkali Ammoniak entwickelt (also essigsaures Ammoniak enthält). Bei offener Erhitzung kommt es in dicken Fluß, verbreitet einen dem erhitzten Indigo ähnlichen Geruch und hinterläßt eine schwammige, leicht verbrennliche Kohle. Es löst sich bei 15° in 15,5 Theilen, leichter in kochendem Wasser und nicht in stärkerem Weingeist; die wässerige Lösung wirkt nicht auf Metallsalze und entwickelt kein Ammoniak, wenn sie mit Kali oder Kalk in Berührung kommt. Das Laurin löst sich in concentrirter Schwefelsäure und läßt sich hiermit bis zum Sieden erhitzen, ohne daß eine Zersetzung oder Schwärzung eintritt; auch kochende concentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung darauf. Es ist nach Demarcay und Dumas der Formel $C_4 H_7 NO_{10}$ entsprechend zusammengesetzt und enthält demnach die Elemente des sauren oralsäuren Ammoniake = $H_4 NO + 2 C_2 O_3 + 3 HO$.

Durch die Einwirkung ägender Alkalien auf die Galle wird nach Demarcay deren Säure ebenfalls verändert; erhitzt man in einer silbernen Schale 1 Theil Galle mit 2 bis 3 Theilen Kalihydrat, unter öfterem Zusatz von kleinen Quantitäten Wasser, so lange, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, und nimmt dann den Ueberschuß von Kali mit hinreichendem Wasser weg (wenig Wasser bildet eine Lauge, in der sich die gebildete Seife auflöst), so erhält man eine weiche, seifenartige Masse, welche die Kaliverbindung einer neuen Säure, der Cholinsäure, ist; jene wird in Wasser gelöst und mit Essigsäure vermischt, wodurch die Flüssigkeit milchähnlich trübe wird und beim ruhigen Stehen einen barzartigen, fast grauweißen, zerreiblichen Körper absetzt, welcher häufig in dem Wasser eine krystallinische Beschaffenheit annimmt und die Cholinsäure darstellt; durch Waschen mit Wasser werden die salzigen Theile entfernt, dann der Rückstand in Aether gelöst, der Lösung etwas Alkohol zugesetzt und die Mischung der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen, wo die Cholinsäure in schönen, großen, durchsichtigen Terraedern oder in feinen Nadeln anschießt und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. An der Luft werden die Krystalle matt und unklar; beim Erhitzen an der Luft entzündet sich die Cholinsäure und verbrennt wie eine fette Säure mit Zurücklassung einer beträchtlichen Menge kohligter Substanz; bei der trocknen Destillation wird sie zersetzt und bildet eigenthümliche, noch nicht näher untersuchte Produkte; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser; die Lösungen haben einen bitteren Geschmack, reagiren sauer und zerlegen die kohlen-sauren Alkalien mit Aufbrausen. Die Cholinsäure ist nach Dumas der Formel $C_{74} H_{60} O_{18}$ entsprechend zusammengesetzt; sie bildet mit den Alkalien leichtlösliche neutrale und saure, mit den anderen Metalloxyden schwerlösliche Verbindungen, die noch wenig untersucht sind.

Bei der Behandlung der reinen Galle mit Salzsäure bilden sich, wenn die Einwirkung nicht vollständig ist oder über den Punkt hinaus fortgesetzt wird, wo sich die Choloïdinsäure abgesetzt hat, nach Berzelius mehrere Zwischenprodukte, die jedoch nur unvollständig untersucht sind. Wird die durch Kochen der Galle mit Salzsäure gebildete Materie,

welche früher als ein besonderer Körper betrachtet und Gallenstoff oder Gallenharz benannt wurde, so lange sie noch ein Gemenge von unzersehter Gallensäure und Choloidinsäure ist, mit Weingeist von 0,84 spec. Gewicht behandelt, so bleibt zuweilen ein unlöslicher, harzartiger Körper, der sich nur schwierig in kochendem Alkohol löst und beim Erkalten als ein weißes erdiges Pulver wieder herausfällt; Berzelius hat ihn *Dyslysin* genannt. — Sättigt man die geistige Lösung des erwähnten Gemenges mit Ammoniak und dampft ab, so scheidet sich dabei eine harzartige Masse ab, von der beim vollständigen Verdampfen und Auflösen des Rückstandes mit Wasser noch mehr zurückbleibt. Diese harzige Masse löst bei der Behandlung mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur leichte weiße Flocken fallen, welche nach dem Waschen mit Wasser harzartig sind, in heißem Wasser weich und kneibar werden, sich in Alkohol lösen und mit Kali eine in Alkohol und Wasser lösliche Verbindung geben, welche Barytsalze fällen; Berzelius hat diese Substanz *Cholinsäure* benannt; sie quillt in den kohlenfauren Alkalien auf, ohne sich darin oder nachher in Wasser zu lösen. Die ammoniakalisch wässrige Flüssigkeit, aus welcher sich die harzartige Masse abgeschieden hat, giebt beim Vermischen mit Salzsäure weiße Flocken, die sich allmählig sammeln und zu einem festen Körper zusammenbacken, der hart und zerreiblich ist; dieser Körper, welcher von Berzelius mit dem Namen *Fellinsäure* bezeichnet worden ist, schmilzt über 100° zu einer klaren Masse, die nach dem Erkalten hart und durchscheinend, dem Colophonium ähnlich ist, wird beim Kochen mit Wasser pechartig weich und giebt eine trübe, schwach bitter schmeckende und sauer reagirende Lösung und löst sich leicht in Alkohol und in den Alkalien; die Verbindungen mit den Alkalien werden in der wässrigen Lösung durch ägende oder kohlenfaure Alkalien vollständig gefällt, sind in Alkohol löslich und geben mit Barytsalzen einen weißen, pflasterähnlichen Niederschlag; diese *Fellinsäure* unterscheidet sich von der Berzelius'schen *Cholinsäure* nur durch das abweichende Verhalten gegen kohlenfaure Alkalien und scheint eine Verbindung derselben mit veränderter Gallensäure zu sein. Beide Säuren müssen ein Zerlegungsprodukt sein, da die gereinigte Galle weder mit Barytwasser, noch mit Chlorbarium und Ammoniak vermischt, einen Niederschlag giebt.

Wird nach L. Smelin der Niederschlag, den man in der wässrigen Lösung des geistigen Gallenextraktes durch Bleizucker erhält, in Wasser und destillirten Essig vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat, so wie die Abkochung des Schwefelbleis mit Alkohol, verdampft, so bilden sich Nadeln, die eine eigenthümliche Säure, die *Cholsäure* darstellen, und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Diese Säure bildet feine, weiße Nadeln, die beim Pressen zwischen Papier zu schwach seidenglänzenden Blättchen zusammenkleben, schmilzt in höherer Temperatur, giebt bei der trocknen Destillation ein braunes Del und eine stark ammoniakalische Flüssigkeit, verbrennt an der Luft mit starkem Horngeruch, hat einen durchdringend süßen, etwas scharfen Geschmack und löst sich leicht in Weingeist und schwer in kaltem, leichter aber in heißem Wasser; die Lösungen reagiren sauer. Sie fällt nach Smelin nicht das essigsaure Bleiorxyd und giebt mit Bleiessig nur eine Trübung; nach Fromherz und Gugert fällt ihr Ammoniaksalz nicht die Bleisalze. Diese Säure scheint ebenfalls ein Zerlegungsprodukt der Gallensäure zu sein. Berzelius erhielt eine Substanz mit allen Eigenschaften der *Cholsäure*, als er die wässrige Lösung des geistigen Gallenextraktes mit kohlenfaurem

Kali versetzt einige Stunden lang kochte und dann so weit verdampfte, bis sich die Galle wieder abschied, das Abgeschiedene in Wasser löste und die Lösung durch Essigsäure zersetzte, wo sich eine aus feinen Krystallen bestehende Masse abschied. Dieß Verfahren ist von dem der Darstellung der Cholin säure nach Demareay nur durch die Anwendung von kohlen saurem Alkali verschieden, die erhaltene Säure unterscheidet sich aber von der Cholin säure durch den Stickstoffgehalt.

In einer durch langes Aufbewahren faul und halbflüssig gewordenen Galle fand Berzelius zwei Substanzen, die er auf folgende Weise erhielt. Die Galle wurde mit Aether von allen darin löslichen Stoffen befreit, dann in Alkohol gelöst, die Lösung durch Barytwasser entfärbt, das Filtrat verdunstet, der blaßgelbe Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure vermischt, der dadurch gebildete und ausgewaschene Niederschlag in Ammoniak gelöst und die ammoniakalische Lösung mit 100 Theilen Wasser verdünnt längere Zeit gekocht. Der sich hierbei bildende Niederschlag löst sich wieder in Ammoniak und beim Versetzen dieser Lösung mit Chlorbarium bildete sich ein weißes, unlösliches Barytsalz, das durch Kochen mit kohlen saurem Natron in kohlen sauren Baryt und ein lösliches Natronsalz verwandelt wurde, welches letztere in seiner Lösung durch Salzsäure einen weißen, flockigen, nicht zusammenbackenden Körper abschied, der von Berzelius mit dem Namen Cholan säure bezeichnet wurde und alle Eigenschaften der Choloïdinsäure besitz. Die gekochte ammoniakalische Lösung des mit Essigsäure erzeugten Niederschlages gab nach der Abscheidung der sog. Cholan säure mit Salzsäure vermischt einen pflasterähnlichen Niederschlag, der mit Aether und Wasser behandelt ein weißes Pulver hinterließ, welches saure Eigenschaften hatte und Fellansäure benannt wurde; diese Säure zeichnet sich dadurch aus, daß sie mit Baryt ein Salz bildet, welches schwierig in kaltem, leichter aber in heißem Wasser löslich ist und daraus, so wie aus der heißen geistigen Lösung in klaren farblosen Prismen krystallisirt.

Der Gallenfarbstoff oder das Cholerythin wird auf die Weise isolirt, daß man die Auflösung der Galle in Alkohol mit Chlorbarium vermischt und den gebildeten schmutzig dunkelgrünen Niederschlag mit Salzsäure behandelt, welche den Baryt auszieht. Der zurückbleibende Farbstoff löst sich zum Theil mit grünbrauner Farbe in Alkohol, zum Theil ist er hierin unlöslich. Der Gallenfarbstoff wird auch von der thierischen Kohle angezogen, weshalb sich diese zur Entfärbung der Galle gut eignet. — Ein zum großen Theil aus Gallenfarbstoff bestehender Gallenstein eines Ochsen hinterließ nach dem Auskochen mit Alkohol und Aether ein hellrothbraunes Pulver, das mit Aetzkali eine hellgelbe Lösung bildete, welche an der Luft grünlich braun wurde; die alkalische Lösung gab beim Vermischen mit Salzsäure einen grünen Niederschlag, welcher sich nun leicht in Ammoniak löste, während der Farbstoff vor der Behandlung mit Kali in Ammoniak nur wenig löslich war; Salpetersäure im Ueberschuß der alkalischen Lösung zugesetzt, bringt zuerst eine grüne, dann blaue, violette, rothe und nach einiger Zeit gelbliche Färbung ohne Fällung hervor, eine charakteristische Erscheinung, welche sich in gleicher Weise im Blutwasser, Chylus, Serum und Urin zeigt, wenn dieselben in der Gelbsuchtfrankheit eine gelbe Farbe angenommen hat.

Ein anderer interessanter Bestandtheil der Galle ist das Cholesterin oder Gallenfett, welches bereits S. 730 d. B. beschrieben worden ist. Dieses Fett oder der Gallenfarbstoff machten den Haupt-

bestandtheil der sog. Gallensteine d. h. der in der Gallenblase sich vorfindenden Concretionen aus, die eine concentrisch-krySTALLINISCHE Beschaffenheit haben und schmelzbar sind, wenn sie aus Gallenfett bestehen. Die sog. Bezoare (s. Bd. 1) reiben sich in Beziehung auf den Ursprung den Gallensteinen an, indem sie sich in dem Magen gewisser Antilopen vorfinden sollen, unterscheiden sich aber von ihnen durch den Gehalt gewisser organischer Säuren, wovon in dem folgenden Abschnitt (besondere thierische Stoffe) gehandelt wird.

B l u t.

Das noch in dem lebenden thierischen Körper befindliche, durch die Adern fließende Blut besteht aus einer klaren Flüssigkeit, in der eine zahllose Menge, nur unter dem Mikroskop erkennbare, bei den höheren Thiergattungen scheibenförmiger, kreisrunder oder elliptischer, gelblich-rother Körperchen schwimmen, in welchen ein farbloser Kern bemerkbar ist. Die klare Flüssigkeit ist eine Auflösung des Eiweißstoffes und Faserstoffes, während die Körperchen aus denselben Substanzen und aus Hämatin, bestehen.

In Verührung mit der Luft gerinnt das frisch gelassene Blut augenblicklich, indem der Faserstoff in den unlöslichen Zustand übergeht; Zusatz von wenig Kalilauge verhindert das Gerinnen, indem der Faserstoff dann gelöst bleibt. Der Faserstoff schließt beim Gerinnen zugleich die Blutkörperchen ein und bildet mit ihnen eine zusammenhängende, gelatinöse Masse, den sog. Blutkuchen, Placenta sanguinis, bei dessen weiterer Zusammenziehung die Lösung des Eiweißstoffes, das sog. Blutwasser, Serum sanguinis, als eine gelbliche, durchsichtige Flüssigkeit abgeschieden wird, die beim Erhitzen bis auf 70° gerinnt, indem der Eiweißstoff unlöslich wird. Beim Schlagen des frischgelassenen Blutes wird aber nur der aufgelöste Faserstoff abgeschieden, während die Blutkörperchen in unveränderter Form im Blutwasser suspendirt bleiben, sich aber vermöge der schleimigen Beschaffenheit der Flüssigkeit durch Filtriren nicht abscheiden lassen; Zusatz des 6 bis 8fachen Volumens einer gesättigten Glaubersalzlösung bedingt erst die Abscheidung der Blutkörperchen, welche sich als ein rother Bodensatz niederlegen, der in der Flüssigkeit einen perlmuttartigen Glanz zeigt, während die Flüssigkeit klar, farblos oder röthlich ist, sich genau wie Blutwasser verhält und Faserstoff zu enthalten scheint, welcher durch die Salzlösung aufgelöst erhalten worden ist und nun alle Eigenschaften des Eiweißstoffes hat. Der Niederschlag der Blutkörperchen bildet nach dem Filtriren eine an der Oberfläche hellrothe, nach innen dunkelrothe, plastische Masse von Honigconsistenz; wird er in einer Kochsalz- oder Glaubersalzlösung zerrieben und heftig geschüttelt, so setzt sich nach einiger Ruhe aus der trüben, blutrothen Flüssigkeit eine weiße häutige Materie ab, die mit dem Faserstoff identisch ist. Durch salzsauren Kalk wird den Blutkörperchen Wasser entzogen und sie schrumpfen zusammen; nach dem Auswaschen mit reinem Wasser schwillt die so behandelte Masse erst wie Johannisbeerengelée auf und löst sich endlich; aus der Lösung setzt sich in der Ruhe der Faserstoff ab; die hierüber befindliche, so wie die durch Reiben mit Kochsalz erhaltene, vom Faserstoff abgezogene Flüssigkeit verhält sich in Beziehung auf den Eiweißstoffgehalt wie das Blutwasser. Diese von Lecanu gemachten Beobachtungen widerlegen die von Berzelius aufgestellte Ansicht, daß die Blutkörperchen neben dem Hämatin noch einen anderen eigenhüm-

lichen Körper enthalten, den er Globulin nannte. Auch Denis hat die Gegenwart des Faserstoffes in den Blutkörperchen dargethan, indem er Blutkuchen von venösem Blut durch seine Leinwand presste, wobei der Faserstoff zurückbleibt, und die durchgegangene, aus Blutwasser und Blutkörperchen bestehende Flüssigkeit nach viermaligem Coliren mit einem Ueberschuß von gepulvertem Salpeter versetzte; die nach 12 bis 14 Stunden dick und gallertartig gewordene Masse gab beim Einschlagen in Leinwand und vierstündiges Aufhängen in reinem Wasser als Rückstand im Tuch Faserstoff im aufgequollenen Zustand; er zertheilte sich in Wasser und ließ sich durch einen Glasstab in farblosen Fäden herausnehmen; bei längerer Berührung mit der Salpeterlösung wird dieser Faserstoff gänzlich gelöst.

Als ein eigenthümlicher Bestandtheil der Blutkörperchen ist der Farbstoff, welcher dem Blut die rothe Farbe ertheilt, zu betrachten; er ist im reinen Zustand noch unbekannt, indem er sehr veränderlich ist und alle Versuche, ihn rein darzustellen, mißlungen sind. Dieser Farbstoff, welcher Blut roth oder Hämatin benannt worden ist, wird in Verbindung mit Eiweißstoff aufgelöst erhalten, wenn man frischen Blutkuchen mit Wasser auswäscht. Die erhaltene Flüssigkeit verhält sich in der Wärme und gegen Reagentien ganz wie eine Eiweißlösung; sie gerinnt nämlich bei der Erhitzung, wird von Essigsäure und nachherigem Zusatz von vielem Wasser gefällt und giebt mit Säuren, Gerbsäure, Kreosot und Quecksilbersalzen Niederschläge; diese Niederschläge sind aber alle gefärbt und es ist demnach höchst wahrscheinlich, daß der Blutfarbstoff in den Blutkörperchen mit Eiweißstoff chemisch verbunden ist. Die Auflösung dieser Verbindung, Albumin-Blutroth, ist frisch aus dem Blutkuchen dargestellt dunkelroth und wird, in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, fast schwarzroth, in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft aber heller roth, ohne jedoch eine Aehnlichkeit mit dem arteriellen Blut zu haben; durch Kohlenäuregas oder schwefligsaures wird sie schwarzroth, beinahe braun, durch Stickstoffoxydulgas purpurroth, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkalium anfänglich grün, zuletzt schwarz gefärbt; durch Chlorgas wird ein Coagulum hervorgebracht, das anfangs braun ist, beim längeren Einleiten des Gases aber grau wird; die überstehende Flüssigkeit ist gelblich und enthält, neben Phosphorsäure, Alkalien und Kalk, auch Eisen aufgelöst, welches zuvor mit dem Blutfarbstoff in chemischer Verbindung war. Die Auflösung des Albumin-Blutrothes gerinnt durch Alkohol und Säuren zu einer braunen Masse, wird durch Alkalien ohne Fällung braun und von Kochsalz heller gefärbt und giebt mit den Salzen der Alkalien keine Niederschläge. — Beim Eindampfen der Albuminblutrothlösung in gelinder Wärme erhält man eine feste, schwarzrothe, im Bruche glasig glänzende, leicht pulverisirbare Masse, die sich wieder in Wasser löst und bei der Digestion mit Alkohol und Aether geringe Mengen fetter Substanzen abgiebt. Beim Erhitzen der Lösung bis auf 60° tritt Trübung, bei 66,5° vollständige Gerinnung ein und es bildet sich eine rothe, wenig zusammenhängende Masse, welche sich erst bei 80° von der nun gelb gefärbten Flüssigkeit trennt; die durch Kochen abgeschiedene Masse ist nach dem Trocknen schwarzroth, pulverisirt heller roth und in kaltem und heißem Wasser gar nicht, dagegen in den ägenden fixen Alkalien leicht löslich; wird das Coagulum noch feucht in verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung gelöst und die Lösung verdampft, so coagulirt sie und die von dem Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit ist wie die Galle grün gefärbt. Das durch Alkohol aus der Albuminblutrothlösung

abgeschiedene Coagulum ist ebenfalls in Wasser unlöslich und entläßt beim anhaltenden Kochen mit Alkohol an diesen eine geringe Menge einer Materie, welche nach dem Verdampfen des Alkohols als ein braunes, in Wasser und eiweißhaltigen Flüssigkeiten unlösliches Pulver hinterbleibt. Beim Einäschern des eingetrockneten Albuminblutrothes erhielt *M i c h a e l i s* aus dem vom Kalbsblut 2,2 % und *B e r z e l i u s* aus dem von Menschenblut 1,3 % und von Ochsenblut 1% aus kohlensaurem Natron und Kalk, Phosphorsäure und Eisenoxyd bestehende Asche.

Das Eisen läßt sich dem Blutroth, zu dessen chemischer Constitution es gehört, durch die Behandlung mit Schwefelsäure entziehen; wird eingetrocknetes Blut oder Albuminblutroth im feinzerriebenen Zustand nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure auf die Weise befeuchtet, daß keine Erhitzung eintritt, so bildet sich eine weiche, teigartige Masse, ohne daß schwefelige Säure oder eine andere Zersezungserscheinung eintritt; die Masse zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und bildet eine Gallerte, welche bei der Vertheilung in Wasser nach und nach zu einer schwarzrothen, zerreiblichen Masse zusammenschrumpft, die in einer farblosen, eisenhaltigen Flüssigkeit schwimmt und sich bei Entfernung der überschüssigen Säure zum Theil in reinem Wasser löst. Wird nach *S a n s o n* das mit Schwefelsäure behandelte Blut oder Blutroth, so bald es nach dem Auswaschen anfängt, das Wasser roth zu färben, mit kochendem Alkohol behandelt und die dunkelrothe Auflösung mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit einen rothen Rückstand, welcher sich in allen Verhältnissen in Alkohol mit rother, in schwachen alkalischen Laugen mit blutrother und in sauren Flüssigkeiten mit rosenrother, in Aether oder selbst in kohlensauren und borsäuren Alkalien mit lebhaft rother Farbe löst und beim Verbrennen eine ungefärbte Asche hinterläßt, also kein Eisen mehr enthält.

Ein anderes Zersezungsprodukt des Blutrothes, welches aber alles Eisen des Farbstoffes enthält, ist von *L e c a n u* unter dem Namen *H ä m a t o s i n* dargestellt und beschrieben worden. Wird nämlich geschlagenes Blut durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure coagulirt, das braune Coagulum mehrere Male mit Alkohol angerührt und ausgepreßt, um das Wasser zu entfernen und endlich mit schwefelsäurehaltigem Alkohol so lange ausgekocht, als dieser gefärbt wird, so hinterbleibt ein grauer Rückstand, welcher alle Eigenschaften des schwefelsauren Eiweißstoffes besitzt; der braunrothe weingeistige Auszug giebt bei der schwachen Uebersättigung mit Ammoniak einen aus schwefelsaurem Ammoniak und Eiweißstoff bestehenden Niederschlag und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten eine braune Masse, die erst mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Aether ausgezogen, einen Rückstand läßt, welcher das *H ä m a t o s i n* darstellt und zur weiteren Reinigung in ammoniakhaltigem Alkohol gelöst und die Lösung filtrirt und verdampft wird. Das *H ä m a t o s i n* bildet eine schwarzbraune Masse von der Farbe des Schnupftabacks, zeigt in Stücken Metallglanz wie das Rothgültigerz, ist fast geruch- und geschmacklos und löst sich nicht in Wasser, reinem Alkohol, Aether und Terpentinöl, wohl aber und mit rother Farbe in Alkohol, welcher Säuren, Alkalien oder Glaubersalz enthält; aus der sauren Lösung wird es durch Wasser gefällt; durch Chlor wird es unter Bildung weißer, unlöslicher Flocken zersezt und die überstehende Flüssigkeit enthält Eisen gelöst; beim Einäschern hinterläßt es rothes, von Phosphorsäure freies Eisenoxyd, welches nach *L e c a n u* bei *H ä m a t o s i n* aus Menschenblut 10%, aus Ochsenblut 12,7%

und aus Hühnerblut 8,34 % beträgt. Nach Mulder läßt sich das Hämatosin frei von Eisen darstellen, wenn man es im fein zerteilten Zustand mit Schwefelsäurehydrat zusammenreibt, das Gemische einige Tage in einem verschlossenen Gefäße sich überläßt und dann in vielem Wasser vertheilt, wo sich eine reichliche Entwicklung von Wasserstoffgas einstellt; nach dem Abfiltriren und Abwaschen mit verdünnter Schwefelsäure wird das dunkelgefärbte Pulver, welches nach Mulder nun noch 5% Eisenoxyd gab, nochmals mit concentrirter Schwefelsäure digerirt und mit Wasser verdünnt u. s. w., wo das Hämatosin dann fast ganz eisenfrei und nach demselben Chemiker der Formel $C_{44} H_{22} N_3 O_6$ entsprechend zusammengesetzt ist. Durch bloße Digestion des nach Lecanu dargestellten Hämatosins mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure läßt sich das Eisen nicht entfernen; es ist nach Mulder der Formel $C_{44} H_{22} N_3 O_6 Fe$ entsprechend zusammengesetzt.

Das Blut enthält außer den genannten Stoffen an organischen Körpern noch fette Substanzen, die aus dem eingetrockneten Blutwasser, dem Faserstoff und Albuminblutroth durch Aether ausgezogen werden können; diese fetten Substanzen sind phosphorhaltiges Fett, freie und gebundene Elainsäure und Margarinsäure, Cholsterin und eine eigenthümliche, zuerst von Boudet beobachtete Substanz, welche Serolin benannt worden ist. Dieses ist weiß, perlglänzend, neutral, bei $+ 36^{\circ}$ schmelzbar, in höherer Temperatur zum Theil flüchtig, nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Aether, aber nicht in Essigsäure, Salzsäure und Alkalien löslich, und wird von Schwefelsäure roth gefärbt und durch Salpetersäure, ohne sich zu lösen etwas verändert, indem es nun in Alkalien löslich ist. — An unorganischen Verbindungen enthält das Blut Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, kohlenstoffsaures und phosphorsaures Natron, kohlenstoffsaure Kalkerde und Magnesia, Kalk und schwefelsaures Kali, ferner milchsaures Natron und Salze von fixen und flüchtigen Fettsäuren.

In den Apotheken wird als altes Volksmittel noch das bei gelinder Wärme eingetrocknete und zerriebene Blut, welches alle die oben angeführten Bestandtheile enthält, unter dem Namen Sanguis Hirci s. Bovis praeparatus, präparirtes Bocksblood oder Hirschblut, aufbewahrt und von den Landleuten bei inneren Verletzungen angewendet. Auch das wässerige Destillat von flüssigem Blut war früher als Blutgeist, Spiritus sanguinis, officinell; es hat einen saden Geruch und Geschmack, enthält Cyanammonium (?) und geht schnell in Fäulniß über.

Anhang.

Mit dem Namen Fleisch bezeichnet man diejenige Substanz, aus welcher die Muskeln der Thiere gebildet sind. Die feinsten erkennbaren Theilchen der Muskeln sind mikroskopische röhrlche Fäden, welche in Bündeln vereint sind, die durch Zellgewebescheiden eingehüllt und durch das Zellgewebe zu größeren Bündeln vereinigt werden; eine große Menge der letzteren, von einer gemeinschaftlichen Zellgewebescheide eingefasst, macht eine einzelne Muskel aus. Die eigentlichen Muskelfasern bestehen aus Faserstoff, enthalten aber zufolge ihrer Struktur noch mehrere andere Substanzen.

Frisches Fleisch hinterläßt beim vollkommenen Eintrocknen ohngefähr 23% feste Masse, zerhacktes Fleisch aber nach dem Erschöpfen mit Wasser und Trocknen 17% Rückstand, wonach es also 77% Wasser und 6% in Wasser lösliche Theile enthält. Wird das zerhackte Fleisch scharf aus-

gepreßt, so erhält man eine rothe, von freier Milchsäure sauer reagirende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen von Blutroth gefärbten Eiweißstoff absetzt; nach dem Filtriren und Verdampfen hinterbleibt ein gelbbraunes saures Extrakt, das sog. Fleischextrakt, welches ein Gemenge mehrerer organischen Substanzen mit Salzen, namentlich mit milchsaurem und phosphorsaurem Natron und Kali, Kochsalz und in freier Milchsäure aufgelöster Knochenerde ist. Wird dieses Fleischextrakt mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht digerirt, so hinterbleibt eine braune, durchsichtige, sauer reagirende, angenehm wie Fleischbrühe schmeckende Substanz, das sog. wässerige Fleischextrakt, während der geistige Auszug beim Verdampfen eine gelbe, durchsichtige, zum Theil krystallinische Masse, das sog. weingeistige Fleischextrakt hinterläßt, welche neben einigen Salzen und Milchsäure vorzüglich zwei extractive Substanzen enthält, von denen die eine in Wasser, Weingeist und Alkohol, die andere nur in Wasser und Weingeist löslich ist. Das wässerige Fleischextrakt enthält die in Weingeist unlöslichen Salze und neben anderen extractiven Stoffen zwei Substanzen, von denen die eine, das *Zomoidin*, nach *Berzelius* braun, extractartig und luftbeständig ist, stark und angenehm fleischartig schmeckt, in der Hitze sich zerlegt, in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich ist und in der wässerigen Lösung mit Gallustinktur opalisirt und mit Bleizucker einen etwas löslichen, mit Bleiessig, Zinnlösung oder salpetersaurem Silberoxyd einen unlöslichen Niederschlag giebt. Die andere Substanz des wässerigen Fleischextraktes ist das *Kreatin*, welches nach *Cheyreul* kleine, weiße Würfel bildet, geruch- und geschmacklos, neutral und in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich ist und von Schwefelsäure in eine bittere Substanz verwandelt wird.

Wird das Fleisch mit Wasser anhaltend gekocht, so wird der darin enthaltene Eiweißstoff coagulirt und bleibt in Verbindung mit dem Blutroth zwischen der Muskelfaser, während die Faser des Zellgewebes als Gallerte aufgelöst wird und mit den übrigen löslichen Theilen des Fleisches verbunden die sog. *Fleischbrühe* darstellt; wird diese abgedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen und der geistige Auszug wieder verdampft, so erhält man einen angenehm nach Braten schmeckenden braunen Rückstand, den man früher für eine eigenthümliche organische Substanz hielt und *Dömazom* nannte; es enthält die Bestandtheile des weingeistigen Fleischextraktes mit etwas mehr Milchsäure und milchsauren Salzen. —

Die mit kaltem Wasser vollkommen erschöpfte Fleischsubstanz ist weiß, geruch- und geschmacklos und wird nach dem Trocknen gelblichgrau und pulverisirtbar; Alkohol und Aether ziehen Fett aus. Durch Kochen mit Wasser wird sie härter und hierbei neben dem Zellgewebe eine andere Substanz gelöst, die aus dem Faserstoff gebildet wird, aber noch nicht näher untersucht ist. In Essigsäure quillt die weiße, ungekochte Fleischsubstanz zu einer in Wasser löslichen Gallerte auf; auch ist sie in verdünnter Kalilauge löslich, woraus Säuren den Faserstoff partiell wieder auscheiden.

Im feuchten Zustand und bei Zutritt der Luft geht das Fleisch bald in Fäulniß über und nimmt dabei unter Zersetzung seiner festen Bestandtheile, eine weiche Beschaffenheit an. Um es als Genusmittel längere Zeit aufbewahren zu können, wird es entweder in einem reinen luftigen Raum (*gebörretes Fleisch*) oder am dauerhaftesten in einem luftigen, mit Holzrauch geschwängerten Raum (*geräucherter Fleisch*) getrocknet, in welchem letzteren Falle das Fleisch von *Kreosot* und *Holzessigsäure*

durchdrungen wird, die besonders gegen die Fäulniß schützen. Man hat auch in der neueren Zeit angefangen, das Fleisch mit Holzessig zu bestreichen oder es den Dämpfen desselben auszusetzen und nachher an einem luftigen Orte zu trocknen. Gewöhnlich wird es vor dem Trocknen eine Zeit lang mit Kochsalz bestreut (zuweilen auch mit etwas Salpeter eingerieben), gebeizt oder gepöckelt, und als Pöckelfleisch geräuchert oder getrocknet, oder auch als solches gekocht. Wird das Fleisch in einem luftfreien Raum aufbewahrt, so erhält es sich lange Zeit ohne Zersetzung.

Das Fleisch von Thieren, welches man als Genusmittel nicht zu verwenden gewohnt ist, verdorbenes oder von gefallenem Thieren herkömendes wird in technischen Anstalten der trocknen Destillation unterworfen und zur Darstellung thierischer Kohle, des Berlinerblaus, der verschiedenen Ammoniaksalze u. s. w. und Kohle von gereinigtem Kalbfleisch wird jetzt als Arzneimittel (s. S. 43 d. B.) benützt. Nach einer früheren Annahme soll Fleisch im stehenden Wasser liegend in eine eigenthümliche Fettart verwandelt und diese auch zur Lichterfabrikation benützt werden; Chevreul zeigte aber, daß das Fett, wenn solches sich dann finde, in dem Fleische schon vorhanden war.

2) Besondere thierische Stoffe.

a) Thierische Säuren.

Lithofellinsäure.

Diese Säure wurde von Göbel entdeckt und von Wöhler näher untersucht; sie findet sich in einer gewissen Art von Bezoaren (s. Bd. 1, S. 773 ff.), die nach Wöhler in drei Klassen zerfallen, nämlich in solche, die 1) aus Lithofellinsäure, 2) aus Bezoarsäure, und 3) aus phosphorsaurem Kalk und phosphoraurer Ammoniak = Magnesia bestehen. Ein 40 Grammen schwerer aus Lithofellinsäure bestehender Bezoar ist von Wöhler untersucht worden; er hatte in der Mitte einen braunen Kern, welcher bei der Verbrennung eine alkalische, phosphorfauren und kohlenfauren Kalk und Eisenoryd enthaltende Asche hinterließ; die eigentliche Masse schmolz wie Wachs, stieß in höherer Temperatur schwach aromatisch, nicht brenzlich riechende Dämpfe aus und verbrannte mit ruhender Flamme, fast ohne Rückstand, und löste sich in kochendem Alkohol bis auf einen kleinen braunen Rückstand. Die geistige Lösung war grünlich gefärbt, wurde beim Behandeln mit thierischer Kohle vollkommen farblos und gab beim Verdampfen in gelinder Wärme krystallisirte Lithofellinsäure. Diese Säure bildet sehr kleine, klare, glänzende, sechsseitige Prismen, welche hart und pulverisirbar sind, schmilzt bei $+ 205^{\circ}$ und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, löst sich nicht in Wasser und wenig in Aether, aber leicht und in großer Menge in Alkohol und in Essigsäure und bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine Lösung, die durch Wasser milchig wird. Wird die Lithofellinsäure einige Grade über ihrem Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt sie zu einer klaren, glasigen Masse, welche durch Reiben stark elektrisch wird; sie schmilzt nun zwischen 105 und 110° zu einer zähen, fadenziehenden Masse und geht bei der Berührung oder Lösung in Alkohol wieder in den krystallinischen Zustand über. Die Lithofellinsäure giebt mit den feuerbeständigen Alkalien schwach alkalisch reagirende Auflösungen, die bei Zusatz von Alkalihydrat das lithofellinsäure Alkali in Form einer Seife abscheiden und mit salpetersauren Silberoryd einen beim Waschen sich lösenden, mit Säuren einen

dicken, geronnenen, flockigen Niederschlag geben, der beim Trocknen weiß, pulverig und erdig ist; sie löst sich leicht in reinem und kohlen-saurem Ammoniak und die Lösung, welche Kalk- und Barytsalze fällt, hin-erläßt beim Verdampfen ammoniakfreie Säure. Die weingeistige Lösung giebt, mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak versetzt, einen Niederschlag, der sich in mehr Weingeist beim Erwärmen löst und beim gelinden Verdunsten in langen, dünnen, weißen Nadeln krystallisirt. Die Lithosellinsäure ist nach Wöhler der Formel $C_{40} H_{33} O_7$, nach Will und Ettling der Formel $C_{42} H_{38} O_8$ entsprechend zusammengesetzt; durch Einwirkung von Salpetersäure wird sie nach Göbel in eine neue Säure verwandelt.

Bezoarsäure.

Diese Säure wurde von Wöhler und Merklein, so wie auch von Lipowitz entdeckt und findet sich in einer Art von Bezoaren, welche eine dunkelolivengrüne, zuweilen auch bräunliche oder marmorirte Farbe haben und eine meist ei- oder nierenförmige Gestalt besitzen, auf der Oberfläche meist glatt sind, wie polirt, im Innern eine geschichtete, concentrisch- strahlige Struktur zeigen und als Kern eine fremde Substanz enthalten, spröde und auf dem Querbruch undeutlich krystallinisch, mehr splittig sind und einen schwachen, angenehmen, moschus- oder ambrä-ähnlichen, besonders beim Lösen in Kalilauge hervortretenden Geruch haben. Diese Bezoare unterscheiden sich von denen aus Lithosellinsäure, mit denen sie sonst viele Ähnlichkeit haben, dadurch, daß sie in der Hitze nicht schmelzen, sondern verkohlen und sich dabei mit feinen, glänzenden, gelben Krystallen bedecken. Durch Lösen dieser Bezoare in mäßig concentrirter Kalilauge bei Abschluß der Luft, Einleiten von gewaschenem Kohlen-säuregas in die tief safrangelbe Lösung, Umkrystallisiren des sich dabei abscheidenden, sehr schwer löslichen, neutralen Kalisalzes und Zerlegung desselben durch verdünnte Salzsäure wird die Bezoarsäure abgetrennt. Sie bildet ein blaßgelbes, leichtes Pulver, welches sich bei starker Vergrößerung aus glänzenden, durchsichtigen Prismen bestehend zeigt; in höherer Temperatur wird sie zersezt, ohne zu schmelzen, und die verkohlte Masse bedeckt sich mit feinen, schwefelgelben Krystallnadeln; sie ist geschmacklos, löst sich nur wenig in Wasser, gar nicht in Aether und in geringer Menge mit blaßgelber Farbe in Alkohol zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit und wird beim Uebergießen mit concentrirter Schwefel-säure durch Verlust von Wasser citronengelb und bei gelinder Wärme mit gelber Farbe vollständig gelöst; diese Lösung läßt beim Stehen an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit die unzersezte Bezoarsäure allmählig in langen, feinen, fast farblosen Prismen wieder fallen und giebt bei Zusatz von Wasser augenblicklich eine Abscheidung von unzersehter Säure. Die Bezoarsäure ist im krystallisirten Zustand der Formel $C_{14} H_2 O_7 + 2 HO$, bei 200° getrocknet der Formel $C_{14} H_2 O_7 + HO$ entsprechend zusammengesetzt; ist sie nicht bis über 120° erhitzt worden, so zieht sie das dabei entlassene Wasser allmählig wieder aus der Luft an. Von den Salzen sind untersucht: Bezoarsaures Kali, neutrales = $KO + C_{14} H_2 O_7$, durch Sättigen der Lösung in Kalilauge mit Kohlen-säuregas erhalten, bildet eine sehr lockere und leichte, gleichsam papierartige, dem bewaffneten Auge als eine Verwebung von langen, durchsichtigen, oft fächerförmig vereinigten Prismen erscheinende, blaßgelbe Masse, verglimmt beim Erhitzen, ohne riechende Produkte zu liefern, und löst sich nur wenig in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser; b a s i s c h

bezoarsaures Kali = $3 \text{KO} + 2 \text{C}_{12} \text{H}_2 \text{O}_7$, bildet sich beim Uebergießen der Säure oder des neutralen Salzes mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, stellt ein tief citronengelbes, aus mikroskopischen, gelben, durchsichtigen Prismen bestehendes Pulver dar und wird an der Luft, unter Bildung des neutralen Salzes und von kohlensaurem Kali, schwarzgrün. Mit Natron bildet die Bezoarsäure der vorigen entsprechende Salze. In Ammoniak ist die Bezoarsäure zwar unlöslich, sie nimmt aber Ammoniak auf; das neutrale Ammoniaksalz erhält man durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz und Chlorammonium oder Ausfegung der krystallisirten Säure in einen Strom von Ammoniakgas, und das saure Salz, wenn über entwässerte Bezoarsäure ein Strom von trockenem Ammoniakgas geleitet wird. Das Barytsalz bildet sich beim Uebergießen der Bezoarsäure mit Barytwasser als eine tief citronengelbe, selbst in kochendem Wasser unlösliche Verbindung, entspricht in seiner Zusammensetzung dem basischen Kalisalz und wird an der Luft unter der Anziehung von Kohlenensäure bräungrün. Böhler und Merklein haben durch vergleichende Versuche dargethan, daß die Bezoarsäure identisch mit der Ellagsäure (s. Bd. 3, S. 501) sei und letztere Säure nach ihren Analysen dieselbe Zusammensetzung wie die Bezoarsäure habe und stellen die Annahme als wahrscheinlich auf, daß diese Bezoarsäure in dem thierischen Organismus bei dem Verdauungsproceß durch den Genuß gerbstoffhaltiger Pflanzen aus der Gerbsäure gebildet werde. In den basischen Verbindungen erleidet die Bezoarsäure bei Zutritt der Luft nach denselben Chemikern eine eigenthümliche Umänderung, indem sie sich in eine neue eigenthümliche Säure verwandelt, die sie Glaukomelansäure benannt haben. Diese Säure ist bis jetzt nur in der Verbindung mit Kali bekannt, und man erhält dieselbe, wenn die Lösung der Bezoarsäure in mäßig starker Kalilauge mit der Luft in Berührung gesetzt wird. Die Lösung nimmt sogleich eine tiefgelbe, oft fast blurothe Farbe an, wird aber nach kurzer Zeit wieder heller, während man auf der Oberfläche die Bildung feiner, schwarzer Krystalle, die sich allmählig vermehren und zu Boden sinken, wahrnimmt. Das glaukomelansäure Kali stellt nach dem Auswaschen mit verdünnter Kalilauge ein schwarzes, glänzendes Pulver mit einem Stich ins Blaue dar, welches unter Mikroskop als ein Hauswerk schwärzlich-blauer, durchscheinender, dünner, breiter Prismen erscheint; es verkohlt beim Erhitzen ohne Bildung empyreumatischer Produkte, löst sich wenig in kaltem Wasser mit schwärzlicher Purpurfarbe und, aber mit vollständiger Zersetzung, in heißem Wasser, woraus beim Verdunsten bezoarsaures Kali erhalten wird, bildet mit heißer concentrirter Kalilauge eine tief smaragdgrüne, an der Luft schnell tiefgelb werdende Lösung und ist nach der Formel $\text{KO} + \text{C}_{12} \text{H}_2 \text{O}_6 + 4 \text{HO}$ zusammengesetzt. Durch den Dampf der salpetrigen Säure wird es schön purpurroth gefärbt und beim Erwärmen mit Salzsäure scheidet sich reine, blaßgelbe Bezoarsäure ab. Böhler und Merklein haben nicht ermitteln können, in welcher Weise die Umwandlung der Bezoarsäure in Glaukomelansäure und dieser in Bezoarsäure erklärlich wäre.

Ameisensäure, s. d. B. S. 512 bis 517.

Milchsäure, s. d. B. S. 518 bis 519.

Harnsäure, s. d. B. S. 520 bis 523.

Hippursäure, s. d. B. S. 519 bis 520.

Thierische Fettsäuren, als Stearinsäure, s. S. 504, Margarinsäure, s. S. 505, Elainsäure S. 506, Delphinsäure S. 408,

Buttersäure S. 508, Capronsäure, Caprinsäure, Hircinsäure, Caprylsäure und Vaccinsäure S. 509, Aethalsäure S. 511, Eholsterinsäure und Ambreinsäure S. 731, Cerebrinsäure S. 732 und Oleophosphorsäure S. 733; sind zum Theil Zerlegungsprodukte.

b) Indifferente thierische Stoffe.

Cantharidin oder Cantharidencampbor.

Diese Substanz wurde von Robiquet in den spanischen Fliegen aufgefunden, von L. Smelin weiter untersucht, und als die blasenziehende Materie erkannt. Man erhält das Cantharidin nach Robiquet auf die Weise, daß man die spanischen Fliegen mit Wasser erschöpft, den Auszug zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit warmem Alkohol auszieht, die geistige Lösung abdunstet, den Rückstand in Aether aufnimmt, die ätherische Lösung verdunstet und das Zurückbleibende durch Behandlung mit kaltem Alkohol, in welchem das Cantharidin nur wenig löslich ist, von einem gelben Stoff befreit. Nach Chierry extrahirt man die spanischen Fliegen am zweckmäßigsten in dem Verdrängungsapparat mit reinem Aether, einem Gemische von Alkohol und Aether oder auch mit reinem Alkohol von 0,84 specifischem Gewicht; nach der Abdistillation der erhaltenen Tinktur finden sich in der Retorte zwei verschiedene Lagen; die untere ist eine braune Flüssigkeit und die darauf schwimmende ein grünes Del, welches bei der Abkühlung sich ganz mit Krystallen von Cantharidin anfüllt; dieses wird durch Filtriren geschieden, zwischen Löschpapier ausgepreßt und durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol, auch durch Behandlung der geistigen Lösung mit thierischer Kohle, gereinigt. Das Cantharidin bildet kleine, glimmerartige Krystallschuppen oder Blätter, ist im reinen Zustand vollkommen weiß, schmilzt bei 210° zu einer gelblichen öartigen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersezt als weißer Rauch, welcher sich zu kleinen Nadeln verdichtet und für Augen, Nasen und das Athmen sehr gefährlich ist, verursacht in der geringsten Menge auf der Haut eine Blase, ist völlig neutral und löst sich nur dann in Wasser, wenn es noch mit dem gelben Stoff verunreinigt ist. Es ist in kaltem Alkohol fast gar nicht, in kochendem aber, in Aether, flüchtigen und fetten Oelen leicht löslich; aus der warm gesättigten Lösung in Alkohol oder Oelen krystallisirt es beim Erkalten. Von Schwefelsäure wird es unzersezt gelöst und daraus durch Wasser wieder abgeschieden, wobei es oft in Nadeln krystallisirt; auch ist es in Salzsäure und Salpetersäure löslich und die warm gesättigten Lösungen setzen es beim Erkalten nadelförmig ab; in Ammoniak ist es gar nicht, in Kalilauge aber leicht löslich und wird daraus durch Essigsäure in Krystallnadeln abgeschieden. Henry und Plisson wollten das Cantharidin stickstoffhaltig und nach der Formel $C_{14}H_5NO_2$ zusammengesetzt gefunden haben, nach Regnault ist es jedoch stickstofffrei und nach der Formel $C_5H_3O_2$ zusammengesetzt.

Das Cantharidin ist der wirkende Bestandtheil der verschiedenen aus den spanischen Fliegen dargestellten Heilmittel; 1 Gran auf 1 Unze Fett ist schon ein ganz wirksames blasenziehendes Mittel, und der fette Auszug der spanischen Fliegen wird jetzt schon nach verschiedenen Vorschriften

statt der spanischen Fliegen selbst zur Bereitung des Pflasters und der Salbe (s. Tabellen) benutzt.

Cystin oder Cysticoryd.

Dieser zuerst von Wollaston beobachtete Körper findet sich in einer Art von Harnsteinen, die gänzlich daraus bestehen; sie sind gelblich, auf der Oberfläche glatt, mit krystallinischem Ansehen und zeigen auf der Bruchfläche eine Verwachsung von kleinen, fettglänzenden Krystallen mit abgerundeten Kanten. Man erkennt sie an dem unten angegebenen Verhalten des Cystins vor dem Löthrohr, an ihrer Löslichkeit in Ammoniak und Salzsäure und an der Krystallform der beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung sich auscheidenden Verbindung. — Man erhält das Cystin rein, wenn man die daraus bestehenden Harnsteine in Kalilauge aufnimmt und die Lösung kochendheiß mit Essig übersättigt; beim langsamen Erkalten schießt das Cystin in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Blättern an. Oder man löst die Harnsteine in Ammoniak und überläßt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wo die Blätter dann dicker anschießen und als reguläre, sechsseitige, niedrige Prismen zu betrachten sind. Das Cystin ist neutral, schmilzt nicht in der Wärme und entzündet sich beim Erhitzen auf dem Platinblech, verbrennt mit blaugrüner Farbe und entwickelt dabei einen scharf sauren, in der Entfernung dem Cyan ähnlichen, überhaupt charakteristischen Geruch; bei der trockenen Destillation giebt es stinkendes Del, ammoniakalische Flüssigkeit und eine poröse aufgeschwollene Kohle. Das Cystin ist sehr wenig in Wasser, gar nicht in Alkohol löslich; von verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und Salzsäure wird es aufgelöst und beim Verdunsten der gesättigten Lösungen in gelinder Wärme schießen salzartige Verbindungen in divergirenden, nabelförmigen, sauer schmeckenden Krystallen an; diese Verbindungen haben aber wenig Beständigkeit und die salzsaure Lösung giebt beim Verdunsten bei $+100^{\circ}$ geschwärztes Cystin; durch überschüssige Salpetersäure wird es im Kochen zerlegt und beim Verdunsten hinterbleibt eine dunkelbraune Masse. Mit Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure verbindet es sich nicht. Das Cystin löst sich in ägendem, neutralem und saurem kohlensaurem Kali oder Natron, auch in ägendem, aber nicht in kohlensaurem Ammoniak; beim Verdunsten der Lösung krystallisiert die Verbindung mit Kali oder Natron in Körnern, die Ammoniakverbindung wird aber dabei zerlegt. Aus den sauren Auflösungen wird das Cystin am besten durch kohlensaures Ammoniak, aus den alkalischen aber durch Essigsäure niedergeschlagen, Prout hat zuerst das Cystin elementarisch zerlegt und stickstoffhaltig gefunden, Baudrimont wies später Schwefel darin nach und Thaulow fand es der Formel $C_6 H_{12} NO_4 S_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Harnstoff, s. d. Vb. S. 599 bis 602.

Xanthin, Xanthicoryd, harnige Säure.

Dieser Stoff macht eine sehr selten vorkommende Art von Harnsteinen aus; er wurde zuerst von Marcet in einem 8 Gran schweren Harnstein beobachtet, dann von Stromeyer in einem größeren aufgefunden und von Wöhler und Liebig näher untersucht. In der neuesten Zeit ist das Xanthin von Unger auch im Guano aufgefunden worden. — Der von Stromeyer untersuchte Harnstein, den auch Wöhler und Liebig bei ihren späteren Untersuchungen benutzten, ist auf der Oberfläche theils hellbraun, glatt und glänzend, theils erdig, matt und weißlich, auf der Bruchfläche braun, ohne krystallinisches oder faseriges Ansehen, wird durch

Reiben wachsglänzend, besteht aus concentrischen, leicht ablösbaren Schuppen, schmilzt nicht beim Erhitzen und wird bei der trocknen Destillation unter Entwicklung des Geruches von Blausäure und verbranntem Horn, mit Bildung von kohlensaurem Ammoniak, aber nicht von Harnstoff oder cyansaurem Ammoniak, zersetzt; es löst sich in Salpetersäure ohne Gasentwicklung, und die Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen gelben Rückstand, welcher weder durch stärkere Erhitzung noch durch Ammoniakdämpfe roth wird. Es löst sich im zerriebenen Zustand in Kalilauge auf; die braungelbe Lösung läßt beim Einleiten von Kohlenäuregas das Kanthin als ein weißes, kalifreies Pulver fallen, welches nach dem Waschen mit Wasser beim Trocknen zu bläugelben, harten, durch Reiben Wachsglanz annehmenden Stücken zusammenbackt. Das Kanthin ist geruch- und geschmacklos und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, wird in höherer Temperatur ohne Schmelzung zersetzt und verbrennt ohne Rückstand. Die Lösung in Salpetersäure wird beim Uebersättigen mit Kali rothgelb, giebt mit Salmiak einen gelben Niederschlag und der bei ihrem Verdunsten hinterbleibende, aus Zersetzungsprodukten bestehende Körper ist in Wasser mit hellgelber Farbe löslich. Die Lösung in Kalilauge entwickelt beim Vermischen mit Chloratronalauge etwas Stickgas, und wird blau, braun, gelb und zuletzt farblos. Es löst sich in Schwefelsäure und wird daraus nicht durch Wasser gefällt. Es bildet mit Kali und Ammoniak in Wasser lösliche Verbindungen, die aber schon durch Kohlenäure zersetzt werden. Es ist nach Liebig und Wöhler der Formel $C_5 H_2 N_2 O_2$ entsprechend zusammengesetzt, enthält also 1 Aequiv. Sauerstoff weniger als die Harnsäure, und ist deshalb harnige Säure benannt worden. — Nach Unger erhält man das Kanthin aus dem Guano auf die Weise, daß man ihn mit Salzsäure auszieht, die Lösung mit reinem Alkali fällt, den Niederschlag mit Kalilauge behandelt und die alkalische Lösung entweder mit Kohlenäuregas zersetzt oder mit Salmiak vermischt eindampft, wo sich das Kanthin in dem Maß ausscheidet, als Ammoniak verdunstet. Dieses Kanthin soll mit Salzsäure und mit anderen Säuren in Wasser lösliche, krystallisirbare Verbindungen bilden, während Wöhler und Liebig anführen, daß das Kanthin sich nicht in Salzsäure und Dralsäure löse.

Thierische Fette.

Diese gehören größtentheils zur Klasse der Pflanzenfette, d. h. sie sind Gemenge von Stearin, Margarin und Elain, welche letztere Stoffe wieder salzartige Verbindungen von Glyceryloryd mit Stearinsäure, Margarinsäure und Elainsäure sind. Einige andere sind wiederum Verbindungen von Glyceryloryd mit eigenthümlichen thierischen Fett Säuren (s. oben), noch andere sind aber bis jetzt noch als ganz eigenthümliche Fettarten zu betrachten, wie das S. 729 bis 730 beschriebene Cetin, Cholesterolin, Ambräin und Castorin.

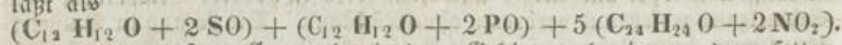
Die S. 732 erwähnten, von Couerbe beschriebenen vier Fettarten des Gehirns sind folgende. Cerebrin, weiß, in gelinder Wärme getrocknet zerreiblich, nicht verseifbar, wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, nicht in Aether löslich; nach der von Berzelius berechneten Analyse ist es der Formel $C_{180} H_{180} N_4 O_{26} P_3 S_2$ entsprechend zusammengesetzt und ließe sich als $2 (C_{20} H_{20} + SO_2) + 3 (C_{20} H_{20} + PO_2) + 4 (C_{20} H_{20} + NO_4)$ betrachten.

Cephalot ist braun, in der Wärme weich, ausgetrocknet elastisch wie Caoutchouc, unlöslich in Alkohol, löslich in 25 Theilen Aether, verseifbar und nach Berzelius' Berechnung der Formel $C_{180} H_{180} N_4 O_{35} P_3 S_2$

entsprechend zusammengesetzt, und läßt sich hiernach betrachten entweder als $2(C_{20}H_{20} + SO_3) + 3(C_{20}H_{20} + PO_3) + 4(C_{20}H_{20} + NO_5)$ oder als $2(C_{20}H_{20}O + SO_2) + 3(C_{20}H_{20}O + PO_2) + 4(C_{20}H_{20}O + NO_4)$.

Cleencephol ist eine blattartige Flüssigkeit, die an der Luft leicht zerfällt und braun wird, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, ätherischen und fetten Oelen, nicht verseifbar und wie das Cephalot zusammengesetzt.

Stearoconot ist schmutzig braun, unschmelzbar, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in ätherischen und flüchtigen Oelen, wird durch Salpetersäure in eine krystallinische, in Alkohol lösliche Substanz verwandelt und ist nach Berzelius' Berechnung der Formel $C_{143}H_{144}N_{10}O_{31}P_2S_2$ entsprechend zusammengesetzt, wonach es sich betrachten läßt als



Außerdem fand Couerbe in dem Gehirn noch einen andern fetten, aber nicht mit dem Cholesterolin in Beziehung stehenden Körper, welcher wahrscheinlich derselbe ist, den auch Thomson (S. 733) beobachtete. Pepsin.

Mit diesem Namen bezeichnete Swan diejenige thierische Substanz, die in ihrer sauren Auflösung die Verdauung bedingt; er erhielt sie durch 24stündige Digestion des dritten und vierten Magens eines Ochsen mit salzsäurehaltigem Wasser; der Auszug, die sog. Verdauungsflüssigkeit, hat die Eigenschaft, nicht allein zerriebenes, geronnenes Eiweiß, welches im bloßen verdünnten Raume unlöslich war, nach mehrstündiger Digestion bei $+30^\circ$, sondern auch, wiewohl etwas langsamer, rohes, gefochtes oder gebratenes Muskelfleisch und mehrere fast unlösliche vegetabilische Speisen aufzulösen. Durch Neutralisation der Flüssigkeit wird die auflösende Kraft des Pepsins nur aufgehoben, nicht zerstört, denn bei der Ansäuerung erhält es die angegebene Eigenschaft wieder. Vogel hat das Pepsin zuerst rein dargestellt und untersucht; er erhielt es auf die Weise, daß er die von der Drüsenhaut befreiten serösen Theile eines Schweinemagens in zerschnittenem Zustand so oft 24 Stunden lang mit kaltem Wasser macerirte, bis sich ein fauler Geruch einstellte, den Auszug mit essigsaurem Blei vermischte, den sich dabei bildenden, eine große Menge Eiweißstoff enthaltenden Niederschlag mit Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zerlegte, das Filtrat (eine essigsäurehaltige Lösung des Pepsins,) in gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke verdunstete und dann den Rückstand mit absolutem Alkohol vermischte, wo sich nach einiger Zeit das Pepsin als ein weißer voluminöser Niederschlag abschied. Es stellt getrocknet eine gelbe zähe Masse von eigenthümlichem Geruch dar und reagirt durch einen geringen Rückhalt von Essigsäure sauer; durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbad entweicht die Säure und das Pepsin bleibt als ein weißes Pulver zurück, dessen Lösung im Wasser vollkommen neutral ist; es hat einen eigenthümlichen thierischen Geruch und einen widerlichen Geschmack, ist luftbeständig und besteht nach Vogel aus 57,9 Th. Kohlenstoff, 5,7 Th. Wasserstoff, 21,1 Th. Stickstoff und 15,3 Th. Sauerstoff, wonach es sich hinreichend vom Eiweißstoff unterscheidet. Das Pepsin verliert in erhöhter Temperatur an seiner Eigenschaft, die Verdauung zu begünstigen und ist in verdünnter Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure löslich. Bei seiner die Verdauung befördernden Kraft scheint es nur durch den Contact zu wirken, indem es nach einem Versuch von Vogel bei der Auflösung von Rindfleisch nur

0,01% verloren hatte. Das Pepsin ist als ein die Verdauung beförderndes Mittel vorgeschlagen und bereits mit Erfolg angewendet worden.

Speichelstoff wird derjenige Bestandtheil des durch eigene Drüsen in die Mundhöhle gebrachten Speichels genannt, welcher nach dem Eintrocknen desselben (wo ungefähr 1% bleibt) bei der Behandlung mit Alkohol zurückbleibt, und durch Lösen des Rückstandes im Wasser, Filtriren und Verdampfen isolirt wird. Er ist farblos und löst sich leicht in Wasser zu einer schleimigen klaren Flüssigkeit, die beim Kochen nicht getrübt und durch Galläpfelinfusion, Quecksilberchlorid, Bleiessig und Mineralsäuren nicht gefällt wird; Alkohol schlägt den aufgelösten Speichelstoff nieder. In Verührung mit kaltem Wasser wird der Speichelstoff zuerst weiß, undurchsichtig und schleimig, und hinterläßt nach der Auflösung einen undurchsichtigen weißen Schleim, der in Wasser ganz unlöslich und durch Essigsäure und Mineralsäuren zum Gerinnen gebracht wird. Der Speichel giebt nach Treviranus mit Eisenorydsalzen eine tief dunkelrothe Flüssigkeit und scheint ein Schwefelcyanmetall zu enthalten.

Sechste Abtheilung.

Von den wichtigsten Zeretzungsprodukten organischer Körper.

Alcohol.

Alcohol vini, Spiritus vini, Alkohol, Weingeist, Aethylorydhydrat. Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov. austriac., saxon. et badens., Disp. hamburg.

Bildung, Geschichte und Allgemeines. Der Weingeist bildet sich bei der eigenthümlichen Zeretzung der Zuckarten durch die Gährung, bei langer Verührung von Aether und Wasser und augenblicklich, wenn diese im Momente ihres Freiwerdens mit einander in Verührung kommen, wie beim Erhitzen der sauren Aethyloryde mit Wasser, bei der Zeretzung der neutralen Aethylorydsalze und der Verbindungen des Aethyls mit den Salzeugern durch die Alkalihydrate und bei der Destillation der Aethyloryddoppelsalze mit Kalk in niederer Temperatur. Reichenbach will ihn auch in dem Holz saftreicher Gewächse aufgefunden haben. — Der Weingeist ist der brennbare, belebend und berauschend wirkende Bestandtheil aller gegohrenen Flüssigkeiten und namentlich des Weins, woher sein Name rührt. In den gegohrenen Flüssigkeiten ist er mit mehr oder minder großen Mengen Wasser vermischt und enthält verschiedene feste und flüssige Körper gelöst. Die Abscheidung des Weingeistes aus dem Wein durch Destillation, welche Operation früher das Weinbrennen und das Produkt gebrannter Wein, später in Branntwein umgeändert, benannt wurde, scheint schon im 11ten Jahrhundert den Arabern bekannt gewesen zu sein, wenn sie auch nicht selbst von denselben eingeführt worden ist. Die erste Erwähnung von der Destillation des Weines machte Albucasis, ein arabischer zu Cordova im Jahr 1122 verstorbenen Arzt, und die arabischen Aerzte seiner Zeit benutzten das

Destillat wegen seiner erregenden Kraft als Heilmittel. Eine gleiche Anwendung fand der Weingeist in Europa, als er hier durch die Schriften der Araber bekannt wurde, und Thaddäus, ein florentiner Arzt, und Professor in Bologna, rühmte seine Kräfte sehr und verwendete ihn zur Bereitung geistiger Heilmittel, so daß er später in den Apotheken eingeführt wurde. Raymond Lull rühmte die Kräfte des Weindestillates noch mehr, nannte ihn Quintessenz oder Mercurius vegetabilis aqua vitae ardens, und sagte von ihm, daß er der letzte Trost des menschlichen Körpers sei (leider in unseren Zeiten in anderer Beziehung sehr wahr!). Er wußte schon den Weingeist nicht allein durch wiederholte Rectificationen, sondern auch durch Behandlung mit Pottasche zu concentriren, und bediente sich zuerst zur Bezeichnung des stärksten auf diese Weise zu bereitenden Weingeistes des Wortes Alkohol, aus dem Arabischen stammend und das Feinste bedeutend, eine Bezeichnung, die sich nicht allein für den Weingeist bis auf unsere Zeit erhalten hat, sondern auch für viele andere Heilmittel, welche durch gehörige Behandlung zum Gebrauch vorbereitet oder verfeinert werden, in Anwendung kam. Lull kannte bereits die Eigenschaft des Weingeistes, beim Abbrennen über Leinwand oder andere brennbare Körper dieselben anzuzünden, und wendete ihn zur Ausziehung gewürzhafter oder stark riechender Pflanzenstoffe an. Im Anfang des 14ten Jahrhunderts wurde die Bereitung des Weingeistes nur von einzelnen Chemikern als Geheimniß betrieben, doch schon in der Mitte desselben Jahrhunderts scheint er allgemeiner bereitet und benutzt worden zu sein, indem er schon in einer Sammlung Frankfurter Gesetze vom Jahr 1360 aufgeführt wird, und der Brantwein nach Tassoni von den Modenesern im Großen aus Wein bereitet und nach den nördlichen Ländern verführt wurde; von den Modenesern lernten die Venetianer die Bereitung und den Handel desselben. Die Gewinnung des Weingeistes aus anderen Substanzen kannte man auch bald; bereits 1493 wurde die Weinhefe und später auch die Bierhefe hierzu benutzt; Basilius Valentinus wußte ihn aus Bier und anderen gegohrenen Getreideauszügen zu bereiten, und den Brantwein nicht allein durch Destillation, sondern auch durch Behandlung mit geglühtem Weinstein Salz zu verstärken; Libav kannte 1595 die Kunst, ihn durch Gährung und Destillation von Buchnüssen, Wacholder- und anderen Beeren und zur selbigen Zeit wußte man ihn auch aus Kirschen, Ephen und anderen Beeren zu bereiten; Glauber führt schon 1648 an, daß der Brantwein aus Malz, Hefen, allen Obstarten und Beerenfrüchten gewonnen werden könne, und im 18ten Jahrhundert fing man an, sich zur Bereitung desselben der Kartoffeln, nachdem deren Stärkmehl durch den Maischprozeß in Traubenzucker verwandelt worden und die Masse ausgegohren ist, zu bedienen.

Die Reinigung des Weingeistes, d. h. das Verfahren, denselben möglichst von Wasser zu befreien, bestand bis ins Jahr 1796 darin, ihn nach der ursprünglich Lull'schen Methode zu wiederholten Malen mit scharf getrocknetem Weinstein Salz (Sal Tartari) zu schütteln oder darüber abzudestilliren; das Destillat, Spiritus vini tartarisatus s. alcalisatus genannt und als solcher noch von der Pharm. wirt. aufgenommen, wurde für den stärksten Weingeist gehalten. Lowig zeigte aber in diesem Jahr, daß der so concentrirte Weingeist, welcher ein spec. Gewicht von 0,815 haben konnte, noch 9% Wasser enthalte, und von diesem durch Rectification über geglühete Pottasche befreit und auf das spec. Gewicht von 0,791 gebracht werden könne. Im Jahr 1797 machte Richter zuerst von dem

geschmolzenen salzsauren Kalk behufs der Entwässerung des Weingeistes Anwendung. Früher oder später waren noch andere Substanzen hierzu vorgeschlagen worden, wie schon von Borchave das scharf getrocknete Kochsalz angewendet wurde; aber nach Dubuc sind die salzigen Mittel zur Entwässerung des Weingeistes nicht praktisch, indem ein Theil desselben verändert und als flüchtiger Körper mit übergeführt wird; Trommsdorff konnte zwar diese Angaben nicht bestätigen, doch will Hensmann bei Anwendung der salzigen Substanzen und selbst bei der von salzsaurem oder reinem Kalk, der ebenfalls als Entwässerungsmittel vorgeschlagen worden, immer eine theilweise Zerlegung des Weingeistes beobachtet haben. Eine durch die Capillarität bedingte Entwässerung des Weingeistes wurde zuerst von Sömmerring beobachtet und diese Beobachtung sogleich praktisch ausgeführt; dieser Naturforscher fand nämlich, daß der Weingeist, welcher zur Aufbewahrung seiner anatomischen Präparate diente, in den Gefäßen, welche mit thierischer Blase verbunden waren, stärker, in denen aber, welche mit Caoutchouc verschlossen waren, schwächer wurde; durch weitere Versuche überzeugte er sich, daß die thierische Blase, deren natürliche Function das Filtriren wässeriger Flüssigkeiten ist, das Wasser mit größerer Kraft als den Weingeist, das Caoutchouc aber mit größerer Kraft den Weingeist als das Wasser aufsaugt. Um diese Capillarität der thierischen Blase gegen Wasser zu erhöhen, muß diese von allem Fett befreit und mit einer Hausenblasenlösung überzogen sein, zu welchem Zweck in die Oeffnung der vom Fett gereinigten Kalbs- oder Rindsblase eine passende, kurzhalbige gläserne Röhre, welche an beiden Seiten offen ist (z. B. ein abgesprengtes Pyrodelocglas) durch Umschnürung befestigt und in die Mündung mittels eines durchlöcheren Korkes ein Hahn angebracht, dann die Blase aufgeblasen, der Hahn verschlossen und jene mehrere Male mit der Hausenblasenlösung überzogen wird. Nach dem Trocknen entfernt man den Hahn, füllt die Blase mit dem zu entwässernden Weingeist an, der aber zu diesem Zweck durch mehrmalige Rectificationen gehörig concentrirt sein muß, und hängt sie nun an einem mäßig warmen und trocknen Ort, z. B. im Winter in der Nähe eines geheizten Ofens, wo die Temperatur zwischen 25 und 32° C. ist, auf. Die Verdunstung des Wassers durch die thierische Blase geht hier rasch von statten, ist aber um so langsamer, je concentrirter der Weingeist wird. Ist alles Wasser entfernt, so verdunstet aber auch der Weingeist, weshalb es gut ist, an der äußeren Seite der Blase Striche zu machen, um aus der stattgefundenen Verminderung die Entfernung des Wassers beobachten zu können, dessen Menge natürlich je nach der Stärke des Weingeistes verschieden ist. Die Entfernung des Wassers kann auch noch dadurch erkannt werden, daß sich die Blase, welche während des ganzen Verdunstungsprocesses des Wassers und besonders im Anfang desselben kälter ist als die umgebende Luft, nicht mehr kühl anfühlt. Der so entwässerte Weingeist hat durch die thierische Blase eine etwas gelbliche Farbe angenommen, wovon er durch Rectification befreit werden muß. Geiger, Planava, Gruner, Dulk, Uterhank, Meurer und Bley fanden aber, daß die Entwässerung des Weingeistes auf diese Weise nicht vollständig sei, und er immer noch 3 bis 5% Wasser zurückhalte; Zahn will sogar gefunden haben, daß Weingeist, welcher 6 Wochen lang in einer ungeheizten Stube im Sommer aufgehängt war, schwächer geworden sei. Wahrscheinlich war diese Erscheinung dadurch bedingt, daß die umgebende Luft mit Feuchtigkeit geschwängert war, in welchem Falle der Weingeist durch

die Blase hindurch das Wasser anzieht. Es mag daher nach J. W. Döbereiner's Vorschlag zweckmäßig sein, die mit Weingeist angefüllten Blasen in einem Fasse aufzuhängen, dessen Boden mit gebranntem Kalk bedeckt ist; dieser entzieht der Luft alle Feuchtigkeit, welche durch die Verdunstung aus dem Weingeist erfolgt und immer wieder von dem Kalk angezogen wird, bis dieser zerfallen und in ein Hydrat verwandelt worden ist.

Die Reinigung des Weingeistes von riechenden Stoffen ist ebenfalls erst Lowiz vollständig gelungen, obgleich schon Glauber fand, daß der Geruch von einem ätherischen Del herrühre, was Körte im Jahr 1811 bestätigte, und diesen Stoff Fuselöl, von der Bezeichnung Fusel für schlechtere Branntweinsorten, benannte; dieses ist in den verschiedenen Branntweinarten verschieden, worüber unten ein Mehreres. — Lowiz wandte zuerst das Kohlenpulver zur Entfernung des Geruches des Branntweins an; die Reinigungsmethode ist bis auf unsere Tage wesentlich die Lowiz'sche geblieben und andere Vorschläge, wie z. B. der J. W. Döbereiner's im Jahr 1806, Chlorkalk zur Reinigung des Branntweins oder Weingeistes anzuwenden, konnten dieselbe nicht verdrängen, indem sie theils nicht praktisch waren, theils, wie bei Anwendung des Chlorkalks, andere Zersetzungsprodukte in den Weingeist übergeführt werden.

Die specifischen Gewichte des Weingeistes in seinen verschiedenen Verdünnungen mit Wasser wurden von Lowiz, Bladgen und Gilbin, Richter, Tralles, Meißner u. A. bestimmt. Von den darüber ausgearbeiteten Tabellen geben wir hier die gebräuchlichsten.

Tabelle nach Tralles bei + 15,56° C. und Wasser von + 4° C. = 10,000.

Eine Mischung		Eine Mischung		Eine Mischung	
enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =	enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =	enthaltend auf 100 Maas an Alkohol.	hat ein specifisches Gewicht =
1	9,996	35	9,583	68	8,941
2	9,961	36	9,570	69	8,917
3	9,947	37	9,556	70	8,892
4	9,933	38	9,541	71	8,867
5	9,919	39	9,526	72	8,842
6	9,906	40	9,510	73	8,817
7	9,893	41	9,494	74	8,791
8	9,881	42	9,478	75	8,765
9	9,869	43	9,461	76	8,739
10	9,857	44	9,444	77	8,712
11	9,845	45	9,427	78	8,685
12	9,834	46	9,409	79	8,658
13	9,823	47	9,391	80	8,631
14	9,812	48	9,373	81	8,603
15	9,802	49	9,354	82	8,575
16	9,791	50	9,335	83	8,547
17	9,781	51	9,315	84	8,518
18	9,771	52	9,295	85	8,488

Eine Mischung		Eine Mischung		Eine Mischung	
enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =	enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =	enthaltend auf 100 Maas an Alkohol	hat ein specifisches Gewicht =
19	9,761	53	9,275	86	8,458
20	9,751	54	9,254	87	8,428
21	9,741	55	9,234	88	8,397
22	9,731	56	9,213	89	8,365
23	9,720	57	9,192	90	8,332
24	9,710	58	9,170	91	8,299
25	9,700	59	9,148	92	8,265
26	9,689	60	9,126	93	8,230
27	9,679	61	9,104	94	8,194
28	9,668	62	9,082	95	8,157
29	9,657	63	9,059	96	8,118
30	9,646	64	9,036	97	8,077
31	9,634	65	9,013	98	8,034
32	9,622	66	8,989	99	7,988
33	9,609	67	8,965	100	7,939
34	9,596				

Tabelle nach Meißner, die Mischungen nach Procenten des Gewichtes.

Gewichtstheile		Specifisches Gewicht bei 17,5° C.	Gewichtstheile		Specifisches Gewicht bei + 17,5° C.
Alkohols	Wassers		Alkohols	Wassers	
1,00	—	0,7932	0,49	0,51	0,9196
0,99	0,01	0,7960	0,48	0,52	0,9219
0,98	0,02	0,7988	0,47	0,53	0,9242
0,97	0,03	0,8016	0,46	0,54	0,9264
0,96	0,04	0,8045	0,45	0,55	0,9286
0,95	0,05	0,8074	0,44	0,56	0,9308
0,94	0,06	0,8104	0,43	0,57	0,9329
0,93	0,07	0,8135	0,42	0,58	0,9350
0,92	0,08	0,8166	0,41	0,59	0,9371
0,91	0,09	0,8196	0,40	0,60	0,9391
0,90	0,10	0,8225	0,39	0,61	0,9410
0,89	0,11	0,8252	0,38	0,62	0,9429
0,88	0,12	0,8279	0,37	0,63	0,9448
0,87	0,13	0,8304	0,36	0,64	0,9467
0,86	0,14	0,8329	0,35	0,65	0,9486
0,85	0,15	0,8353	0,34	0,66	0,9505
0,84	0,16	0,8376	0,33	0,67	0,9524
0,83	0,17	0,8399	0,32	0,68	0,9543
0,82	0,18	0,8422	0,31	0,69	0,9561
0,81	0,19	0,8446	0,30	0,70	0,9578
0,80	0,20	0,8470	0,29	0,71	0,9594
0,79	0,21	0,8494	0,28	0,72	0,9608

Gewichtstheile		Specifisches Gewicht bei 17,5° C.	Gewichtstheile		Specifisches Gewicht bei + 17,5° C.
Alkohols	Wassers		Alkohols	Wassers	
0,78	0,22	0,8519	0,27	0,73	0,9621
0,77	0,23	0,8543	0,26	0,74	0,9634
0,76	0,24	0,8567	0,25	0,75	0,9647
0,75	0,25	0,8590	0,24	0,76	0,9660
0,74	0,26	0,8613	0,23	0,77	0,9673
0,73	0,27	0,8635	0,22	0,78	0,9686
0,72	0,28	0,8657	0,21	0,79	0,9699
0,71	0,29	0,8680	0,20	0,80	0,9712
0,70	0,30	0,8704	0,19	0,81	0,9725
0,69	0,31	0,8729	0,18	0,82	0,9738
0,68	0,32	0,8755	0,17	0,83	0,9751
0,67	0,33	0,8781	0,16	0,84	0,9763
0,66	0,34	0,8806	0,15	0,85	0,9775
0,65	0,35	0,8831	0,14	0,86	0,9786
0,64	0,36	0,8855	0,13	0,87	0,9796
0,63	0,37	0,8879	0,12	0,88	0,9806
0,62	0,38	0,8902	0,11	0,89	0,9817
0,61	0,39	0,8925	0,10	0,90	0,9830
0,60	0,40	0,8948	0,09	0,91	0,9844
0,59	0,41	0,8971	0,08	0,92	0,9860
0,58	0,42	0,8994	0,07	0,93	0,9878
0,57	0,43	0,9016	0,06	0,94	0,9897
0,56	0,44	0,9038	0,05	0,95	0,9914
0,55	0,45	0,9060	0,04	0,96	0,9931
0,54	0,46	0,9082	0,03	0,97	0,9948
0,53	0,47	0,9104	0,02	0,98	0,9965
0,52	0,48	0,9127	0,01	0,99	0,9982
0,51	0,49	0,9150	—	1,00	1,0000
0,50	0,50	0,9173			

Tabelle nach Meißner, die Mischungen nach Procenten des Volumens.

Volumenthteile		Specifisches Gewicht bei 17,5° C.	Volumenthteile		Specifisches Gewicht bei + 17,5° C.
Alkohols	Wassers		Alkohols	Wassers	
1,00	—	0,7932	0,49	0,51	0,9196
0,99	0,01	0,7969	0,48	0,52	0,9219
0,98	0,02	0,8006	0,47	0,53	0,9242
0,97	0,03	0,8016	0,46	0,54	0,9264
0,96	0,04	0,8045	0,45	0,55	0,9286
0,95	0,05	0,8074	0,44	0,56	0,9308
0,94	0,06	0,8104	0,43	0,57	0,9328
0,93	0,07	0,8135	0,42	0,58	0,9350
0,92	0,08	0,8166	0,41	0,59	0,9371
0,91	0,09	0,8196	0,40	0,60	0,9391
0,90	0,10	0,8225	0,39	0,61	0,9410
0,89	0,11	0,8252	0,38	0,62	0,9429

Volumentheile		Specifisches Gewicht bei 17,5° C.	Volumentheile		Specifisches Gewicht bei + 17,5° C.
Alkohols	Wassers		Alkohols	Wassers	
0,88	0,12	0,8279	0,37	0,63	0,9448
0,87	0,13	0,8304	0,36	0,64	0,9467
0,86	0,14	0,8329	0,35	0,65	0,9486
0,85	0,15	0,8353	0,34	0,66	0,9505
0,84	0,16	0,8376	0,33	0,67	0,9525
0,83	0,17	0,8399	0,32	0,68	0,9543
0,82	0,18	0,8422	0,31	0,79	0,9561
0,81	0,19	0,8446	0,30	0,70	0,9578
0,80	0,20	0,8470	0,29	0,71	0,9594
0,79	0,21	0,8494	0,28	0,72	0,9608
0,78	0,22	0,8519	0,27	0,73	0,9621
0,77	0,23	0,8543	0,26	0,74	0,9634
0,76	0,24	0,8567	0,25	0,75	0,9647
0,75	0,25	0,8590	0,24	0,76	0,9660
0,74	0,26	0,8613	0,23	0,77	0,9673
0,73	0,27	0,8635	0,22	0,78	0,9686
0,72	0,28	0,8657	0,21	0,79	0,9699
0,71	0,29	0,8680	0,20	0,80	0,9712
0,70	0,30	0,8704	0,19	0,81	0,9725
0,69	0,31	0,8729	0,18	0,82	0,9738
0,68	0,32	0,8755	0,17	0,83	0,9751
0,67	0,33	0,8781	0,16	0,84	0,9763
0,66	0,34	0,8806	0,15	0,85	0,9775
0,65	0,35	0,8831	0,14	0,86	0,9786
0,64	0,36	0,8855	0,13	0,87	0,9796
0,63	0,37	0,8879	0,12	0,88	0,9806
0,62	0,38	0,8902	0,11	0,89	0,9817
0,61	0,39	0,8925	0,10	0,90	0,9830
0,60	0,40	0,8948	0,09	0,91	0,9844
0,59	0,41	0,8971	0,08	0,92	0,9860
0,58	0,42	0,8992	0,07	0,93	0,9878
0,57	0,43	0,9016	0,06	0,94	0,9896
0,56	0,44	0,9038	0,05	0,95	0,9914
0,55	0,45	0,9060	0,04	0,96	0,9931
0,54	0,46	0,9082	0,03	0,97	0,9948
0,53	0,47	0,9104	0,02	0,98	0,9965
0,52	0,48	0,9127	0,01	0,99	0,9982
0,51	0,49	0,9150		1,00	1,0000
0,50	0,50	0,9173			

Vergleichende Tabelle zwischen dem Beaumé'schen und Beck'schen
 Kräometer mit der Richter'schen Weingeistwage (nach den Gewichts-
 procenten der Meißner'schen Tabelle construirt) und dem
 specifischen Gewicht.

Kräometer		Weingeist- wage	Specifi- sches Ge- wicht	Kräometer		Weingeist- wage	Specifi- sches Ge- wicht
Beaumé	Beck			Beaumé	Beck		
46 ^o	44 ^o	100 ^o	0,793	23 ^o	—	53 ^o	0,910
45	43	99	0,796	—	16 ^o	52	0,912
44	—	98	0,799	22	15	50	0,917
43	42	97	0,802	21	14	47	0,924
42	41	96	0,804	—	13	45	0,928
41	40	94	0,811	20	—	44	0,931
—	39	93	0,813	—	12	42	0,935
40	—	92	0,816	19	11	40	0,939
—	38	91	0,819	—	10	37	0,945
39	37	90	0,822	18	—	36	0,947
—	36	89	0,825	—	9	35	0,948
38	—	88	0,828	17	8	32	0,954
—	35	87	0,830	—	7	29	0,959
37	34	86	0,833	16	—	28	0,961
36	33	84	0,837	15	6	24	0,966
—	32	83	0,840	—	5	20	0,971
35	—	82	0,842	14	—	18	0,973
—	31	81	0,844	—	4	15	0,977
34	—	80	0,847	13	—	13	0,979
—	30	79	0,849	—	3	11	0,982
33	—	78	0,852	12	—	9	0,985
—	29	77	0,854	—	2	7	0,987
32	—	76	0,856	11	—	5	0,991
—	28	75	0,859	—	1	3	0,994
31	—	74	0,861	10	0	0	1,000
—	27	73	0,863				
30	26	71	0,868				
29	25	69	0,872				
—	24	68	0,875				
28	23	66	0,880				
27	22	64	0,885				
—	21	62	0,890				
26	—	61	0,892				
—	20	60	0,895				
25	—	59	0,897				
—	19	58	0,899				
24	18	56	0,903				
—	17	54	0,908				

Vergleichende Tabelle der verschiedenen im Handel gebräuchlichen Gradmesser mit der englischen Procentwage bei + 16° C. (von einem Kaufmann ohne Angabe der Quellen erhalten. Fr. Obr.).

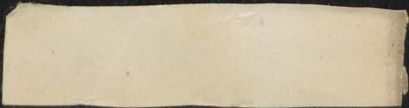
Gradwage	Gradwage	Sollanzahl	Gründliche Procentwage	Gründliche Procentwage	Gründliche Procentwage	Gründliche Procentwage	Gründliche Procentwage	Gründliche Procentwage	Gründliche Procentwage
50	25	14 ⁶ / ₈	10	85 ¹ / ₂	73 ¹ / ₂	23 ¹ / ₂	21	10	
45	23 ¹ / ₂	14 ¹ / ₈	9 ³ / ₄	83	69	22 ¹ / ₂	19 ¹ / ₂	9 ³ / ₄	
40	22	13 ⁷ / ₈	9 ² / ₄	80	65	21	18 ¹ / ₂	9 ² / ₄	
35	20 ¹ / ₂	13 ² / ₈	9 ¹ / ₄	77	62	20	17 ¹ / ₂	9 ¹ / ₄	
30	19	12 ⁶ / ₈	9	74	59	18 ¹ / ₂	16 ¹ / ₂	9	
25	17 ¹ / ₂	12 ¹ / ₈	8 ³ / ₄	71	56	17	15 ¹ / ₄	8 ³ / ₄	
20	16 ¹ / ₂	11 ⁵ / ₈	8 ² / ₄	68 ¹ / ₂	53	16	14 ¹ / ₄	8 ² / ₄	
15	15	11 ¹ / ₈	8 ¹ / ₄	66	50	14 ¹ / ₂	13 ¹ / ₄	8 ¹ / ₄	
10	14	10 ⁵ / ₈	8	63	47	13 ¹ / ₂	12 ¹ / ₄	8	
5	13	10 ³ / ₈	7 ³ / ₄	60	44	12 ¹ / ₂	11	7 ³ / ₄	
0	12	9 ⁶ / ₈	7 ² / ₄	57	42	11 ¹ / ₂	9 ³ / ₄	7 ² / ₄	
5	11	9 ³ / ₈	7 ¹ / ₄	55	39	10	8 ³ / ₈	7 ¹ / ₄	
10	10	8 ⁶ / ₈	7	52	36	9	7 ¹ / ₂	7	
15	9	8 ³ / ₈	6 ² / ₄	49	33	8	6 ¹ / ₄	6 ² / ₄	
20	8	7 ⁷ / ₈	6 ¹ / ₄	46	30	7	5 ¹ / ₄	6 ¹ / ₄	
25	7 ¹ / ₂	7 ³ / ₈	6	43 ¹ / ₂	28	6 ¹ / ₂	4	6	
30	7	6 ⁷ / ₈	5 ³ / ₄	40	25	6	2 ⁷ / ₈	5 ³ / ₄	
35	6 ¹ / ₄	6 ³ / ₈	5 ² / ₄	37	23	5	1 ⁵ / ₈	5 ² / ₄	
40	5 ¹ / ₄	6	5 ¹ / ₄	34	21	4 ¹ / ₂	3 ³ / ₈	5 ¹ / ₄	

Tafel der Menge des Wassers, welche erforderlich ist, um Weingeist in schwächern zu verwandeln (aus dem neuen Hamburger Codex medicamentarius 1845).

100 Volumina Weingeist nach der Richter'schen Weingeistwage v.	900	850	800	750	700	650	600	550	500
850	6,55								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,35	7,64					
65	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	84,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	46,09	34,46	22,90	11,41
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,93	73,08	58,31	43,59
30	206,22	188,37	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,45
25	266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,58	226,98	202,43	175,96	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,25	233,64
10	804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,19	450,19	399,85

sind zu vermischen mit dem Volumen der in den Columnen angegebenen Zahl an Wasser, um zu erhalten einen Weingeist von

Verbena concolor



Vergleichende Tabelle der verschiedenen im Handel gebräuchlichen Gradmesser mit der englischen Procentwage bei + 16° C. (von einem Kaufmann ohne Angabe der Quellen erhalten. Fr. Obr.),

Englische Procentwage	Holländische Grad	Spanische Grads	Österreichische Grad	Preussische Grad	Frankfurter Grad	Verliner Grad	Sächsischer Grad	Stuttgarter Grad	Österreichische Grad	Holländische Grad
50	25	14 ⁶ / ₈	33 ³ / ₄	76	85 ¹ / ₂	73 ¹ / ₂	23 ¹ / ₂	21	10	
45	23 ¹ / ₂	14 ¹ / ₈	32	73	83	69	22 ¹ / ₂	19 ¹ / ₂	9 ³ / ₄	
40	22	13 ⁷ / ₈	30 ³ / ₄	69	80	65	21	18 ¹ / ₂	9 ² / ₄	
35	20 ¹ / ₂	13 ² / ₈	29 ¹ / ₂	65	77	62	20	17 ¹ / ₂	9 ¹ / ₄	
30	19	12 ⁶ / ₈	28	62	74	59	18 ¹ / ₂	16 ¹ / ₂	9	
25	17 ¹ / ₂	12 ¹ / ₈	27	59	71	56	17	15 ¹ / ₄	8 ³ / ₄	
20	16 ¹ / ₂	11 ⁵ / ₈	26	55 ¹ / ₂	68 ¹ / ₂	53	16	14 ¹ / ₄	8 ² / ₄	
15	15	11 ¹ / ₈	25	52 ¹ / ₂	66	50	14 ¹ / ₂	13 ¹ / ₄	8 ¹ / ₄	
10	14	10 ⁵ / ₈	24	49	63	47	13 ¹ / ₂	12 ¹ / ₄	8	
5	13	10 ² / ₈	23	46	60	44	12 ¹ / ₂	11	7 ³ / ₄	
0	12	9 ⁶ / ₈	22	43 ¹ / ₂	57	42	11 ¹ / ₂	9 ³ / ₄	7 ² / ₄	
5	11	9 ³ / ₈	21	41	55	39	10	8 ³ / ₈	7 ¹ / ₄	
10	10	8 ⁶ / ₈	20	38	52	36	9	7 ¹ / ₂	7	
15	9	8 ³ / ₈	19	35 ¹ / ₂	49	33	8	6 ¹ / ₄	6 ² / ₄	
20	8	7 ⁷ / ₈	18	33	46	30	7	5 ¹ / ₄	6 ¹ / ₄	
25	7 ¹ / ₂	7 ³ / ₈	17 ¹ / ₂	31	43 ¹ / ₂	28	6 ¹ / ₂	4	6	
30	7	6 ⁷ / ₈	17	28	40	25	6	2 ⁷ / ₈	5 ³ / ₄	
35	6 ¹ / ₄	6 ³ / ₈	16 ¹ / ₂	25	37	23	5	1 ⁵ / ₈	5 ² / ₄	
40	5 ¹ / ₄	6	16	22 ¹ / ₂	34	21	4 ¹ / ₂	³ / ₈	5 ¹ / ₄	

Tafel der Menge des Wassers, welche erforderlich ist, um Weingeist in schwächern zu verwandeln (aus dem neuen Hamburger Codex medicamentarius 1845).

100 Volumina Weingeist nach der Richter'schen Weingeistwage v.	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°
83°	6,55								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,35	7,64					
65	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	84,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	46,09	34,46	22,90	11,41
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,93	73,08	58,31	43,59
30	206,22	188,37	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,45
25	266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,58	226,98	202,43	175,96	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,25	233,64
10	804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,19	450,19	399,85

sind zu vermischen mit dem Volumen der in den Columnen angegebenen Zahl an Wasser, um zu erhalten einen Weingeist von

Die schon längst bekannte Erfahrung, daß weingeisthaltiges Wasser bei niederen Graden siedet, als reines Wasser, wurde zuerst von Gröning benützt, um das Thermometer als Alkoholometer zu benutzen. Bei der Destillation eines sehr wasserhaltigen Weingeistes ist nämlich der übergehende Theil stets reicher an Weingeist, als der zurückbleibende, und die Temperatur, bei welcher das Gemische siedet, erhält sich eine Zeitlang unverändert, bis ein großer Theil der im Destillirgefäß befindlichen Flüssigkeit verdunstet ist, wo dann die Temperatur allmählig, anfangs in längeren, später in kürzeren Pausen, bis zum Siedpunkt des Wassers steigt. Befestigt man bei der Destillation des Weingeistes in die Tubulatur des Helms ein Thermometer auf die Weise, daß die Kugel desselben von den aufsteigenden Dämpfen umgeben wird, so läßt sich aus der Temperatur, welche das Thermometer anzeigt, nicht allein der Weingeistgehalt des aufsteigenden und sich verdichtenden Dampfes, des Destillates, sondern auch der der siedenden Flüssigkeit in Volumenverhältnissen nach nachstehender Tabelle bestimmen, die Gröning nach vielen Versuchen aufgestellt hat.

Temperatur nach Reaumur	Weingeistgehalt d. kochenden Flüssigkeit bei + 12,50 R.	Weingeistgehalt des Destillates bei + 12,50 R.
+ 61,75	92 ^o	93 ^o
62	90	92
62,25	85	91,5
62,50	80	90,5
63	75	90
63,50	70	89
64	65	87
65	50	85
66	40	82
67	35	80
68	30	78
69	25	76
70	20	71
71	18	68
72	15	66
73	12	61
74	10	55
75	7	50
76	5	42
77	3	36
78	2	28
79	1	13
80	0	0

Die Zusammensetzung des Alkohols wurde zuerst von Lavoisier, das quantitative Verhältniß seiner Bestandtheile aber erst von Saussure und noch genauer von Dumas und Boullay ermittelt. Mit der Erforschung seiner Eigenschaften und Zersetzungen haben sich die bedeutendsten Chemiker seit dem Anfang dieses Jahrhunderts beschäftigt, und es ist wohl kein Körper, der zu so vielen wichtigen Entdeckungen und Erfahrungen geführt hat, wie der Weingeist.

Für den pharmaceutischen Gebrauch wird der Weingeist aus den wohlfeilsten Sorten von Branntwein, dessen Bereitung nie in den Apotheken vorgenommen wird und deshalb hier nicht zu erörtern ist, nach vorhergehender Reinigung desselben von riechenden Stoffen, durch ein- oder mehrmalige Rectificationen für sich oder in Verbindung mit Wasseranziehenden Substanzen gewonnen. In der neueren Zeit, wo die Branntweinbrennerei im hohen Grad vervollkommenet worden ist, und bei der Destillation des gegohrenen Branntweingutes sogleich ein weit stärkerer und mehr oder minder fuselfreier Weingeist gewonnen wird, kommt solcher Weingeist unter der Bezeichnung Spiritus oder Sprit in den Handel, welcher in den Apotheken sogleich oder nach vorhergegangener Reinigung von riechenden Stoffen verwendet werden kann. Die Pharmacopöen verlangen von dem wasserhaltigen Weingeist drei Arten zu bereiten, nämlich als:

Spiritus vini alcoholisatus, alkoholisirter Weingeist, die Pharm. boruss. und slesv.-hols. einen Weingeist von 0,81 bis 0,82, die Pharm. badens. und austr. und der Codex medicam. hamburg. von 0,83 spec. Gewicht.

Spiritus vini rectificatissimus (Alkohol der Pharm. bavar.), höchst rectificirter Weingeist, die Pharm. bavar. einen Weingeist von 0,84, die Pharm. Hass. und austriac. von 0,85, die Pharm. boruss., slesv.-hols. und badens. von 0,835 bis 0,845, die Pharm. hannov. und der Codex medicam. hamb. von 0,84 und die Pharm. saxon. von 0,845 spec. Gewicht.

Spiritus vini rectificatus (Alcohol dilutum der Pharm. bavar.), rectificirter Weingeist, die Pharm. bavar. einen Weingeist von 0,90, die Pharm. austr. von 0,91, der Codex medicam. hamb. von 0,90 bis 0,91, die Pharm. Hass. von 0,8762, die Pharm. boruss., hannov., saxon. und badens. von 0,895 bis 0,905 und die Pharm. slesv.-hols. von 0,875 bis 0,88 spec. Gewicht.

Als *Spiritus Frumenti*, Kornbranntwein, wird derjenige Weingeist, er mag wirklicher Kornbranntwein oder aus Kartoffeln bereitet sein, zur Rectification oder auch zur Verwendung für einige Heilmittel, aus dem Handel bezogen, welcher ein spec. Gewicht von 0,95 bis 0,96 hat, und als *Spiritus vini simplex*, einfacher Weingeist, ein stärkerer, welcher von 0,90 spec. Gewicht ist. Man kann hiernach die Weingeistforten in Beziehung auf ihren Wassergehalt betrachten als Verbindungen oder Mischungen von:

10	Nequiv. Wasser	+ 1	Nequiv. Weingeist	= Kornbranntwein von 33,50/0 = 0,925 spec. Gew.
4	"	"	+ 1	" " = einfach. Weingeist v. 560/0 = 0,900 " "
2	"	"	+ 1	" " = rectificirter Weing. v. 720/0 = 0,868 " "
1	"	"	+ 1	" " = höchst rectific. Weing. v. 840/0 = 0,837 " "
1	"	"	+ 2	" " = alkoholisir. Weing. v. 910/0 = 0,820 " "

wobei das Nequivalentgewicht des Weingeistes durch die Zahl 46 ausgedrückt wird. — Nur die Pharm. badens. und der Codex medicament. hamb. haben auch den wasserfreien Weingeist, *Spiritus vini absolutus*, aufgenommen.

Darstellung der verschiedenen Weingeistforten. In Deutschland wird durchgehend der Weingeist aus Kartoffeln oder Korn gewonnen; ist er hinreichend stark und frei von Geruch, so kann er ohne Weiteres zum pharmaceutischen Gebrauch verwendet werden. Bei der Verwendung des Branntweins zu Rectificationen muß dieser zuvor gereinigt werden, was am besten auf die Weise ausgeführt wird, daß man

diesen entweder mit $\frac{1}{20}$ frisch ausgeglüheter, gröblich zerstückelter Fichten- oder Lindenkohle oder $\frac{1}{32}$ gut ausgeglüheter Knochenkohle oder noch besser mit Blutlaugenkohle in Verührung setzt, ihn damit unter öfterem Umrühren oder Umschütteln in einem bedeckten oder verschlossenen Gefäß 6 bis 12 Stunden lang stehen läßt und dann abseiht. Die Kohle hat neben den riechenden Stoffen auch eine ziemliche Menge Weingeist angezogen und wird für sich mit Wasser abdestillirt, wo wiederum ein riechender Weingeist destillirt, indem in der Hitze die Kohle einen Theil des aufgenommenen riechenden Stoffes wieder abgibt. — Nach Göbel und Siebig gelingt die Entfuselung des Weingeistes im Kleinen am besten durch Rectification über etwas Kalihydrat.

Der mit Kohle behandelte und abgegossene Branntwein wird in eine kupferne Blase mit zinnernem oder verzinnem Helm gebracht, hier mit einer kleinen Menge Pottaschenlösung vermischt, im Fall er nach Essigsäure oder Blausäure riechen sollte, und ganz wie das Wasser (s. S. 104) der Destillation unterworfen; die Blase darf nämlich nicht über $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ angefüllt sein und die Destillation nur bei gelinder Feuerung stattfinden, so daß bei größeren Quantitäten das Destillat nicht stärker als ein Strohhalm und ganz kühl abläuft. Die Fugen zwischen Blase und Helm, so wie zwischen dem Hals des Helms und der Kühlröhre werden mit auf Papier gestrichenem Mehlkleister lutirt, wenn sie nicht gehörig eingeschliffen sind, und als Vorlage eine Flasche von bekanntem Inhalt benützt, um ohngefähr die Menge des übergehenden Weingeistes bestimmen zu können; die Vorlage selbst wird nicht lutirt, damit die erwärmte und dadurch ausgedehnte Luft leicht entweichen kann. Die Feuerung wird am zweckmäßigsten mit Holzkohlen unterhalten, doch kann man sich auch bei gehöriger Aufmerksamkeit jedes anderen Brennmaterials bedienen, welches keine flackernde Flamme giebt. Zweckmäßig ist es nach Gröning, in die Tubulatur des Helms mittelst eines durchbohrten Korkes ein Thermometer luftdicht einzusetzen, um während der Destillation an der Höhe der Quecksilbersäule die Stärke des überdestillirenden Weingeistes nach der oben S. 956 gegebenen Tabelle ablesen zu können. Das Destillat wird so lange aufgesammelt, bis ohngefähr $\frac{1}{4}$ übergegangen ist und als es das verlangte spec. Gewicht zeigt, was für den Spiritus vini rectificatus von den Pharmacopöen vorgeschrieben wird, und als solcher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Der nachfolgende Weingeist kann noch so lange gesammelt werden, als er ein spec. Gewicht von 0,91 zeigt; das später bei einer dem Siedpunkte des Wassers sich mehr nähernden Temperatur Uebergehende wird als Branntwein für sich gesammelt und zu einer neuen Destillation verwendet; der wässrige Rückstand in der Blase wird Phlegma genannt.

Wird der rectificirte Weingeist nochmals einer zweiten Destillation bei noch gelinderem Feuer unterworfen, und ohngefähr $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ des Destillates gesammelt, welches wiederum das verlangte spec. Gewicht haben muß, so erhält man den höchstrectificirten Weingeist, welcher seinen Namen daher hat, daß er durch nochmalige Rectificationen nicht weiter concentrirt, d. h. entwässert werden kann. Bei fortgesetzter Destillation geht noch gewöhnlicher, zuletzt aber sehr gewässert Weingeist über, der für eine neue Rectification gesammelt wird.

Zur Gewinnung des alkoholisirten Weingeistes, welcher die Hälfte Wasser weniger erhält, als der höchstrectificirte, wird dieser mit $\frac{1}{16}$ seines Gewichtes ganz trockenem kohlen-saurem Kali geschüttelt und diese

Operation so oft wiederholt, bis dieses Salz nicht mehr feucht wird; dann wird die Flüssigkeit in eine Blase oder eine Retorte abgegossen und hierin bei sehr gelindem Feuer $\frac{2}{3}$ als Spiritus vini alcoholicus, das Uebrige aber als schwächerer Weingeist abgezogen. — Nach der Pharm. austriac. soll man 10 Pfund Weingeist von 0,85 spec. Gewicht mit 1 Unze frisch gebranntem und gepulvertem Kalk und 8 Unzen Kohlenpulver vermischt 24 Stunden lang digeriren, die abgegossene Flüssigkeit in einem Destillirgefäß erhitzen und das Destillat in drei verschiedenen Portionen auffammeln, wovon die erste von 0,83, die zweite von 0,85 und die dritte von 0,91 spec. Gewicht sein soll. — Aus dem stärkeren Weingeist kann nach der oben S. 955 angegebenen Tabelle durch Zusatz von Wasser schwächerer Weingeist von bestimmtem specifischem Gewicht erhalten werden; die Pharm. badens. schreibt auf 17 Th. Spiritus vini rectificatiss. 7 Th. Wasser vor.

Einen vollkommen wasserfreien Weingeist kann man auf die angegebene Weise nicht erhalten, sondern nur dadurch, daß man entweder alkoholisirten Weingeist über geglühtem kohlensaurem Kali oder höchstrectificirten Weingeist über geschmolzenem Chlorcalcium abdestillirt. Im ersten Fall giebt man in einen geräumigen Glascolben oder in eine Destillirblase so viel fein gepulvertes, frisch geglühtes kohlensaures Kali, daß das Destillirgefäß zu $\frac{2}{3}$ davon erfüllt wird, und giebt hierauf so viel alkoholisirten Weingeist hinzu, als das kohlensaure Kali in seine Zwischenräume aufnehmen kann, wozu gewöhnlich die Hälfte des hineingegebenen Alkali's hinreichend ist; auf das Destillirgefäß wird der vollkommen trockene Helm und an den Hals desselben die Kühlröhre lutirt, eine trockene Vorlage angelegt und nach 24 Stunden die Feuerung begonnen, welche aber nur so stark sein darf, daß ohngefähr alle zwei Sekunden ein Tropfen dem anderen folgt; bei dieser Temperatur erhält man den Inhalt des Destillationsapparates, bis die Tropfen langsamer auf einander folgen, wo dann ohngefähr die Hälfte Weingeist wasserfrei übergegangen ist; in diesem Moment wird die Vorlage schnell gewechselt und ihr Inhalt als absoluter Weingeist aufbewahrt. Bei weiterer Erhitzung des Destillirgefäßes tritt noch mehr Weingeist, der aber schon wasserhaltig ist und je nach seiner Stärke als höchstrectificirter oder rectificirter Weingeist gesammelt wird, und zuletzt reines Wasser auf. — Bei der Benutzung des Chlorcalciums zur Entwässerung des Weingeistes verfährt man gewöhnlich auf folgende, auch von dem Codex medicament. hamb. aufgenommene Weise. Das durch glühendes Schmelzen von allem Wasser befreite Chlorcalcium (salzsaurer Kalk) wird in grob zerstoßenem Zustand mit seinem gleichen Gewicht höchstrectificirtem Weingeist übergossen und das Ganze in einem bedeckten Gefäße einige Stunden hindurch stehen gelassen, bis sich das Chlorcalcium gelöst hat; dann wird die klare Auflösung in einen Destillirapparat gegeben und bei sehr gelinder Erhitzung die Hälfte des Weingeistes in eine trockne Vorlage abdestillirt, diese Portion als absoluter Alkohol in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt und durch weitere Erhitzung der Rest von Weingeist abdestillirt. Nach der Pharm. badens. soll man den Weingeist auf das in der Retorte oder Blase befindliche Chlorcalcium gießen und sogleich die Destillation beginnen, wobei aber die ersten Antheile des übergehenden Weingeistes noch wasserhaltig sein können, da sie vor ihrer Verwandlung in Dampf noch nicht hinreichend mit dem Chlorcalcium in Berührung waren. — Die zweckmäßigste Art der Erhitzung behufs der Destillation für den alkoholisirten oder wasserfreien Weingeist ist die im Wasserbad, bei dessen Anwendung man die Regulirung der Temperatur

gehörig in der Gewalt hat; selbst für die Rectification des Branntweins ist das Wasserbad sehr zweckmäßig. Zur schnellen Vertheilung der Wärme in dem zu destillirenden Weingeist giebt man in die Blase oder Retorte einen Bündel locker aufgerollten Messingdraht oder Drehspähne von Zinn, Platindraht oder Blättchen, Iridosmium u. s. w., wodurch die Destillation in hohem Grad beschleunigt wird. Jedenfalls gehört aber auch zur Anwendung des Wasserbads, wie bei der Destillation über freiem Feuer, ein stets mit kaltem Wasser beschickter Kühlapparat.

Das kohlensaure Kali und das Chlorcalcium erleiden bei der Entwässerung des Weingeistes keine wesentliche Aenderung und können, nachdem sie durch Erhitzen wieder vom Wasser befreit worden sind, zu denselben Zwecken oder verschiedenen anderen Operationen benützt werden.

Der durch Destillation geringerer Weinsorten erhaltene Branntwein ist unter dem Namen Franzbranntwein, Spiritus vini gallici, von 0,94 bis 0,95, und eine stärkere Sorte von 0,875 bis 0,885 als Franzsprit, Spiritus vini gallici fortior, bekannt und von der Pharm. boruss., slesv.-hols. und saxon. (letztere giebt sein spec. Gewicht zu 0,90 an) behufs der Bereitung mancher Heilmittel aufgenommen. Der Wein oder auch die Weinhefe wird in großen Destillirblasen, die 5 bis 6 Centner fassen, der Destillation unterworfen, und der Weingeist von den angegebenen spec. Gewichten gesammelt. Der Franzbranntwein hat gewöhnlich eine gelbe Farbe, was von der Aufbewahrung und Versendung in eichenen Fässern herrührt, und besitzet einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack durch das aufgelöste Weinsuselöl (Denanthäther). Die Pharm. badens. verlangt, daß der Franzbranntwein, den sie auch unter dem Syn. Cognac aufführt, ein Weingeist von 0,84 und als Spiritus vini gallici rectificatus und rectificatissimus von 0,895 bis 0,905 und 0,835 bis 0,845 spec. Gewicht sei. Der gewöhnliche Franzbranntwein und die stärkeren Sorten desselben werden aber sehr oft aus den gewöhnlichen Weingeistsorten, die mit Zuchtenleder digerirt oder mit Essigäther, Butteräther u. s. w. vermischt worden sind, bereitet und in den Handel gebracht; diese Künsteleien lassen sich von Geübten schon durch bloßes Vermischen mit heißem Wasser an dem sich entwickelnden Geruch und dem Geschmack des Gemisches erkennen.

Die Eigenschaften und Zersezungen des Weingeistes s. unten.

Prüfung der verschiedenen Weingeistsorten. Der Weingeist muß außer den all gemeinen, unten angeführten Eigenschaften, das für jede Sorte von der Pharmacopöe vorgeschriebene spec. Gewicht haben, welches nicht allein durch die bekannten Senkwagen, die sog. Weingeistwagen oder Alkoholometer, sondern auch auf die im ersten Band S. 39 angedeutete Weise bestimmt wird; man tarirt nämlich ein vollkommen trocknes, mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel versehenes Glas auf einer empfindlichen Wage genau ab, füllt es dann mit destillirtem Wasser gehörig an, verdrängt durch vorsichtiges Aufsetzen des Stöpsels das überflüssige Wasser, trocknet das Glas äußerlich vollkommen ab und bestimmt nun die Menge des darin befindlichen Wassers; nach der Entleerung vom Wasser wird das Glas vollkommen wieder getrocknet oder einige Male mit dem zu prüfenden Weingeist ausgespült und dann ganz auf dieselbe Weise wie oben mit Weingeist angefüllt und die Menge desselben bestimmt. Das gefundene Gewicht des Weingeistes wird mit dem des Wassers dividirt und der Quotient drückt das spec. Gewicht des ersteren aus; z. B. faßt ein Glas 600 Gran Wasser, aber

nur 498 Gran Weingeist, so ist das spec. Gewicht desselben $\frac{600}{498} = 0,83$. — Das Fuselöl läßt sich auf verschiedene Weise erkennen; entweder wenn man die stärkeren Weingeistforten zwischen den Händen reibt, wo sich nach dem Verdunsten des Weingeistes der Fuselgeruch einstellt; oder man vermischt den Weingeist mit lauwarmem Wasser, wo derselbe durch das sich ausscheidende Del opalisirend wird. Nach Göbel kann man den geringsten Rückfall von Fuselöl in dem Weingeist noch dadurch erkennen, daß man diesen mit einer geringen Menge Aetkali vermischt bis auf $\frac{1}{8}$ vorsichtig in einem Schälchen eindampft, den Rückstand in ein Stöpselglas gießt und hier mit seinem gleichen Gewicht verdünnter Schwefelsäure vermischt; beim Umschütteln und Öffnen des Glases zeigt sich dann der Fuselgeruch (das Fuselöl wird nämlich von dem Kali verseift und gebunden, so daß es beim Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit nicht entweichen kann; wird dann der Rückstand mit Schwefelsäure vermischt, so wird die gebildete Seife wieder zerlegt und die flüchtige Säure des Fuselöles abgetrieben). Nach Meurer und Vogel ist das salpetersaure Silberoxyd das empfindlichste Reagens auf das Fuselöl; wird nämlich ein fuseliger Weingeist mit etwas salpetersaurem Silberoxyd vermischt dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt er sich bald roth, während reiner Weingeist gar nicht gefärbt wird; die Probe ist jedoch nur bei unvermishtem Weingeist zulässig, da auch andere Stoffe, wie Zucker, ätherische Oele, Farbstoffe u. s. w. dieselbe Erscheinung wie das Fuselöl hervorbringen. Als ein anderes Erkennungsmittel des Fuselöles wird auch Schwefelsäure angeführt, die im concentrirten, farblosen Zustand beim Vermischen mit fuselhaltigem Weingeist diesen roth färben soll; zu dieser Probe ist es aber erforderlich, daß die Schwefelsäure frei von Selen ist, indem eine solche Säure beim Vermischen mit fuselfreiem Weingeist durch die Reduction des Selen ebenfalls eine rothe Färbung der Flüssigkeit verursacht. — Der Weingeist muß sich beim Erhitzen leicht und vollständig verflüchtigen. — Er darf weder sauer noch alkalisch reagiren und deshalb zugesetzte Blaukohlstinctur weder roth noch grün färben; Essigsäure enthält der Weingeist dadurch zugemischt, daß er in Verührung mit atmosphärischer Luft gestanden hat, wo Sauerstoffgas absorbiert und Essigsäure gebildet wird; Ammoniak kann er durch die während der Gährung stattfindende Zerlegung des Ferments beigemischt erhalten und wird dieß nach J. W. Döbereiner am sichersten dadurch erkannt, daß man den Weingeist, so wie überhaupt jede weingeisthaltige Flüssigkeit, mit etwas Aetkali vermischt der Destillation unterwirft und das Destillat in eine weingeistige, mit etwas Salzsäure vermischte, Auflösung von Chlorplatinatium leitet, wo sich bei Gegenwart von Ammoniak ein gelber Niederschlag bildet. — Verunreinigungen des Weingeistes mit Metallen, von dem zinnernen oder kupfernen Destillirapparat herrührend, werden durch Schwefelwasserstoffwasser erkannt. — Die besonders für die gewöhnlichen Branntweintrinker höchst gefährliche Vermischung des Branntweins mit scharfen oder betäubenden Stoffen, wie spanischem Pfeffer oder Koffelkörnern, läßt sich zwar durch chemische Reagentien nicht genau bestimmen, aber doch an den scharfen oder widerlich bitteren, besonders nach dem Verdampfen des Weingeistes hervortretenden Geschmack erkennen. — Manche Branntweimbrenner pflegen beim Destilliren arsenige Säure in die Blase zu geben, wo dann der übergegangene Branntwein nicht selten Spuren von Arsenik enthält, das man auf die Weise entdeckt, daß man jenen mit etwas Salzsäure vermischt, verdunstet und dann Schwefel-

wasserstoffgas durchleitet, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht, wenn Arsen vorhanden ist. — Eine in neuerer Zeit zur Umgehung der Eingangsteuer in England vorgekommene Vermischung des Weingeistes ist die mit Holzgeist, worüber unter mehreren englischen Chemikern ein heftiger Streit entstanden ist, indem sie von einigen behauptet, von anderen geleugnet wurde. In Deutschland kann diese Verfälschung nicht vorkommen, da der geruchlose Holzgeist zu theuer ist; sollte sie aber möglich sein, so könnte sie auf die Weise erkannt werden, daß man den Weingeist hinreichend lang mit Platinmoor in Verührung läßt, wo sich bei Gegenwart von Holzgeist neben Essigsäure auch Ameisensäure bilden wird.

Wirkung und Anwendung des Weingeistes. Der Weingeist verhält sich zwar in seinen generellen Wirkungen den geistigen Mitteln analog, besitzt aber bei weitem nicht die nervenstärkende, die innere Kraft des Nervenlebens erregende Eigenschaft des Weins, wirkt auch weit stürmischer auf das Nervensystem, berauscht leichter und hinterläßt weit raschere und größere Abspannung. Im Uebermaß, selbst in verdünntem Zustand als Branntwein u. s. w., anhaltend genossen, wirkt er selbst zerstörend auf die organischen Gebilde, schwächend und lösend auf das Blut und führt mit der Zeit die hartnäckigsten Uebel herbei, wie gänzliches Niederliegen des Digestionsgeschäftes mit wässerigem Erbrechen, chronische Entzündungen, Verhärtungen, Verengungen, Scirrhostäten, Wassersucht, Blutflüsse, allgemeine Muskelschwäche und das unter dem Namen Delirium tremens bekannte Hirnleiden. Die verschiedenen durch Destillation gegohrener Flüssigkeiten erhaltenen Weingeistforten äußern jedoch nicht ganz gleiche Wirkung; so ist besonders der mit Fuselöl und vielleicht anderen flüchtigen Stoffen verunreinigte Korn- und Kartoffelbranntwein wegen des fast narkotisch wirkenden Fuselöles besonders nachtheilig; der aus den gegohrenen Cocosnüssen gewonnene und von dem flüchtigen Del derselben enthaltende Arrak äußert eine den Schlaf sehr lange verschekende, dem Kaffee ähnliche Wirkung, während der aus dem braunen gegohrenen Zuckersyrup gewonnene, wahrscheinlich ein empyreumatisches Del enthaltende Rum den Schlaf sehr bald herbeiführt und mehr dem Opium ähnliche Wirkungen äußert; der aus dem frisch zerquetschten Zuckerrohr mit der Schale durch Gährung und Destillation gewonnene Tassia ist in Verbindung mit Guajak öfters ein Mittel gegen Gicht von chronisch entzündlicher Natur und benimmt den Podagrissen die Schmerzen, während diese durch mit Guajak versetzten gewöhnlichen Rum oder Weingeist aus Kornbranntwein vermehrt werden. Innerlich wird der Weingeist nur selten und dann in verdünntem Zustand, äußerlich aber um so häufiger als nerven- und gefäßerregendes, allgemein belebendes, resorptionsförderndes, Stockungen zertheilendes, blutstillendes Mittel, namentlich bei Contusionen, gequetschten oder gerissenen Wunden, Verrenkungen, traumatischen Verletzungen blutarmer, sehniger, nervöser Gebilde, Wunden in der Nähe der Knochen mit Verletzung der Weinhaut, Gelenksteifigkeit, Blutaussiretungen, wässerigen Exsudaten, ödematösen Anschwellungen, typhösen Entzündungen, besonders bei septischen oder brandigen Rösen, schlaffen, schlecht eiternden Geschwüren, Frostbeulen, gegen allgemeine Haut- und Muskelschwäche, in typhösen Fiebern und zu Injectionen bei lebensgefährlichen Uterinblutungen und sehr torpiden Nachtrippern angewendet. — In den Apotheken wird der Weingeist in verschiedenen Graden der Stärke theils als extrahirende und auflösende Flüssigkeit, theils aber auch zur Bereitung geistiger Wässer,

aromatischer Geister, zur Darstellung der verschiedenen Aetherarten, aber auch häufig als Brennmaterial für Lampenvorrichtungen benutzt.

Die Symptome einer Weingeistvergiftung geben sich durch die bekannten, nur intensiver gesteigerten Zufälle des Rausches mit drohendem Ausgang in Hirnapoplexie kund. Bei völliger Bewußtlosigkeit und lethargischem Zustand des Berauschten wird der Magen, am besten mit der Magenpumpe, rasch entleert; bei apoplektischen Erscheinungen, die sich durch ein livides, sehr aufgetriebenes Gesicht, klopfende Schläfen- und Halsarterien, Pupillenerweiterung, schnarchende Respiration u. s. w. kund geben, ist sofort ein Aderlaß, am besten aus der Jugularis nöthig, welches mit kalten Uebergießungen und kalten Bädungen des Kopfes mittels der Schmucker'schen Fomentationen, Frottirungen der Untergliedmaßen, reizenden Frictionen mit ätherischem Senföel und Fußbädern verbunden wird. Als eigentliche Gegenmittel dienen nach dem meist von selbst erfolgenden Erbrechen viel Zuckerwasser, schwarzer Kaffee und bittere Mittel, besonders wässerige Lösungen von Extr. Trifol. fibrin. und Cardui benedicti, nach Girard auch 6 Tropfen Liq. ammon. caust. in $\frac{1}{2}$ Tasse Zuckerwasser, äußerlich aber kalte Affusionen des Kopfes und der Gesichtstheile.

Von den weingeisthaltigen gegohrenen Flüssigkeiten sind für den Apotheker von mehr oder minder großem Interesse das Bier und die verschiedenen Sorten Wein.

Das Bier, *Cerevisia*, *Vinum Cereris* s. *Hordei*, ist ein Produkt der weinigen Gährung, welches aber nicht wie der Wein aus Pflanzenstoffen mit schon gebildetem und reichlichem Zuckergehalt, sondern aus stärkmehlrreichen Substanzen, besonders aus den Getreidearten und namentlich aus Gerste nach einer gewissen Vorbereitung gewonnen wird. Die Erfindung des Biers gehört dem fernsten Alterthum an und soll nach der Sage von Bakchos denjenigen Völkern gelehrt worden sein, deren Länder nicht zur Erzeugung des Weinstocks geeignet waren. Diodoros und Herodot erwähnen es als ein dem Wein ähnliches Getränk der Aegypter, und Aeschylus nennt es einen Wein aus Gerste; unter dem Namen Kurmi wurde von den Aegyptern ein schwächeres Bier bereitet; die Griechen bedienten sich unter dem Namen Pinon und die Thrazier unter dem Namen Bryton eines Getränkes aus Gerste, welches letztere aber häufiger aus Obst verfertigt wurde. Die Gallier bedienten sich unter dem Namen *Cerevisia* eines aus Weizen und Honig, und unter dem Namen *Corma* eines aus Gerste bereiteten Getränkes; die Deutschen und Scandinavier bereiteten das Bier aus Gerste, Weizen und Hafer und würzten es anfangs mit Eichenrinde, seit dem elften Jahrhundert aber mit Hopfen, wodurch es gegen die Verderbniß geschützt wird. In den beiden folgenden Jahrhunderten kannte man schon die Kunst genauer, Lagerbier zu bereiten und die märkischen Hopfenbiere waren so berühmt, daß sie nach England verführt wurden. In dieser Periode kamen auch die Biere mit Zusätzen von Honig und Gewürzen auf, und von daher schreiben sich die hin und wieder noch gebräuchlichen Kräuterbiere her. In den Brauereien Frankens und Baierns, Ober- und Niedersachsens wurden schon damals Biere bereitet, die noch jetzt zum Theil beliebt sind, und im 16ten Jahrhundert wurde das erste Weißbier von Hans Kräne, einem Niederländer, in Nürnberg fabricirt. Die höchste Vollkommenheit in der Bierbrauerei wurde aber erst im vorigen Jahrhundert in England und später in Süddeutschland, namentlich in Baiern erreicht,

wo durch eine gut geordnete Bierpolizei für ein kräftiges, gesundes Getränk gesorgt wird.

Der chemische Proceß, auf dem die Gewinnung des Biers beruht, ist aber erst in der neuesten Zeit gehörig erkannt worden, indem nachgewiesen wurde, daß das Stärkemehl bei dem Malzen und Einmaischen der Körner erst in Traubenzucker übergeführt werde, der nun in seinem gelösten Zustand durch die Berührung mit Hefen in Alkohol und Kohlen-säure zerfällt, wovon ersterer gänzlich, letztere nur zum Theil von dem Wasser gelöst wird. — Bei dem Bierbrauen wird im Allgemeinen auf folgende Weise verfahren. Die Gerste wird mit Wasser eingeweicht und dann in einer nicht zu hohen Schicht der Luft ausgesetzt, wo sie nach häufigem Wenden (zur Vermeidung einer zu hohen Erhitzung) am vierten oder fünften Tag zu keimen beginnt; hat der Keim die Länge des Kornes erlangt, so wird der Keimungsproceß unterbrochen; das gekeimte Korn, Malz benannt, wird dann entweder durch gehöriges Ausbreiten an der Luft (Luftmalz) oder in einem warmen Luftstrom (Darmmalz) getrocknet und als solches in größeren Massen vorräthig gehalten. Bei der Verwendung zum Bierbrauen wird die nöthige Menge grob gemahlen und entweder für sich oder mit einem Zusatz von ungemalzter Gerste, Weizen, Hafer u. s. w. durch Wasser von 60 bis 75° ausgezogen. Die durch die Umwandlung des Stärkemehls in Traubenzucker sehr süß gewordene Flüssigkeit, Würze oder Bierwürze benannt, wird mit dem Abaugewasser des unlöslichen Theiles in einem Kessel bis zum Sieden erhitzt, und längere Zeit darin erhalten, theils um allen Eiweißstoff in den unlöslichen Zustand überzuführen, theils um sie mehr zu concentriren, und gegen das Ende mit Zusatz von Hopfen gekocht, worauf man die abgekochte Flüssigkeit bis auf 12 bis 15° abkühlt und mit Hefen vermischt zur Gährung bringt. Die Gährung selbst wird auf zweierlei Weise vorgenommen, nämlich entweder bei Abschluß oder nur unvollständigem Zutritt der Luft bei 12 bis 15°, wobei die sich abscheidenden Stoffe nach oben gehen (Ober-gährung) oder bei vollem Zutritt der Luft in weiten, offenen Gefäßen bei niedriger Temperatur, wo jene zu Boden fallen (Untergährung); die Zersetzung der letzten Antheile von Zucker und einer stickstoffhaltigen Substanz findet in den Fässern bei sehr unvollkommenem Zutritt der Luft erst statt (Nachgährung). Die durch die Obergährung gewonnenen Biere werden, wenn der Saft sehr arm an Zucker war, an der Luft durch Bildung von Essigsäure sauer; durch die Untergährung wird die stickstoffhaltige Substanz vollkommener abgeschieden, und je mehr diese gelungen ist, um so weniger hat das Bier die Eigenschaft zu säuern.

Das Bier führt sehr verschiedene Beinamen, die theils von den Substanzen herrühren, aus denen es genommen wird, wie Weizen-, Roggen-, Hafer-, Gersten-, Mais-, Kartoffelbier, theils von der Art der Gährung hergeleitet sind, wie obergähriges und untergähriges Bier, theils auf die Farbe Bezug haben, wie Braun-, liches und Weiß-Bier, theils an den Ort oder das Land erinnern, wo es verfertigt worden ist, wie Mastrichter, Antwerpener, Löwener, Bayer'sches, Bamberger, Culmbacher, Kasseler, Köstriger, Merseburger, theils aber auch von Zufälligkeiten herrühren und Curiositäten sind, wie z. B. in Berlin eine kühle Blonde, in Breslau Scheps, in Halle Puff oder Hausmuff, in Helmstedt Klapper, in Jena Dorsteufel, in Leipzig Mastrum oder Raster, in Marburg Zumper, u. s. w. von den Musensöhnen eine

gewisse Art von Bier, und in München das beliebteste Bock, in Braunschweig Mummie benannt wird.

Ein gutes Bier muß hell und klar sein und einen reinen, kühlenden und angenehmen Geschmack besitzen. In reinem Zustand enthält es außer den Hauptbestandtheilen, Wasser und Alkohol, auch Kohlensäure, etwas Kleber, Dextringummi, die löslichen Theile des Hopfens, nebst etwas ätherischem Del von diesem, und eine freie Säure, nach Vogel, auch eine fettartige, in kochendem Aether lösliche, malzähnlich riechende, verseifbare Substanz. Stärkmehl kann wegen seiner Unlöslichkeit gar nicht, und Traubenzucker nur dann im Bier enthalten sein, wenn die Gährung nicht vollkommen beendigt war. Der Weingeistgehalt der Biere ist sehr verschieden und beträgt 7 bis 8% in den stärksten Bieren, wie Ale, und 0,75 bis 1,25% in den leichtern Bieren; das Heiligen Vater-Bier in München enthält nach Leo beinahe 5%, die gewöhnlichen dortigen Biere nur 3,5% Weingeist (im wasserfreien Zustand).

Bei der Bereitung des Bieres werden oft statt des Hopfens oder doch wenigstens theilweise andere bittere Substanzen zugesetzt, wie Wermuthkraut, rothe Enzianwurzel, Bitterklee, Tausendgüldenkraut, Schafgarbenkraut, Chamillen, candischer Dost, Quassia, bitterer Beifuß, Fichtensprossen u. s. w., die zwar keine nachtheiligen Wirkungen auf den thierischen Organismus haben und von denen einige dem Biere eine angenehme Bitterkeit geben, aber doch für die Dauer nicht gut bekommen mögen; durch Paradieskörner, Coriandersamen, Ingwer und Cardomomen giebt man manchen Sorten von Bieren einen gewürzhaften Geschmack. Gefährlicher aber ist der Genuß derjenigen Bierforten, die mit Ignatiusbohnen, wildem Rosmarin, Koffelskörnern, weißer Nieswurzel, Haselwurzel, dem Kraut und Samen von *Hyoscyamus niger*, Tollkraut, Stechapfelsamen, Vold (*Lolium temulentum*), Opium und anderen narкотischen Stoffen versetzt sind, und es muß in dieser Beziehung noch viel von der Sanitätspolizei verschiedener Länder geleistet werden, um das Verfälschen solcher Biere, von denen einige wahre Giftränke sind, zu verhindern oder vorhandene zu vernichten.

Die Untersuchung des Bieres ist eine Operation, die dem Pharmaceuten öfters aufgetragen werden kann; gewöhnlich kommt es hierbei aber nur auf die Bestimmungen der wesentlichen Bestandtheile an, zu welchem Behuf Fuchs eine Methode angegeben hat, deren ausführliche Beschreibung im Journal für praktische Chemie Bd. 9. S. 401 bis 423 nachzusehen ist und im Wesentlichen darin besteht, daß man 1) durch Destillation den Gehalt von Weingeist und 2) durch Sättigung mit Kochsalz die Menge des Extractes bestimmt. Fuchs fand als Bestandtheile eines als gut anerkannten Münchner Bieres in 100 Theilen 90,7 Th. Wasser, 6,0 Th. Extract (aus Malzzucker, Dextringummi und Hopfenbitter bestehend), 3,2 Th. Alkohol und 0,1 Th. Kohlensäure. Bei der Untersuchung von Bieren, bei denen man vermuthet, daß sie mit narкотischen Stoffen versetzt sind, hat man vorzugsweise sich mit der Untersuchung des Rückstandes zu beschäftigen, welcher beim Verdunsten des Bieres im Wasserbad hinterbleibt und, bei normalem Bier aus den oben angegebenen Stoffen bestehen muß; zur Vergleichung dampft man eine wässrige Abkochung von Hopfen ab, wo sich leicht durch den Geschmack und Geruch narкотische oder andere fremde Zusätze erkennen lassen. Diese aber selbst genau zu bestimmen, ist eine der schwierigsten Operationen, und in vielen Fällen kann nur eine Vermuthung darüber geäußert

werden. Vermuthet man scharf narkotische Stoffe wie Koffelskörner, Ignatiusbohnen, Opium, so muß man größere Quantitäten von Bier verdunsten und den Rückstand auf die S. 532 und 587 d. B. angegebene Weise untersuchen.

Das Bier wird mitunter zur Bereitung besonderer Aufgüsse oder Abkochungen benutzt, von denen viele von der Pharmac. univers. aufgeführt sind, wie *Cerevisia Absynthii*, *Cerev. adstringens*, *amara*, *amara aromatica*, *antihydrica*, *antiicterica*, *antiscorbutica*, *antispasmodica*, *aperiens*, *Armoraciae*, *aromatica*, *de Baccis*, *Buttleri*, *catapso-ras*, *cephalica*, *chalybeata*, *Chinae*, *Chinae anticholerica*, *Chinae simplex*, *Colocynthidis*, *de Dauco*, *diuretica*, *hydropica*, *juniperina*, *martialis*, *prophylactica*, *purgans*, *purgativa*, *scorbutica*, *ad scrophulos*, *sinapisata anticholerica*, *stomachica*, *e Turionibus Pini alba* und *vernalis*, worüber a. a. D. S. 171 bis 174 zu vergleichen. Zur Bereitung dieser Heilmittel wäre, wenn sie von den Aerzten verordnet würden, am zweckmäßigsten ein anerkannt gutes, helles Lagerbier zu verwenden.

Der Wein, *Vinum*, ist das Produkt der geistigen Gährung von dem ausgefelterten Saft der reifen Beeren des Weinstockes. Diese Pflanze hat, wie überhaupt alle übrigen Naturerzeugnisse, gewisse Himmelsstriche unter welchen sie vorzüglich gedeihet; es sind in der Regel die wärmeren Landesstriche, weil hier die Temperatur die Erzeugung des Zuckers begünstigt und deshalb ein geistreicherer Wein aus dem Saft gewonnen wird, während in den kälteren Gegenden von den reisenden Beeren weniger Zucker gebildet wird, der Saft also auch bei der Gährung weniger Weingeist bilden kann. In heißen und trocknen Sommern kann sich aber auch in nördlicheren Gegenden die Zuckerverzeugung in den Beeren mehr entwickeln und deshalb außer der Regel bessere Weine erhalten werden. Von vorzüglichem Einfluß auf die Güte und den Werth des Weines ist aber auch noch die Eigenthümlichkeit der Weintraube, von der es eine große Menge von Spielarten giebt, die Lage und die Beschaffenheit des Bodens, worauf der Weinstock wächst, weshalb es erklärlich ist, daß oft an einander gränzende Weinplantagen sehr verschiedene Weine liefern.

Die Bereitung des gewöhnlichen Weines besteht im Wesentlichen in Folgendem: zur Zeit der Reife werden die Trauben gesammelt (gelesen, daher die Zeit des Einsammelns auch *Weinlese*), in vielen Gegenden ausgesucht und in Butten durch Treten mit hölzernen Schuhen zerquetscht und in Pressen (*Weinkelter*n) ausgepreßt oder gefeltert; der ablaufende Saft, welcher nun *Most* heißt, wird in großen Kufen von Holz oder Stein oder auch in großen Fässern, die in Kellern von 10 bis 25° C. stehen, sich selbst überlassen. Durch den Einfluß der Luft werden die im Traubensaft enthaltenen stickstoffhaltigen Materien in den Zustand übergeführt, daß sie bei der gehörigen Temperatur die Fersehung des Traubenzuckers d. h. die Gährung einleiten und fortsetzen. Die eintretende Gährung giebt sich dadurch kund, daß die Flüssigkeit trübe und wärmer wird und Blasen von Kohlensäuregas aufsteigen, welches sich bald in solcher Masse in dem Gährungsraum ansammelt, daß derselbe unzugänglich wird. Durch das Entweichen der Kohlensäure wird ein anhaltendes, hörbares Aufbrausen hervorgebracht; vermindert sich dasselbe, so wird es durch Umrühren der Masse wieder vermehrt. Während dessen heben sich die festen Theile der Weinbeeren, bestehend aus verändertem Ferment und schleimigen Theilen, in die Höhe und bilden einen dicken

Schaum, den sog. Gäscht, der sich aber zu Boden setzt, sobald das Aufbrausen nachläßt, d. h. sobald sich die Zersetzung des Zuckers durch das Ferment ihrem Ende nähert. Die klare Flüssigkeit, welche nun Wein heißt, wird auf Tonnen oder in Fässer abgelassen, wo sie nur noch eine schwache Gährung durchmacht, reicher an Weingeist und dadurch die Abscheidung des größten Theiles des Weinstein, der Hefen und anderer fremder Stoffe bedingt wird. Ist diese Nachgährung beendigt, so wird der Wein entweder auf andere Fässer oder, bei den besseren Sorten, sogleich auf Flaschen abgezogen und auf das Lager gebracht, wobei er häufig noch mehr Weinsiein absetzt. — Die Farbe des so bereiteten Weines hängt größtentheils von der farbigen Substanz der äußeren Schale der Beeren und von den in dem Saft enthaltenen extraktiven Theilen ab und man erhält aus blauen Trauben nur dann rote Weine, wenn man die äußeren Schalen mit in der gährenden Flüssigkeit läßt, wo deren Farbstoff durch den sich bildenden Weingeist gelöst und durch die Säure geröthet wird; läßt man hingegen den hellen Saft blauer Trauben für sich gähren, so erhält man auch einen blanken Wein.

Die Bereitung der moussirenden Weine (Champagnerforten) besteht darin, daß man den Saft der sorgfältig ausgelesenen Trauben nicht ganz ausgähren läßt, dann den durch Haufenblase geläuterten Wein auf starke Flaschen füllt und diese luftdicht verschließt; die hierin nur langsam fortschreitende Gährung und der luftdichte Verschluss bestimmt die freiwerdende Kohlensäure, sich in dem Wein vollständig zu lösen. Im Laufe der Gährung setzen sich in den Flaschen noch fremde Stoffe ab, weshalb man dieselben senkrecht, den Kopf nach unten stellt, damit jene sich auf den Pfropfen ablagern können; ist dieses vollständig geschehen, was etwa im Verlauf von 6 Monaten stattfindet, so wird der Pfropfen herausgenommen, wobei der aufbrausende Wein den Hefenabsatz herausstößt; die Flaschen werden nun nachgefüllt, verpfropft und die Pfropfen durch Umschnürung von Bindfäden und Draht festgehalten. Diese zuerst in der Champagne verfertigten Weine werden jetzt auch auf ähnliche Weise an vielen Orten Deutschlands bereitet. — Eine ähnliche Art von Weinen erhält man nach J. W. Döbereiner auch, wenn man leichte Weine, die nicht gerbstoffhaltig sind, in gut zu verschließenden Flaschen mit doppelt kohlensaurem Natron, Weinsäure und Zucker in Berührung setzt; nach dem Lösen der eingebrachten Substanzen, welches durch einiges Schütteln unterstützt wird, kann der Wein als ein moussirender sogleich benutzt werden, besser ist es aber, ihn einige Tage an einem kühlen Ort aufzubewahren. Für leichte Mosel- und Forsterweine nimmt man auf eine gewöhnliche Weinflasche von 24 Unzen Inhalt 84 Gran doppelt kohlensaures Natron, 150 Gran Weinsäure und etwa 2 Loth Zucker. Für saure Landweine muß die Menge der Weinsäure im Verhältnis des im Wein enthaltenen Weinstein verringert oder jene gar nicht zugesetzt werden. Die durch die zugesetzte Weinsäure oder durch den bereits vorhandenen Weinstein (das saure weinsäure Kalk) aus dem doppelt kohlensauren Natron beim Lösen frei werdende Kohlensäure muß sich, da die Flasche verschlossen ist, ebenfalls in dem Wein lösen und verursacht das Aufbrausen beim Öffnen.

Die süßen Weine werden in Spanien, Italien, auf den griechischen Inseln, im südlichen Frankreich und überhaupt in allen heißen Ländern bereitet, wo der Saft in den Trauben schon durch den Einfluß der Sonne concentrirt wird, zu welchem Zweck man jene auch noch nach der Reife

einige Zeit an dem Stocke hängen läßt oder auf Stroh ausbreitet. Der ausgepreßte Saft enthält so viel Zucker, daß dieser durch die Gährung nicht vollständig zerlegt werden kann. Der Wein behält einen lieblich süßen Geschmack, der ihn für den Gaumen so angenehm macht. In Portugal werden auch solche zuckerreiche Traubensäfte ohne Gährung in Wein verwandelt, indem man die von allen Kämmen und unreifen Beeren befreiten Trauben auspreßt und den Saft, nachdem er kaum in Gährung gerathen ist, in ein Faß abläßt, das zu $\frac{1}{4}$ mit reinem Weinbranntwein von 33° C. angefüllt ist; die Gährung wird hier sogleich unterbrochen; nach etwa einem Monat wird der Wein abgelassen und auf Flaschen gefüllt; ist er nicht stark genug, so wird noch etwas Weinbranntwein zugesetzt und bei etwaiger Trübung noch einige Zeit auf dem Faß gelagert; durch das Aufbewahren in Flaschen veredelt sich dieser Wein, welcher besonders zum Dessert dient, ungemein.

Da der zur Bereitung einiger Tincturen und anderer Arzneimittel dienende Malagawein nur sehr selten ächt im Handel vorkommt, so schlägt J. W. Döbereiner in seiner Ausgabe der *Buchholz'schen Theorie und Praxis pharmaceutisch-chemischer Arbeiten*, Leipzig 1831. S. 235 ff. vor, für dergleichen Zwecke ein immer gleichmäßiges Kunstprodukt von dem Apotheker anfertigen zu lassen, und sagt hierüber, so wie überhaupt über die Bereitung künstlicher Weine, Folgendes.

„Die Hauptmaterialien zur Bereitung künstlicher Weine sind: 1) reines, weiches Wasser, 2) Zucker oder zuckerhaltige Stoffe und 3) Säfte von solchen Obst- und Beerenfrüchten, welche sich durch einen angenehmen säuerlichen oder gewürzhaften Geruch und Geschmack auszeichnen. Das Verfahren der Darstellung dieser Weine ist einfach; man löst nämlich in 100 Theilen lauwarmem Wasser 20, 25, 30 oder 40 Gewichtstheile Rohr-, Stärke- oder Traubenzucker auf, vermischt die Auflösung mit 20, 50 oder 100 Gewichtstheilen des frisch ausgepreßten Saftes von Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Erdbeeren, Maulbeeren, Hollunderbeeren, Heidelbeeren, Aepfeln, Birnen, Kirschen, Schlehen, Pflaumen, Ananas und dergl. und läßt die gemischte Flüssigkeit entweder von selbst, oder wenn der Saft wegen Mangel an Ferment nicht sehr zur Gährung geneigt ist, durch Zusatz von etwas gut ausgewaschener Bierhese in Gährung übergehen und an einem mäßig temperirten Orte stehen, bis diese beendigt ist, welches man daran erkennt, daß kein Zischen und Brausen in der gährenden Masse mehr wahrgenommen wird. Man füllt hierauf das Faß, welches die gezeheure Flüssigkeit enthält, mit einem Antheil gegohrner Masse an, verspundet dasselbe und läßt es einige Wochen oder Monate im Keller liegen, worauf man den Wein klären und entweder auf ein anderes Faß oder gleich auf Flaschen abziehen kann. — Will man feurige, gewürzhafte Weine darstellen, so muß man statt des Rohrzuckers große Rosinen, welche nahe $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes Traubenzucker enthalten, und statt der genannten Säfte allerlei gewürzhafte Substanzen z. B. Muskatennuß, Citronenschale, bittere Mandeln (jedoch nur in sehr geringer Menge) oder wohlriechende Blumen, Schlüsselblumen (Hollunderblüthe) u. s. w. anwenden.

Döbereiner gewann bei Fortsetzung seiner Versuche über diesen Gegenstand die Ueberzeugung, daß der Rosinenzucker sich zur Bereitung aller Arten künstlicher Weine besser eigne, als jede andere Zuckerart, und er empfiehlt denselben ganz vorzüglich zur Bereitung des künstlichen Malagawein, den er auf folgende Art zu bereiten vorschlägt.

Man nehme eine beliebige Quantität, etwa 30 Pfund, großer Muskateller- oder anderer Rosinen, welche reich an Zucker sind und einen angenehmen Geschmack haben, zerschneide diese mit einem Wiegemesser und koche sie in einem verzinneten kupfernen Kessel 1 bis 2 Stunden lang mit der dreifachen Menge ihres Gewichtes weichem Wasser. Man seibe dann die süße Flüssigkeit durch ein Sieb, presse die gekochte Rosinenmasse aus und koche hierauf die durchgeseihete und ausgepresste Flüssigkeit, mit einem Zusatz von gut ausgeglühter gepulverter Holzkohle, bei gelindem Feuer so weit ein, daß von 30 Pfund Rosinen 20, 25 oder höchstens 30 Pfund Flüssigkeit erhalten werden. Man seibe jetzt die eingeengte Flüssigkeit noch heiß durch ein flanelleues Tuch, lasse sie kalt werden und setze sie hierauf durch Ferment in Gährung. Als Ferment wende man frische, wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschene Bierhefen und zwar $\frac{1}{2}$ Loth derselben auf 1 Pfund Flüssigkeit, vermenge sie aber zuvor mit etwas groblich zerstoßener Holzkohle, damit sie allen unangenehmen Geruch und Geschmack verliere und in der gährenden Flüssigkeit nicht zu Boden sinke, sondern immer schwimmend erhalten werde. Zugleich setze man zu der flüssigen Masse etwa von 20 bis 30 Pfund 6 Unzen Bittermandelwasser und eben soviel oder etwas mehr Pomeranzenblüthenwasser und, wenn man will 2 Unzen frisch ausgepressten Citronensaft oder statt dessen 1 Pfund Saft von sauren Aepfeln und lasse nun das Ganze in einem Glaskallen oder in einem Fasse an einem mäßig warmen Orte gähren. Die Gährung wird 2 bis 3 Wochen oder auch noch länger dauern: schmeckt die Flüssigkeit dann nur noch schwach süß, aber stark geistig, so filtrire man dieselbe und verwahre sie in gut verschlossenen Flaschen als Rosinenwein zum pharmaceutischen oder medicinischen Gebrauch auf. Setzt man zu der gährenden Flüssigkeit gleich im Anfang einige Unzen klein zerschnittene Schlüsselblumen und etwas Citronenölzucker (durch Reiben von Zuckersüßchen an frischen Citronen erhalten), so gewinnt der Wein außerordentlich an Wohlgeruch und an Feinheit im Geschmack.

Verbindet man das Gefäß, worin der Rosinenauszug (überhaupt jede Flüssigkeit) gährt, mit einem zweischenkeligen Gasleitungsrohr, so kann die daraus in Menge sich entwickelnde Kohlensäure in einen großen Glasballon geleitet und hierin höchst vortheilhaft zur Darstellung des doppelt kohlensauren Kali's oder Natrons (s. d. Art.) benützt werden. Und hat man eine Waage die so empfindlich ist, daß sie bei einer Belastung jeder ihrer Schalen mit 36 bis 40 Pfund noch auf 1 Loth einen Ausschlag giebt, so kann man auf derselben das mit der gährenden Flüssigkeit gefüllte Gefäß vor und nach der Gährung wägen und so nicht allein die Menge der gebildeten und gasförmig entwichenen Kohlensäure sondern auch aus der Quantität der letzteren die Menge des gleichzeitig gebildeten Alkohols (den Alkoholgehalt der gegohrenen Flüssigkeit) berechnen, wenn man annimmt, daß 44 oder, da mit der Kohlensäure auch immer etwas Wasser von der gährenden Flüssigkeit dampfförmig fortgeht, 46 Gewichtstheile Kohlensäure dem gleichen Gewicht d. h. 46 Gewichtstheilen Alkohol entsprechen. Der gute, ächte Malagawein enthält im Mittel 12 bis 13 Gewichtsprocent wasserfreien Weingeist; bei der Gährung einer Masse von Flüssigkeit, aus der 100 Gewichtstheile Wein von 12 bis 13 $\frac{1}{10}$ Alkoholgehalt hervorgehen, werden also auch 12 bis 13 Gewichtstheile Kohlensäure entstehen. Wenn die gährende Flüssigkeit nicht reich genug an Zuckerstoff ist, um einen Wein von bestimmtem Alkoholgehalt, wie dieser viel-

leicht verlangt werden möchte, zu geben, so darf man den fehlenden Alkohol nicht etwa durch Zusatz von Weingeist ersetzen wollen, sondern man muß vielmehr dem Wein einen Theil seines Wassers durch capillares Verdunsten nach S ö m m e r i n g's Methode entziehen. Man füllt zu dem Ende große Zuckergläser, welche mehr weit als hoch sind, fast ganz mit dem zu verstärkenden Wein an, spannt über die Mündung eines jeden Glases eine vorher in Wasser eingeweichte und nachher sorgfältig abgewischte Rindsblase, so daß die äußere Seite derselben nach außen kommt, umschnürt sie mit Bindfaden einige Male recht fest und stellt nun die so verschlossenen Gläser entweder an einen trocknen, luftigen Ort, oder in einen luftdicht zu verschließenden Kasten, dessen Boden mehrere Zoll hoch mit klein zerstückeltem, frisch gebranntem Kalk oder mit ganz trockner Pottasche bedeckt ist. Die wässerigen Theile des aus dem Wein aufsteigenden Dunstes dringen allmählig durch die Blase und gehen an die trockne Luft oder durch diese an den Kalk oder die Pottasche über, und die geistigen Theile bleiben in dem Wein zurück. Durch diese Behandlung (das sog. Bläseln der Weine) werden, nach den vorhandenen Erfahrungen, alle Weine nicht bloß verstärkt (geistiger und feuriger), sondern auch so sehr veredelt, daß sie nach wenigen Wochen den Charakter ganz alter Weine annehmen.“

Die allgemeinen Bestandtheile des Weins sind, nach B e c k, Wasser, Alkohol, eine eigenthümliche Aetherart (s. unter Denanthäther), unzersehter Zucker, Gummi, Extraktivstoff (theils unveränderter von den Trauben her, theils durch die Gährung auf Kosten des Zuckers gebildet), freie Essigsäure, saures weinsteinsaures Kali, weinsteinsaure Kalk, weinsteinsaure Kalithonerde, schwefelsaures Kali und Chlornatrium, nach C o l i n auch phosphorsaure Kalk, zu welchen in den moussirenden Weinen noch die Kohlensäure und in den rothen Weinen Gerbstoff und ein rother, nach R o b i q u e t krystallisirbarer Farbstoff kommt. Die Verschiedenheit dieser Bestandtheile in ihren relativen Verhältnissen, so wie die eigenthümlichen Modifikationen des Extraktivstoffes bedingen die Mannichfaltigkeit der Weinsorten; bis jetzt sind aber, mit Ausnahme des Alkoholgehaltes, die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile der Weinsorten nur wenig ermittelt worden. Die erwähnte Aetherart ist eine Verbindung der Denanthsäure (s. S. 511 d. Bd.) mit Aether und schlägt sich besonders bei der Gährung des Traubensaftes mit den Hefen nieder, woraus sie bei der Bereitung des Franzbranntweins mit dem Destillat übergeht, durch vorsichtige Rectification in den letzteren Antheilen zurückbleibt und bei der Sättigung des Rückstandes mit Kochsalz und erneuerte Destillation übergeht. Dieser Aether bedingt nach L i e b i g den eigenthümlichen Geruch des Weines, das sog. Wein a r o m a, welches nach Z e n n e c k nicht erst ein Produkt der Gährung, sondern schon in den Trauben fertig gebildet ist; ob jedoch das sog. Weinbouquet d. h. der eigentliche Riechstoff des Weines mit dieser Aetherart identisch ist, bedarf noch weiterer Untersuchungen; die Erfahrung hat gelehrt, daß die in kälteren Himmelsstrichen gezogenen Weine den edelsten Riechstoff besitzen. Die erwähnte Aetherart, die unter ihren analogen Verbindungen beschrieben wird, ist die Ursache, daß leere Flaschen, in welchen Wein enthalten war, einen eigenthümlichen Geruch haben, wenn sie nicht gehörig gereinigt worden sind.

Der Alkoholgehalt des Weines ist sehr verschieden und es läßt sich annehmen, daß selbst Weine von einer Spielart der Pflanze an verschiedenen Orten gewachsen verschiedene Menge desselben enthalten, wie dieses

in den verschiedenen Jahrgängen, je nach der Menge des gebildeten Zuckers, unbedingt der Fall ist. Verschiedene Chemiker haben sich mit der Ermittlung des Alkoholgehaltes des Weines beschäftigt; von den erhaltenen Resultaten theilen wir nachstehende mit:

es enthält in	Volumenprocenten		Gewichtsprocenten	
	nach Brande,	nach Fontenelle,	nach	Christison.
Portwein	19,82—24,95	"	"	"
" schwacher	"	"	"	14,97
" Mittel von 7 Weinen	"	"	"	16,20
" starker	"	"	"	17,10
" weißer	"	"	"	14,97
Madeira	18,00—22,61	"	"	"
" rother	17,04	"	"	"
" lange in ostind. Kellern gelegen	"	"	"	14,09—16,90
Madre de Aeres	"	"	"	16,90
Sherry	17,00—18,37	"	"	"
" schwacher	"	"	"	13,98
" Mittel von 13 älteren Sorten	"	"	"	15,37
" starker	"	"	"	16,17
" Mittel von 9 in Ostind. gelegenen	"	"	"	14,72
Cap Madeira	16,77	"	"	"
" Muskat	17,00	"	"	"
Teneriffa, lange in Calcutta ge- legen	"	"	"	13,64
Constantia	18,29	"	"	"
Lacrymā Christi	18,24	"	"	"
Cercial	"	"	"	15,15
Lissabon	17,45	"	"	16,40
Calcavello	16,76	"	"	"
Weißer Heremitage	16,14	"	"	"
Amantillado	"	"	"	12,63
Malaga	15,95	"	"	"
Moussillon	15,96	"	"	"
Claret, 1811r	"	"	"	7,72
" ord. beste Sorte	"	"	"	8,99
Roban 1825r	"	"	"	7,61
Chateau Latour 1815r	"	"	"	7,78
Syracusa	14,15	"	"	"
Rother Bordeaux	12,00—15,11	14,73	"	"
Rivesaltes	"	21,80	"	9,31
Malmsey	"	"	"	12,86
Tinta	12,32	"	"	"
Bourgogne	11,00—12,32	"	"	"
Graves	11,84	14,75	"	"
Champagner, weißer	11,84	"	"	"
" rother	10,65	12,20	"	"
Frontignan	11,84	"	"	"
Cote rotie	11,36	16,90	"	"
Rheinwein	8,00—13,31	"	"	"
" Rudesheimer bester	"	"	"	8,40
" gewöhnl.	"	"	"	6,90
" Hambacher	"	"	"	7,35
Tofayer	10,46	"	"	"
Lapalme	"	20,93	"	"
Lunel	"	18,10	"	"
Carcaffone	"	17,22	"	"

Nach Fabbroni's Annahme ist der Alkohol nicht fertig gebildet in dem Wein, und dieser Naturforscher suchte diese Annahme dadurch als richtig hinzustellen, weil der Wein bei der Sättigung mit Pottasche keinen

Alkohol abscheide, was doch in einer selbst sehr verdünnten Lösung von Weingeist in Wasser stattfindet; er betrachtete deshalb den Weingeist als ein Produkt der Destillation. Brande wies jedoch nach, daß der durch basisch essigsaures Bleioryd vom Extraktivstoff befreite Wein bei der Sättigung mit Pottasche Weingeist abscheide, und Gay-Lussac zeigte später, daß bei gewöhnlicher Temperatur in einem luftleeren Destillirapparat mit künstlich abgekühlter Vorlage aus Wein gewöhnlicher Alkohol überdestillire; doch läßt es sich von therapeutischem Standpunkt aus annehmen, daß der Alkohol in einem natürlichen Wein in einer eigenthümlichen Mischung befindlich ist, welche die von dem gewöhnlichen Weingeist abweichenden Wirkungen auf den thierischen Organismus bedingt.

Der Wein wird in den Apotheken zur Bereitung verschiedener Heilmittel gebraucht entweder als Ausziehungsmittel oder als Lösungsmittel, angewendet, zu welchem Zweck gewöhnlich Malaga wein, *Vinum hispanicum s. malacense*, zuweilen aber auch weißer und rother Franzwein *Vinum gallicum album und rubrum*, wohl auch Rheinwein, *Vinum rhenanum*, benützt wird. Für gewisse medicinische Zwecke wird aber auch der Genuß gewisser Weinsorten vorgeschrieben. — Die süßen Weine, welche von den Verdauungsorganen am besten vertragen werden, sind sehr belebend, excitirend, nervenstärkend und wegen ihres Zuckergehaltes sehr nährend, des bedeutenden Alkoholgehaltes aber wegen erbigend und leicht berauschend. Hierher gehören die spanischen und italienischen Weine, Malaga, die Muskat-, Afrikant-, Syrakus- und Cypernweine, der Trebbiano, Frontignan, die Kanariensekte, die Kapweine, der Tokayer und die seg. edlen spanischen, italienischen und französischen Weine, wie Xeres, Pedro Ximenes, Madeira, Crénache, Malvoisir, Tinto, Lacrymâ Christi u. s. w.; sie passen bei großer vitaler Schwäche, *Tubus nervosa*, *Marasmus* und *Graugraena senilis*, nervösen Unterleibskrämpfen, Kardialgien und asthmischer, retrograder Sicht und werden von Hypochondristen gut vertragen. — Die rothen Weine zeigen vermöge ihres Gerbstoffgehaltes zusammenziehende und tonische Eigenschaften, erbigend indessen bedeutend und müssen bei Unterleibsplethora, aktiven Hämorrhoiden und entzündlicher Diathese gänzlich gemieden werden. Hierher gehören die verschiedenen Bordeauxweine, wie St. Julien, Cantarac, Emilion, Chateau Margear, Lafitte, Latour, Larose, Haut-Brion u. s. w. die Rhoneweine, wie Hermitage rouge, die Roussillonweine, wie Tavel, die Burgunderweine, wie Volney, Macon, Chambertin, Romanée, Clos-Begeaut, ferner der spanische Pontac, der portugiesische Portwein und der zwischen Roth- und Rheinweinen stehende deutsche Asmannshäuser; sie eignen sich bei einem Zustand von Erschlaffung in dem reproduktiven System, namentlich bei Blennorrhöen der Respirations-, Harn- und Geschlechtsorgane, Unterleibsverschleimungen, Schleimflüssen in dem Darmkanal, wo sie zusammenziehend und stärkend auf die erschlaffte Faser wirken. — Die weißen Weine zerfallen in die französischen und die deutschen; die ersteren erheben gleichmäßig die sensiblen und irritablen Functionen und sagen schwachen Digestionsorganen zu. Hierher gehören die weißen Burgunder Weine, wie Mersault und Montrachet, die weißen Bordeauxweine, wie die verschiedenen Gravesarten, die Sauternes, zu welchen der Haut-Barsac, Haut-Preignac und St. Bris gerechnet werden, und der Hermitage blanc; sie eignen sich vorzüglich bei der Convalescenz nach schweren Uebeln, sind sehr gute Tischweine und nach Sundein bei Dyskrasien, Racherien, Rhachitis, Atrophie,

Scrophulosis und Scorbut besonders vorzuziehen. Die weißen deutschen Weine erhitzen zwar nicht so sehr wie die französischen, werden jedoch wegen vorherrschender Säure nicht so gut von den Digestionsorganen vertragen, erregen bei Atonie der ersten Wege leicht Eodbrennen, saures Aufstoßen, Magenweh, Darm Schmerzen und Diarrhöe, begünstigen im Uebermaß genossen die Steinbildung und die Gicht. Hierher gehören die Nectar-, die Nar- und Moselweine, die Mainweine, wie Stein- und Keistenweine, Hochheimer, Koftheimer u. s. w.; und die Rheinweine, wie Johannisberger, Liebfrauenmilch, Rüdesheimer, Geisenheimer, Niersteiner, Markobrunner u. s. w.; sie sind Excitantien für das Nervenleben, besonders in seiner irritablen Sphäre, in typhösen Fiebern und chronischen Neurosen; die jungen, so wie die stark säurehaltigen Saal-, Elb- und schlesischen Weine sind jedoch gänzlich zu meiden. — Die mouffirenden Weine wirken rasch belebend und belebend, ohne zu erhitzen, auf die höheren sensiblen Organe sehr erheiternd und vermöge ihres Kohlensäuregehaltes beruhigend auf die Magenerven, besonders bei Krampfbrechen und Kardialgie, und zugleich diuretisch.

Die Weine sind sehr verschiedenen Verfälschungen ausgesetzt, die sich nicht immer durch chemische Agentien entdecken lassen, wie z. B. die mit anderen, geringeren Weinsorten, welche nur von Geübten durch die Geruchs- und Geschmacksorgane erkannt werden. Ein geringer Gehalt von Essigsäure, welcher sich in jedem Wein zeigt, ist dadurch bedingt, daß ein Theil des Weinalkohols bei der Gährung und beim Lagern in nicht vollkommen angefüllten Gefäßen durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffgases oxydirt worden ist; ein Wein ist aber immer um so besser, je weniger er Essigsäure enthält und je schwächer er die Lackmüstinktur röthet. Ist aber die Säuerung bedeutender, so werden oft von den Weinhändlern verschiedene Mittel zur Entfernung derselben angewendet. Die unschädlichste Verbesserung der Weine in dieser Beziehung ist noch diejenige, bei welcher die vorhandene Essigsäure durch Alkalien oder Erden neutralisirt wird. Die auf solche Weise entsäuerten Weine haben eine dunkel grünliche Farbe und einen, wenn auch nicht sauren, doch etwas unangenehmen Geschmack; ist die Neutralisation mit Kali oder Natron vorgenommen worden, so läßt sich dieses leicht an dem Geschmack der essigsauren Salze in dem Rückstand beim Verdunsten des Weines erkennen, und nach Dejeur sollen solche Weine bei der Vermischung mit salzsaurem Kalk eine Trübung geben, die aber nur dann eintreten kann, wenn Alkali im Ueberschuß vorhanden ist, was jedoch nur selten der Fall sein wird; besser ist es, den wässerigen Rückstand von der Verdunstung des Weines mit Schwefelsäure vermischt der Destillation zu unterwerfen, wo die Essigsäure übergeht und leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden kann. Die Abstumpfung der Essigsäure in den Weinen mit Kalk, wodurch aber diese leicht zur Zersetzung und Fäulniß geneigt werden, läßt sich leicht an dem bedeutenden Niederschlag erkennen, den oxalsaures Kali oder Ammoniak darin hervorbringt; ein Niederschlag entsteht aber wegen des vorhandenen weinstein-sauren Kalkes immer, ist aber bei weitem geringer in reinen, als in mit Kalk entsäuerten Weinen. Ist Magnesia zur Entsäuerung der Weine angewendet worden, so läßt sich diese durch den Niederschlag erkennen, den ägende Laugen in solchen Weinen verursachen; ein Niederschlag entsteht zwar auch in unverfälschten Weinen durch die Gegenwart der weinstein-sauren Kali-Thonerde, aber die gefällte Thonerde ist ungemein leicht in einem geringen Uebermaß des Fällungsmittels löslich, was bei der

Magnesia nicht der Fall ist. — Eins der gefährlichsten und strafbarsten Entsäuerungsmittel der Weine ist die Bleiglätte oder das Bleioxyd; dieses bildet nämlich mit der Essigsäure ein leicht lösliches Salz, welches einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack hat und deshalb Bleizucker genannt wird; das Bleioxyd löst sich selbst in sehr verdünnten essigsauren Flüssigkeiten und deshalb auch in essigsäurehaltigem Wein auf, und dieser verliert dadurch seinen sauren und erhält mehr einen süßlichen zusammenziehenden Geschmack. Es ist kaum glaublich, daß in unseren Tagen eine derartige Vergiftung des Weins noch vorkommen könne, da nicht allein der Geschmack, sondern auch die chemischen Reagentien das Vorhandensein des essigsauren Bleioxydes erkennen lassen, muß aber doch in der neueren Zeit wieder vorgekommen sein, da eine deutsche Regierung vor nicht langer Zeit sehr strenge Verordnungen in dieser Beziehung erlassen und die gedrohten Strafen in Ausführung gebracht hat. Am Ende des vorigen Jahrhunderts, wo die Kenntniß der chemischen Reagentien noch unvollkommener war, muß diese Verfälschung des Weins öfter vorgekommen sein, der erst durch Hahnemann's Weinprobe (s. S. 297 und 298 d. B.) gesteuert wurde. Noch sicherer ist aber die Gegenwart von Blei in den Weinen dadurch nachzuweisen, daß man sie mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron vermischt und den abgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die geringste Menge von vorhandenem kohlensaurem oder schwefelsaurem Bleioxyd durch die entstehende schwarze Färbung verrathen wird. Will man das Blei aus bleihaltigen Weinen im metallischen Zustand nachweisen, so dampft man eine größere Menge bis zur Trockne ab und schmilzt den Rückstand für sich oder mit der doppelten Menge schwarzem Fluß vermischt in einem irdenen Tiegel bei heftigem Feuer zusammen; nach dem Erkalten findet sich das Blei auf dem Boden des Tiegels zu einem Korn zusammengesmolzen. Schwefelwasserstoffammoniak kann man nicht als Reagens auf Blei in Weinen benutzen, da diese beim Vermischen mit alkalischen Flüssigkeiten selbst mit alkalischen Mineralwässern eine braune Farbe annehmen und ein schwarzer Niederschlag gebildet wird, der zum Theil vom Farbstoff des Weines, zum Theil aber auch von Eisen- und anderen Metalloxyden herrührt. (Vereiti will sogar in dem in der Nähe Roms wachsenden Wein neben Eisen auch Kupfer als Normalbestandtheil gefunden haben, wovon nur ersteres durch Digestion mit thierischer Kohle dem Wein entzogen wird, während das Kupfer dabei in einem eigenthümlichen, unbekanntem Zustand in dem Wein gelöst bleibt, indem es in diesem weder durch Eisencyanidkalium noch durch blankes Eisen, sondern nur in der mit verdünnter Salpetersäure behandelten Asche des eingedampften und verbrannten Weins durch jene Reagentien nachzuweisen ist. Es ist daher bei Untersuchung anderer Weinsorten auch die Aufmerksamkeit auf einen etwaigen Gehalt von Kupfer zu achten). — Es ist jedoch nicht immer dem Weinhändler bei dem Nachweisen eines Bleigehaltes seiner Weine die Schuld hierüber zuzuschreiben, da oft absichtslos Blei in den Wein kommen kann, der auf Flaschen aufbewahrt wird. In vielen Haushaltungen und Weinhandlungen herrscht nämlich der schlechte Gebrauch, benutzte und zur weiteren Aufbewahrung dienende Flaschen durch Schütteln mit Wasser und Bleischrot zu reinigen; diese setzen sich mitunter sehr fest in dem engen Raum des Bodens, wo sie wegen der gewöhnlichen dunkleren Färbung dieses Theiles der Flasche nur bei sehr vorsichtiger Beschauung erkannt werden. Bleiben nun einzelne Schrotkörner in der Flasche sitzen

und wird auf diese ein säurehaltiger Wein gefüllt, so löst sich beim längeren Liegen etwas Blei auf und vergiftet so den Wein. Dem Verf. ist in dieser Beziehung ein Fall bekannt, wo ein sonst ganz guter Wein in einer Flasche sich sogleich beim Genuß als sehr stark bleihaltig zeigte, das Blei durch Reagentien in reichlicher Menge nachzuweisen war und bei Untersuchung der Flaschen etwa zehn Schrotkörner fest in dem Boden der Flasche sitzend gefunden wurden; auch fand er bei der Untersuchung mehrerer leerer Weinflaschen aus Wirthshäusern Schrotkörner in dem Boden, die so fest saßen, daß sie nur beim Zerbrechen der Flasche herausgenommen werden konnten. Es läßt sich hieraus gewiß entnehmen, daß durch Genuß von Wein entstandene Bleivergiftungen nicht immer durch absichtliche Entsäuerung des Weines mit Bleiglätte verursacht sind, sondern ihr Grund auch in dem erwähnten Gebrauch von Bleischrot zu suchen ist, weshalb vielleicht jene im Jahr 1845 nach dem Genuß von Wein vorgekommenen plötzlichen Todesfälle mehrerer Personen in Jessen auf diese Weise erklärlich werden. Noch viel verwerflicher ist der Gebrauch des Bleischrotes zur Reinigung irdener Krüge, die zur Aufbewahrung von Weinen oder leicht säurenden Bieren benutzt werden sollen; hier ist es nicht die Gefahr des Festsitzenbleibens einzelner Körner, sondern die durch die rauhe Oberfläche bedingte Abreibung des Bleies, welches nun an den Wänden sitzen bleibt und durch die ungemaine Vertheilung um so löslicher wird. Blei kann sich aber nur in blanken Weinen vorfinden und nicht, wie einmal von einer Seite behauptet wurde, in rothen Weinen; der Verf. hat sich in Beziehung auf letztere durch mehrere Male wiederholte Versuche überzeugt, daß beim Versetzen rother Weine mit so viel Bleizucker oder Bleiesig, daß nicht aller Farbstoff abgeschieden wird, in der vom Niederschlag abfiltrirten hellen Flüssigkeit durchaus keine Spur von Blei nachzuweisen war, und dieses erst dann nachweisbar wurde, nachdem der Wein durch weiteren Zusatz von Bleisalz entfärbt worden, also kein Rothwein mehr war.

Bei der Untersuchung von Weinen muß man auch seine Aufmerksamkeit auf einen Gehalt von arseniger Säure nehmen, worauf Runge in seiner technischen Chemie der nützlichsten Metalle, Berlin 1838 S. 276—278 hinweist. Wird nämlich der Wein mit einem arsenikhaltigen Schwefel geschwefelt (s. unten), so kann jener durch die gebildete arsenige Säure vergiftet werden. Man muß daher die Weine, welche nöthigen Falles noch durch Chlor zu entfärben sind, auf die unter dem Artikel „Arsenige Säure“ S. 236 ff. angegebenen Weisen untersuchen. Runge ist der Meinung, daß die selbst beim mäßigen Genuß gewisser Weine entstehenden Uebelkeiten und Kopfschmerzen nicht allein der schwefeligen Säure, sondern auch der arsenigen Säure zuzuschreiben seien und macht dabei noch aufmerksam, daß die Weinhändler nicht jeden Schwefel für gleich tauglich finden und dieses seinen Grund in der Erfahrung haben möge, daß $\frac{1}{1000}$ arseniger Säure in Most gelöst die Gährung gänzlich unterdrückt, also auch ein arsenhaltiger Wein weniger Neigung zum sog. Umschlagen hat. Ein Arsengehalt des Weines kann aber auch durch die erwähnte Reinigungsmethode der Flaschen mit Bleischrot herbeigeführt werden, indem diese sehr häufig Arsen enthalten, welches sich bei der Drydation und Lösung des Bleies ebenfalls oxydirt und löst.

Die Rothweine sollen zuweilen mit Alaun versetzt werden, um ihnen einen zusammenhängenden Geschmack zu ertheilen, und als Prüfungsmittel für diese Verfälschung sind der stark zusammenziehende Geschmack, die Niederschläge durch salzsauren oder salpetersauren Baryt und kohlen-sauren Ammoniak

Fliederbeeren	Schmutzig grüner Niederschlag	Bläulich grauer Niederschlag
Ligusterbeeren	Schmutzig grauer Niederschlag	Hellgrüner Niederschlag
Lactmus	Bräunlich grauer Niederschlag	Rosenrother Niederschl.

Ist letzterer, der Lactmus, nur in geringer Menge im Wein enthalten, so wird er nicht durch die Reagentien niedergeschlagen, wohl aber beim vorsichtigen Verdampfen und Lösen des Extractes in wenig destillirtem Wasser.

Nach Nees v. Esenbeck rührt die schwarzblaue Farbe der Trauben von einem purpurrothen, auf der inneren Seite der äußeren Fruchthülle sich absondernden Farbstoff her, der auf die Weise isolirt wird, daß man die trocknen Hülsen mit Weingeist von 80 % digerirt, die bräunlich gefärbte, durch Säuren hochroth und durch Alkalien grün werdende Tinktur verdunstet, das dunkelrothe, nur schwach sauer reagirende Extract durch Behandlung mit Aether von einem Hartharz befreit und den ungelösten Theil mit absolutem Alkohol so oft behandelt, als dieser noch gefärbt wird, wobei Traubenzucker, Gerbstoff und etwas Farbstoff ungelöst bleiben; die geistige Lösung giebt beim Verdunsten eine purpurrothe, in dünnen Lagen durchscheinende, an der Luft Feuchtigkeit anziehende, sehr schwach sauer reagirende Masse und wird durch Säuren schön hochroth, durch Alkalien schön grün gefärbt und durch Alaun und kohlen-saures Kali wie der reine Rothwein graulich weiß niedergeschlagen. Dieser Farbstoff löst sich in wässrigem Weingeist leichter als in reinem Wasser, und wird deshalb von einem stärkeren Wein in größerer Menge aufgenommen als von einem schwächeren; da er nur durch die freie Säure roth erscheint, so ist es erklärlich, warum die edleren Weinsorten mehr violettroth, die geringeren Landweine, welche weniger Weingeist und mehr Säure enthalten, mehr hochroth erscheinen.

Die Weine sind mehreren Verderbnissen ausgesetzt. Die Bildung von Essigsäure sucht man schon von vornherein dadurch zu vermindern, daß man die Fässer, in welchen der Wein aufbewahrt werden soll, schwefelt, was auf die Weise geschieht, daß man Streifen von Leinwand oder Papier, welche in schmelzenden Schwefel eingetaucht worden sind (sog. Schwefeleinschlagn), in den Fässern verbrennt, wodurch die atmosphärische Luft und dadurch das Mittel zur Essigbildung entfernt wird. Jedoch muß das Schwefeln aus oben angegebenen Gründen mit arsenfreiem Schwefel und nicht zu stark geschehen, indem ein überschwefelter Wein nicht allein einen unangenehmen Geschmack hat, sondern auch üble Folgen verursacht. Man erkennt eine Ueberschwefelung des Weins daran, daß hineingelegtes blankes Silber sich darin braunroth oder schwarz färbt. — Zur Vermeidung der späteren Essigbildung ist es erforderlich, daß die Gefäße, in welchen der Wein aufbewahrt wird, immer voll sind, weshalb der durch Abdunsten im Faß sich verminderte Wein von Zeit zu Zeit ersetzt werden muß. Bei Fässern, von denen Weinproben weggenommen werden sollen und der weggenommene nicht durch anderen ersetzt werden kann, ist es gut, sie durch Hineinwerfen von gereinigten Kieselsteinen voll zu erhalten, was auch bei dem durch bloße Verdunstung verminderten Wein geschehen kann.

Die Weine bleiben mitunter nach beendigter Gährung und längerem Aufbewahren trübe; um sie hell zu machen oder, nach der Kunstsprache, zu schön en, bedient man sich der Hausenblase und verfährt dabei auf folgende Weise. Gute Hausenblase wird ganz klein geklopft, dann mit Wasser

eingeweicht und die Masse mit den Händen zu kleinen Kugeln geballt, die man in Wein einweicht und das Ganze so lange umrührt, bis es sich in eine durchsichtige Gallerte verwandelt hat, die man unter Umrühren mit so viel Wein vermischt, bis das Ganze die Consistenz eines dünnen Honigs angenommen hat, in welcher Form es als Klärungsmittel dient. Früher Wein kann auch auf die Weise geklärt werden, daß man Feuersteine von der Größe, daß sie ins Spundloch gehen, glühend macht und in den Wein wirft; nach 6 Wochen wird der Wein abgezogen und die Operation nöthigen Falles wiederholt; die Feuersteine sind dann mit einer dicken, klebrigen Substanz umhüllt und der Wein selbst hat an Stärke zugenommen und den Charakter eines älteren Weines angenommen. — Die Schönung durch Milch, wie sie vorgeschlagen ist und wohl auch an manchen Orten in Ausführung gebracht wird, ist zwar zweckentsprechend, verdünnt aber den Wein durch das Wasser der Milch.

Dieserigen Weine, welche reich an Extraktivstoff und Farbstoff sind, auch viele dicke, schwere, klebrige Hefen absetzen, wie die rothen Weine, gehen schneller in die Säuerung über, als diejenigen Weine, die aus kälteren Gegenden stammen; so können die Rheinweine, welche wenig Extraktivstoff und noch weniger Zucker und schleimige Theile enthalten, bei zweckmäßiger Behandlung über ein Jahrhundert erhalten werden. Die spontane Säuerung kann nur dadurch abgehalten werden, daß der Wein seinem Temperaturswechsel und insbesondere seinem Zutritt der Luft ausgesetzt ist. — Eine andere Krankheit des Weins besteht in dem sog. Schwerverden oder Fettwerden, welches nach François von dem im Wein enthaltenen Gliadin herrührt, und sich durch Anwendung einer Gerbstofflösung, wodurch das Gliadin niedergeschlagen wird, beseitigen läßt; nach der Fällung wird durch die Hausenblasenlösung der überflüssig zugesetzte Gerbstoff gefällt und hierdurch der Wein zugleich geschönt. Nach Duflös soll das Fettwerden des Weines am zweckmäßigsten dadurch beseitigt werden, daß man dem Wein die unreifen Früchte von *Sorbus domesticus* in gepulvertem Zustand zusetzt, dann gehörig umschüttelt und stehen läßt; nach 14 Tagen bis 4 Wochen ist der Wein vollkommen klar und läßt sich ohne weitere Anwendung von Hausenblasenlösung auf Flaschen füllen. — Ein sicherer Vorbote des baldigen Verderbens des Weines sind die sog. R ahnen, welche allen gegohrnen Flüssigkeiten zuzukommen und eine Vegetation zu sein scheinen; sie bilden sich in den Fässern, wie in dem Hals der Flaschen, in welchen Wein aufbewahrt wird, wenn jene nicht vollständig angefüllt längere Zeit stehen bleiben, und können nur dadurch vermieden werden, daß man sie entweder immer voll erhält oder rasch hinter einander entleert. — Der Schimmelgeschmack des Weines, den er durch Aufbewahren in schlecht gereinigten Fässern erhält, wird durch Schütteln mit reinem, geruchlosem Olivenöl beseitigt.

In Beziehung auf die officinellen Weine ist noch Nachstehendes zu berücksichtigen. Der Malagawein hat eine gesättigt gelbrothe Farbe, einen süßen, kaum etwas bitterlichen Geschmack und ist wie alle südlichen Weine äußerst geistreich und schwer. Man ist der Meinung, daß er ein Kunstprodukt sei, jedoch hat er einen eigenthümlichen, jedem Weinkenner bekannten Grundgeschmack, der sich nicht durch die Kunst hervorbringen läßt; leider wird unter dem Namen Malagawein entweder nur ein mit anderen Weinen versetzter, nach der Kunstsprache lang gemachter Wein, oder auch nur ein Kunstprodukt in den Handel gebracht, weshalb für den pharmaceutischen und medicinischen Gebrauch der oben angegebene Rosinenwein vorzuziehen wäre, da dieser von mehr gleichmäßiger Beschaffenheit dargestellt werden kann. Der

weiße Franzwein besitzt eine weißlichgelbe, lichtgelbe oder gelbe Farbe, einen geistigen, belebenden Geruch und einen süßlichen, zugleich wenig säuerlichen, geistigen Geschmack und gewinnt durch Alter und gehörige Wartung an Güte, wird aber manchmal mit leichten Bayonner Weinen lang gemacht und durch spanische Weine verstärkt. Von den rothen Franzweinen nehmen die Bordeauxweine die erste Stelle ein, da sie nicht allein sehr reich an Zucker und Weingeist sind, sondern auch ein sehr edles Bouquet haben; sie erreichen den höchsten Grad von Vollkommenheit zwischen dem dritten und fünften Jahre, werden aber dann ranzig und erhalten statt ihres früheren angenehmen, schwach zusammenziehenden Geschmacks einen herben, unangenehmen. Die Rheinweine zeichnen sich, wenn sie aus guten Jahrgängen und von einem guten Gewächs stammen, durch einen Reichthum von Bouquet, das durch keine Kunst hervorgebracht werden kann, vor den süßlichen Weinen aus, sind aber ärmer an Zucker und Alkohol; sie haben einen etwas säuerlichen Geschmack, halten sich aber am längsten und verlangen dabei die wenigste Bemühung, denn ein edler, fürs Lager bestimmter Rheinwein braucht nur vier Jahre hinter einander auf frische Fässer gezogen zu werden und kann nachher 20 Jahre auf seinen Hefen liegen; den Rheinweinen nähern sich die Pfälzer Weine, die eher trinkbar werden, sich aber nicht so lange halten. Die Frankenweine haben zwar kein so angenehmes Bouquet wie die Rheinweine, sind aber dagegen reicher an Zucker und ärmer an Säure. Auch die rothen Osener Weine, welche an Stärke den Burgunder Mittelforten gleichen, aber arm an Zucker sind, kein angenehmes Bouquet und viel Säure haben, werden zuweilen zur Bereitung von Medicamenten benutzt. — Bley bemerkte an mehreren, theils französischen, theils rheinländischen Weinen, daß sie beim Stehen in angesenkten Flaschen nach einigen Tagen in einem mäßig temperirten Zimmer eine dunkle Färbung annehmen.

Bei der Untersuchung der Weine hat man seine Aufmerksamkeit auf Vermischung mit anderen gegohrenen Säften, namentlich mit Birnwein, Stachelbeerwein, Johannisbeerwein u. s. w., zu richten. Um diese Verfälschungen zu entdecken, wird der Wein bei vorsichtiger Erhitzung bis zur Syrupsdicke verdunstet und der Rückstand, zur Abscheidung des Weinstein, wieder in einer geringen Menge Wassers gelöst, worauf man beim neuen Verdunsten einen Syrup erhält, der bei etwaiger Vermischung mit oben genannten gegohrenen Säften den eigenthümlichen Geschmack und Geruch der Früchte besitzt; so giebt z. B. ein mit Birnwein vermischter Wein hierbei einen Rückstand, der sehr ausgezeichnet nach Birnmoft riecht und schmeckt, und bei der Verdunstung bis zur Trockne eine halb durchsichtige, sehr zuckerhaltige Masse hinterläßt. Nach Pagenstecher wird die Vermischung mit Obstweinen, welche sehr reich an Kalisalzen sind, am besten durch Platinslösung auf die Weise erkannt, daß man 8 bis 10 Unzen Wein verdunstet, den Rückstand mit 70procentigem Weingeist so lange auswäscht, als dieser noch etwas löst, dann das darin Unlösliche mit 3 Drachmen Wasser übergießt, das Ganze auf ein Filter bringt und das Filtrat mit Platinslösung vermischt; entsteht hierdurch nur ein geringer Niederschlag von Chlorplatinium, so war der Wein unverfälscht, da dessen Weinstein sich in geringer Menge im Wasser gelöst hat; bildet sich aber ein sehr reichlicher Niederschlag, so war Obstwein zugesetzt, dessen im Wasser leicht lösliche Kalisalze mit dem Platinchlorid das fast unlösliche Doppelsalz bilden.

Die Verstärkung der Weine durch Zusatz von Alkohol, was nicht selten geschieht, läßt sich chemisch nicht nachweisen; nur im Anfang ist sie für feine, geübte Gaumen erkenntlich, bei längerem Lagern verschwindet aber

auch der hervortretende Geschmack solcher Weine, die übrigens sehr beraus-
schend wirken und leicht Kopfschmerzen erregen.

Der Aepfelwein oder Cider ist ein im nördlichen Frankreich und
in einigen Gegenden Deutschlands sehr allgemeines Getränk, welches auf die
Weise bereitet wird, daß man reife Aepfel, wenn auch nicht immer die
besseren und öfters mehrere Sorten unter einander, zerquetscht und auspreßt,
die ausgepreßte Masse mit heißem Wasser übergießt und nochmals auspreßt,
und den Saft in Fässern im Keller der Gährung überläßt; diese tritt oft
erst im März ein, und häufig wird die Flüssigkeit vor beendiger Gährung
auf Flaschen gefüllt und verkorft, wo man dann den moussirenden
Aepfelwein erhält.

Der Birnwein, Poirée oder Perry, wird wie der Aepfelwein dar-
gestellt, hat aber durch die Kerne gewöhnlich einen weniger angenehmen
Beigeschmack.

Der Meth, welcher schon von den ältesten scandinavischen Völkern als
weinartiges Getränk benutzt wurde, wird auf die Weise bereitet, daß man
1 Theil Honig in $2\frac{2}{3}$ Theilen kochendem Wasser auflöst und die Lösung
mit verschiedenen aromatischen Stoffen, wie Gewürznelken, Muskatblüthen
u. s. w. und einer Portion Malzschrot versetzt und durch ein hineingelegtes
Stück geröstetes Brod, welches zuvor in Bierhefen getaucht wurde, in Gährung
versetzt. Der Meth der Alten soll aus einer Infusion von getrockneten
Schlüsselblumen, die mit Honig versetzt und in Gährung gebracht wurde,
bestanden haben.

Durch Destillation gegohrener Flüssigkeiten erhält man verschiedene wein-
geisthaltige Flüssigkeiten, die unter verschiedenen Namen bekannt sind, und,
obgleich in Beziehung auf Weingeistgehalt ziemlich gleich, einen verschiedenen
Werth haben. Das aus Bier oder der gegohrenen Maische von Getreide
erhaltene Destillat heißt Frucht-, Korn- oder Getreidebranntwein,
das aus den gegohrenen Kartoffeln erhaltene Kartoffelbranntwein, das
aus Wein oder Weihenese erhaltene Wein- oder Franzbranntwein,
Hefenbranntwein, Tresterschnapps, auch Coignac, das aus ge-
gohrenen Pflaumen erhaltene Slivovitzka, das aus gegohrenen Kirschen
erhaltene Kirschwasser, das aus gegohrenem Reis oder dem Samen der
Areca-Palme erhaltene Arak, das aus gegohrenem Zuckersyrup gewonnene
Rum, das aus gegohrenem Zuckerrohrsaft erhaltene Tassia oder Ra-
tassia, das aus Aepfelwein gewonnene Aepfelbranntwein (ein aus-
gezeichnetes Surrogat des Coignacs, Obr.), das aus gegohrenen Wacholder-
beeren gewonnene Wacholderbranntwein, Genièvre oder Gin
u. s. w. Eine jede dieser verschiedenen Branntweinarten enthält neben
Alkohol und Wasser ein eigenthümlich riechendes Del und nicht selten auch
geringe Mengen von Essigsäure, Essigäther, Ammoniak, Blausäure oder
andere ähnliche, theils präeristirende, theils erst im Proceß der Gährung
erzeugt werdende, flüchtige Stoffe, welche den eigenthümlichen Geruch und
Geschmack, so wie auch den merkantilen Werth derselben bestimmen.

Wird Weingeist über riechende oder aromatische vegetabilische Stoffe
abdestillirt, so erhält man die destillirten Geiste (s. Tabellen), die einen
Weingeistgehalt von 56 bis 80% haben und als äußerliche Heilmittel
dienen; wird hingegen ein mehr verdünnter Weingeist über solche Stoffe so
weit abdestillirt, daß das Destillat ohngefähr 35 bis 40% Weingeistgehalt
hat, so erhält man die als Genußmittel dienenden Aquavite oder ge-
wöhnlichen Schnappsarten, wie über Kümmel den Kümmelschnapps, über
Pomeranzenschalen den Pomeranzenschnapps, über Pfefferminztraut den

Pfefferminzschnapps u. s. w., die sich je nach der Menge der aufgenommenen ölig-ätherischen Theile einfacher oder doppelter Kummel- u. s. w. Schnapps genannt und auch auf die Weise bereitet werden, daß man die ätherischen Oele in Weingeist auflöst und dann so viel weiches Wasser zusetzt, um den verlangten Grad von Stärke zu haben. — Sind die von dem Weingeist entweder bei der Destillation oder bei der Lösung aufgenommenen Stoffe von angenehmem Geruch, so stellen sie die wohlriechenden Wässer oder Geiste dar, wie Eau de Lavende, Eau de Cologne u. s. w., die als Parfümerien benutzt werden. — Wird dem gewürzten Brantwein oder Weingeist so viel Zucker zugefetzt, als er zu lösen vermag, so entstehen daraus die verschiedenen Arten von Liqueuren, bei deren Bereitung besonders darauf zu sehen ist, daß der Zucker mit vielem Wasser und lange gekocht wird, um seine Neigung zum Krystallisiren zu verlieren und an süßender Kraft zu gewinnen, und daß die Zuckerlösung kochend heiß mit dem gewürzten Weingeist vermischt wird, wodurch der Liqueur eine gleichsam ölartige Beschaffenheit und den Charakter eines hohen Alters annimmt.

Eigenschaften des Weingeistes.

Der reine, wasserfreie Weingeist ist eine farblose, wasserhelle, dünnflüssige und deshalb sehr bewegliche Flüssigkeit; sein spec. Gewicht ist bei $+ 15^{\circ} = 0,7947$, bei $+ 17,88^{\circ} = 0,79235$, bei $+ 20^{\circ} = 0,791$ und bei $78,44^{\circ} = 0,73869$. Er hat einen durchdringenden und angenehmen geistigen Geruch, besonders beim Erwärmen, und einen scharfen, brennenden Geschmack, der durch Verdünnung mit Wasser bedeutend abnimmt, und dessen Schärfe dadurch bedingt ist, daß der Weingeist von den lebenden weichen Theilen, mit denen er in Berührung kommt, das Wasser bis zu dem Grade aufnehmen kann, daß sie absterben, und deshalb der Tod erfolgen kann, wenn der Weingeist verschluckt wird und bis in den Magen gelangt. Selbst im verdünnten Zustand kann er, im Uebermaß genossen, noch gefährliche Folgen haben, worüber oben bei den Wirkungen und der Anwendung des Weingeistes zu vergleichen. Der Weingeist ist ein Nichtleiter der Elektrizität und wird durch die Entladung der elektrischen Säule fast gar nicht zersetzt; er bricht stark das Licht und phosphorescirt beim Erwärmen im Dunkeln. Der Weingeist wird selbst bei den höchsten Kältegraden, die man bis jetzt hervorbringen konnte, nicht fest; selbst die durch verdunstende flüssige Kohlensäure, wobei nach Thilorier die Temperatur auf $- 90^{\circ}$, nach Bouillet aber nur auf $- 72,5^{\circ}$ sinkt, stattfindende Wärmeentziehung war nicht hinreichend, ihn in den festen Zustand überzuführen; doch will ihn Hutton bei einer Temperaturerniedrigung bis auf $- 79^{\circ}$ C. zum Gefrieren gebracht und dadurch in drei verschiedene über einander geschichtete Substanzen zerlegt haben; Thilorier beobachtete, daß ein Gemische von wasserfreiem Weingeist mit flüssiger Kohlensäure nach der Aufhebung des Druckes wahrscheinlich in Folge einer chemischen Verbindung erstarrte, aber schon bei $- 67^{\circ}$ wieder flüssig wurde. Wasserhaltiger Weingeist verwandelt sich bei hohen Kältegraden in ein Gemenge von Weingeist und Eis. Der Weingeist dehnt sich nach Tralles durch den Einfluß der Wärme zwischen $- 26^{\circ}$ und $+ 37^{\circ}$ C. ziemlich gleichförmig aus und die Ausdehnung beträgt auf jeden Grad 0,000846 vom Volumen des Weingeistes; nach Bouillet zieht er sich auch unter dem Gefrierpunkt sehr regelmäßig zusammen und kann deshalb mit Sicherheit zur Bestimmung sehr niedriger Temperaturgrade benutzt werden (Weingeistthermometer). Der wasserfreie Weingeist kocht nach Gay-Lussac bei einem Luftdruck von 28" par. bei $+ 78,41^{\circ}$ C., nach von Delin bei 27" par.

Barometerst. bei $+ 77,323^{\circ}$ C., wobei die Temperatur abwechselnd bis zu $\frac{1}{4}$ Grad fällt und steigt; er verwandelt sich hierbei in einen farblosen Dampf, welcher bei der Temperatur des kochenden Weingeistes den 400fachen, bei der des kochenden Wassers den 488fachen Raum des flüssigen Weingeistes einnimmt; das spec. Gewicht des Alkohol dampfes verhält sich zu dem des Wasserstoffgases bei gleicher Temperatur und Pression wie 23 : 1. Dieser Dampf ist höchst brennbar und verbrennt, wenn er mit Sauerstoffgas vermengt und durch den elektrischen Funken oder einen brennenden Körper entzündet wird, mit heftiger Explosion, wobei er sein 3faches Volumen Sauerstoffgas aufnimmt und sein doppeltes Volumen Kohlen Säuregas und Wasser bildet. In hoher Temperatur, beim langsamen Streichen durch eine glühende Porcellanröhre, wird nach Saussure der Dampf von (wasserhaltigem, 87procentigem) Weingeist unter Abfezung von wenig Kohle in eine flüchtige, theils feinblättrig krystallisirte, theils flüssige, ölarartige, bräunliche, brenzlich benzöartig riechende, nicht in Wasser, aber in Weingeist lösliche Substanz und in Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum und Kohlenoxydgas verwandelt. Auch der flüssige Weingeist ist, weil er stets mit einer Atmosphäre seines Dampfes bedeckt ist, sehr brennbar und verbrennt ziemlich rasch und vollständig mit sehr großer Flamme, welche nur an ihrem oberen Rande leuchtet und daran gehaltene größere und kalte Gegenstände beruht; wasserhaltiger Alkohol brennt zwar schwieriger, aber mit mehr leuchtender Flamme. Aus den Produkten der Verbrennung und der Ermittlung seines Aequivalentengewichtes ist die Zusammensetzung des Weingeistes der Formel $C_4 H_6 O_2$, entsprechend berechnet worden, was durch die späteren Analysen von Duflos, Dumas und Boullay u. A. bestätigt wurde. Beim flammenden Verbrennen absorbirt der Weingeist 12 Aequiv. Sauerstoff und verwandelt sich in 4 Aequiv. Kohlen Säure und 6 Aequiv. Wasser; wird er aber an einem Draht entzündet, auf welchen eine Platinspirale gesetzt ist, und nach eintretendem Glühen derselben die Flamme ausgeblasen, so glühet diese durch den anströmenden Weingeistdampf fort, wobei aber weniger Sauerstoffgas absorbirt und brenzliche Essigsäure (Lampensäure), Kohlen Säure und Wasser gebildet wird; kommt er endlich mit Platinmohr oder im höchst verdünnten Zustand mit atmosphärischer Luft in Berührung, so nimmt er, ohne eine Verbrennungsercheinung (außer Temperaturerhöhung) zu zeigen, 4 Aequiv. Sauerstoffgas auf und verwandelt sich in 1 Aequiv. Essigsäure und 3 Aequiv. Wasser. In niedriger Temperatur erleidet der Weingeist durch den Einfluß der Luft keine andere Veränderung, als daß er aus dieser Wasser aufnimmt und selbst etwas Luft absorbirt.

Zum Wasser hat der Weingeist überhaupt eine große Verwandtschaft und mischt sich mit ihm in allen Verhältnissen unter Verdichtung und Wärmeentwicklung, mit Eis unter Temperaturerniedrigung. Die Anziehung zum Wasser ist so groß, daß er nicht allein bei gewöhnlicher Temperatur aus der umgebenden Luft Feuchtigkeit anzieht, weshalb der wasserfreie Weingeist auch in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muß, sondern auch nach Delin beim Kochen in offenen Gefäßen durch Wasseranziehung schwächer wird, und er mehrere in ihm unlösliche Substanzen aus Wasser und umgekehrt Wasser in Weingeist aufgelöste Substanzen niederschlägt. Die Verdichtung, die beim Vermischen von Weingeist und Alkohol stattfindet, nimmt in dem Maße zu, als mehr Wasser zugesetzt wird, bis das Gemische aus 100 Theilen Weingeist und 116,23 Theilen Wasser besteht, was nahe 1 Aequiv. Weingeist und 6 Aequiv. Wasser entspricht (wo dem Volumen noch 53,939 Th. Weingeist mit 49,836 Th. Wasser zu 100 Volumentheilen

vermischt sind und demnach die Verdichtung 3,775 Volumentheile beträgt); von diesem Punkt an wird die Verdichtung immer geringer, bis zuletzt eine scheinbare Vermehrung statt zu finden scheint. Der Weingeist erleidet durch die Vermischung mit Wasser, außer der Verdichtung in seinen Haupteigenschaften keine wesentliche Veränderung; ein geringer Wassergehalt erhöht nach Tralles den Kochpunkt nicht und nach Sommering ist Weingeist mit 2 bis 3% Wassergehalt sogar etwas flüchtiger als wasserfreier, wogegen 94procentiger eben so flüchtig wie dieser ist und bei der Destillation von 95procentigem anfangs ein schwächerer und zuletzt wasserfreier, bei der Destillation von weniger als 94procentigem aber anfangs immer ein stärkerer Weingeist übergeht. Die verschiedenen Arten des in den Apotheken gebräuchlichen Spiritus sind Mischungen von Weingeist und Wasser, die sich, wie bereits oben angeführt, als chemische Verbindungen von Weingeist mit $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4 und 10 Aequiv. Wasser betrachten lassen, und deren Weingeistgehalt durch die aufgeführten Tabellen mittelst Ermittlung des spec. Gewichtes sowohl dem absoluten Gewicht als dem Volumen nach ermittelt wird.

Der Weingeist ist ein Auflösungsmittel sehr vieler Substanzen. Von den einfachen Stoffen löst er bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung Phosphor, Schwefel und Jod auf; die kochend gesättigte Lösung des Schwefels setzt diesen beim Erkalten in kleinen, körnigen, glänzenden, fast farblosen Krystallen ab, hat einen eigenthümlichen, unangenehmen, hepatischen Geruch und wird durch Wasser getrübt; läßt man Weingeist und Schwefel in Dämpfen auf einander wirken, so bildet sich eine rothgelbe Flüssigkeit, welche deutlich einen durch Zersetzung von Weingeist gebildeten Schwefelwasserstoff enthält und wie eine gewöhnliche Schwefelwasserstofflösung die Metallsalze fällt. Die kochend gesättigte Lösung des Phosphors läßt beim Erkalten $\frac{1}{4}$ Phosphor fallen und leuchtet im Dunkeln, besonders wenn sie mit Wasser vermischt wird; nach Grotthuf bilden die phosphorhaltigen Dämpfe dieser Lösung im Dunkeln eine mehrere Zoll hohe, schwach leuchtende, aber nicht wärmende Flamme, wenn man jene in einem langen, zur Hälfte angefüllten Glase in bis zu 80° C. erwärmtes Wasser taucht. Jod scheidet sich aus der braunen in der Wärme gesättigten Lösung in kleinen glänzenden Krystallen ab; beim längeren Stehen dieser Lösung bildet sich, besonders unter Mitwirkung von Wärme, Jodwasserstoffsäure und zuletzt nimmt die Flüssigkeit einen Aethergeruch an. Chlor und Brom bewirken eigenthümliche, unten zu beschreibende Zersetzungen des Weingeistes. Auf Kohle, Bor und Kiesel wirkt er nicht; er nimmt sein 23aches Volumen Cyangas und eine sehr große Menge Ammoniakgas auf. Er bildet mit Schwefelkohlenstoff eine Flüssigkeit, in der bei Zusatz eines Alkali's eine eigenthümliche, unten zu beschreibende Zersetzung eintritt. Durch Kalium und Natrium wird der Weingeist unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aether zersetzt. Mit Kali und Natron bildet er Lösungen, die anfangs farblos sind, beim längeren Stehen aber durch Bildung eines eigenthümlichen Körpers braun werden. Die erdigen Alkalien lösen sich nur sehr wenig, die eigentlichen Erden und Metalloryde gar nicht, die Schwefelalkalimetalle aber leicht in Weingeist. Durch die Säuren wird er in Aether verwandelt, der sich als ein den Salzbasen analoger Körper mit den Säuren sowohl zu sauren als neutralen Verbindungen (s. unten) vereinigen kann. Die leicht desoxydirbaren Säuren, wie Salpetersäure, Chlorssäure u. s. w., können aber auch auf den Weingeist in anderer Weise zersetzend wirken (s. Zersetzungsprodukte des Weingeistes). Der Weingeist löst viele Haloid- und Sauerstoffsalze, besonders solche, die an der Luft zerfließlich sind, und verbindet sich sogar mit mehreren in

bestimmten Verhältnissen zu krystallisirbaren Salzen, die von Graham, der sie zuerst darstellte, Alkoholate benannt wurden; der Weingeist spielt in diesen Verbindungen, von denen die mit Chlorcalcium, salpeterfaurer Kalkerde und Magnesia, Chlormangan und Chlorzink bekannt sind, die Rolle des Krystallwassers. Schwefelsalze, schwefelsaure Salze, Sauerstoffsalze mit leicht entweichendem Krystallwasser und in Wasser unlösliche Salze sind in Weingeist unauflöslich. Er löst alle Wasserstoffäuren mit einfachem oder zusammengesetztem Radikal, alle Aetherarten, die Pflanzenalkaloide, die meisten Zuckerarten, Harze, ätherische Oele, Wachs u. s. w. mehr oder minder leicht und stellt in diesen Lösungen eine Menge von Heilmitteln dar, von welchen die durch Ausziehung oder Destillation von Pflanzenstoffen erhaltenen in den Tabellen aufgeführt, die Lösung des Jodes S. 24, die der Schwefelsäure S. 175 und 176, die des Kali's S. 199 und 200, die des Ammoniak's (in Verbindung mit mehreren anderen Stoffen ätherischer oder extractiver Beschaffenheit) S. 275 bis 280, die des Eisenchlorürs S. 317, die des Eisenchlorides S. 321, die des eisenchloridhaltigen Salmiak's S. 325, die der Blausäure S. 417, und verschiedene andere oben unter Anwendung des Weingeistes angegeben sind. — Den Alkoholaten sich anschließende Verbindungen des Weingeistes sind die sogenannten Weingeistfirnisse, welches Auflösungen von Harzen in Weingeist sind, die beim Aussetzen an die Luft zu einem glänzenden, durchsichtigen, meistens noch Weingeist enthaltenden Körper austrocknen und dazu bestimmt sind, gewisse Gegenstände nicht allein mit einem glänzenden Ueberzug zu versehen, zu lackiren, sondern auch dieselben gegen den Einfluß der Luft und der Feuchtigkeit zu schützen. Zur Bereitung der Weingeistfirnisse, die häufig in den Apotheken verlangt werden, wendet man die glänzendsten und farblosesten Harze an; von den vielen Vorschriften hierzu scheinen nachstehende die besten zu sein:

- a) 6 Th. Sandarach, 3 Th. Mastix, 1 Th. Clemi, $\frac{1}{4}$ Th. venetianischen Terpenthin, 4 Th. gröblich zerstoßenes Glas und 32 Th. Weingeist;
- b) 12 Th. Sandarach, 4 Th. Clemi, 2 Th. Anime, 1 Th. Camphor und 64 Th. Weingeist;
- c) 6 bis 8 Thl. Schellack, 3 bis 4 Th. Sandarach, 1 Th. venetianischen Terpenthin, 4 Th. Glaspulver und 60 Th. Weingeist;
- d) 8 Th. Schellack, 8 Th. Sandarach, 4 Th. Mastix und 80 Th. Weingeist.

Das Glaspulver verhindert bei der Digestion der Harze mit Weingeist das Zusammenkleben derselben und befördert dadurch die lösende Wirkung des letzteren; der Terpenthin bewirkt, daß der aufgetragene Firniß beim Trocknen etwas weich bleibt und keine Sprünge bekommt. Der beste Firniß wird aus Gopal erhalten, der sich jedoch schwierig in Weingeist löst; man soll nach Berzelius seine Auflösung am besten dadurch bewirken, daß man ihn im gepulverten Zustand mit Aether übergießt und damit so lange in Berührung läßt, bis er zu einer syrupdicken Masse aufgequollen ist, die man dann bis zum angehenden Sieden erhitzt und nach und nach mit kleinen Mengen warmem alkoholisirtem oder wasserfreiem Weingeist vermischt und umschüttelt, wo sich dann der Gopal zu einer farblosen Flüssigkeit löst, welche nach Belieben noch mit Weingeist verdünnt werden kann. — Die Färbung der Weingeistfirnisse mit Gelb geschieht durch Curcuma, Orlean, Safran oder Gummigutt, mit Roth durch Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Saflor und Alfannawurzel, mit Grün durch essigsaures Kupferoryd; will man sie undurchsichtig und zugleich farbig machen, so vermengt man sie durch

Zusammenreiben mit einer undurchsichtigen Farbe, wie mit Bleiweiß, Chromgelb, Zinnober, Berliner- oder Pariserblau, Indig, ausgeglühtem Kienruß u. s. w. — Der sog. Goldfirniß wird auf die Weise bereitet, daß man 4 Th. Körnerlack, 4 Th. Sandarach, 4 Th. Mastix, 4 Th. Glemi und 1 Th. Drachenblut in 192 Th. höchstrectificirtem Weingeist löst und den rothen Firniß mit einem anderen, in welchem statt des Drachenblutes dieselbe Menge Gummigutt gelöst ist, in dem Verhältniß mischt, daß die verlangte Farbe hervortritt.

Produkte von der Zersetzung des Weingeistes.

a. Zersetzung des Weingeistes durch Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Körper. Wird der Weingeist im verdünnten Zustand in der größtmöglichen Oberfläche dem Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffgases ausgesetzt, so geht er erst in zwei nicht saure Stoffe, in Aldehyd und Acetal, und diese endlich in Essigsäure über, wobei gleichzeitig Wasser, zuweilen auch Essigäther, aber niemals Kohlensäure gebildet wird. Beim Leiten von Weingeistdampf, der mit Sauerstoffgas vermengt ist, durch glühende Röhren oder beim Verbrennen des Weingeistes am Davy'schen Glühlämpchen bilden sich ganz analoge Produkte, nur geht die Drydation etwas weiter, indem man neben Essigsäure und Wasser auch Kohlensäure, Ameisensäure und zwei andere saure Produkte, die Aethersäure und Lampensäure erhält. Durch Behandlung des Weingeistes mit Braunstein und Schwefelsäure bilden sich Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyd und hiermit vermischt auch Aether und dessen Verbindungen mit Essigsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure. Durch Salpetersäure wird Aldehyd, Essigsäure und bei Ueberschuß auch Dralsäure gebildet. Chlorsäure und Bromsäure bedingen mit sehr heftiger Einwirkung die Bildung von Essigsäure und Chlor- oder Bromwasserstoffsäure. Ganz eigenthümlich ist noch die Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist, wenn die Säure Quecksilberoxydul oder Silberoxyd aufgelöst enthält, wobei sich bei energischer Einwirkung ein krystallinischer Niederschlag bildet, in welchem die Dryde mit einer stickstoffhaltigen Säure verbunden ist, die wegen der leichten, mit einem heftigen Knall verbundenen Zersetzung Knallsäure heißt. Wird rauchende Salpetersäure, mit der zehnfachen Menge starken Weingeist vermengt, so lange erwärmt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, so wird die Flüssigkeit nach Rousch als tiefroth, jedoch ist die gebildete rothe Substanz noch nicht untersucht.

Der Aldehyd wurde zuerst von Döbereiner unter dem Namen Sauerstoffäther beschrieben und durch Destillation von concentrirter Schwefelsäure mit Braunstein und Weingeist dargestellt; Liebig wies aber nach, daß dieser Sauerstoffäther ein Gemische von zwei eigenthümlichen Körpern, dem Aldehyd und Acetal sey; es entsteht, außer in den oben angegebenen Fällen, bei der Zersetzung des Aethers in glühenden Röhren und bei der trocknen Destillation des Holzes. Man erhält den Aldehyd rein auf die Weise, daß man ein Gemische von 6 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser und 4 Th. Weingeist von 80% in einer wenigstens dreimal größeren Retorte mit luftdicht angelegtem Kühlapparat bei sehr gelinder Wärme der Destillation unterwirft, bis kein Schäumen mehr statt findet und 6 Theile Destillat übergegangen sind; dieses wird mit seinem gleichen Gewicht Chlorcalcium bis zur Hälfte und das Destillat nochmals über seinem gleichen Gewicht Chlorcalcium rectificirt, so daß man zuletzt nur 1½ Theile Destillat hat. Dieses besteht nun zum großen Theil aus Aldehyd und ist noch mit Weingeist, etwas Wasser, Essigäther und Ameisenäther vermischt; es wird mit seinem gleichen Volumen Aether vermischt und die

Mischung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, wo sich eine Verbindung von Ammoniak mit Aldehyd niederschlägt, die nach dem Waschen mit Aether an der Luft getrocknet wird. Man löst 2 Theile dieser Verbindung in 2 Theilen Wasser und übergießt die Lösung in einer tubulirten Retorte, an die ein mit Eis umgebener Kühlapparat luftdicht angefügt ist, mit einem Gemische aus vier Theilen Wasser und 3 Theilen Schwefelsäure, erhitzt vorsichtig und rectificirt das Destillat zweimal über seinem gleichen Volumen Chlorcalcium, wo man den Aldehyd wasserfrei erhält, bei einer 25 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur im Wasserbad. — Der Aldehyd bildet eine wasserhelle, farblose, das Licht brechende Flüssigkeit, ist bei + 18° C. von 0,79, in Dampfform von 1,532 spec. Gewicht und hat einen eigenthümlichen, ätherartigen, erstickenden Geruch; er siedet bei + 18° C., ist neutral, leicht entzündlich und mit weißer, blasser Flamme brennbar und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Weingeist und Aether; aus der wässrigen, aber nicht aus der weingeistigen Lösung, wird er durch Sättigen mit Chlorcalcium abgeschieden. An der Luft, besonders aber in Berührung mit Platinmoth, aber auch durch Einwirkung von Salpetersäure (unter Entwicklung salpetriger Säure) geht er in Essigsäurehydrat über; er löst Schwefel, Phosphor und Jod, und wird durch Chlor und Brom unter Bildung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in chlor- oder bromhaltige ölarartige Produkte verwandelt; in Berührung mit wässrigem Chlor oder verdünnter Schwefelsäure geht er in verdünnte Essigsäure über. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Aldehyd verdickt und braun, zuletzt scheidet sich ein schwarzes kohlenartiges Gerinnsel ab; durch Kalihydrat wird er in einen harzartigen Körper verwandelt (s. unten); mit Silberoxyd und Wasser erwärmt, reducirt er einen Theil des Drydes und bekleidet das Gefäß mit einem spiegelglänzenden Ueberzug von Silber, während in Flüssigkeit der andere Theil Silberoxyd in einer neugebildeten Säure, Aldehydsäure, gelöst ist. Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Aldehyd, in der Wärme findet aber Wasserstoffentwicklung statt und es bildet sich ein Kalisalz, welches, abweichend von der durch Sättigung mit Ammoniak entstehenden Verbindung, bei der Erhitzung mit wasserhaltigen Säuren kein Aldehyd giebt. Der Aldehyd ist nach Liebig der Formel $C_4H_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt, unterscheidet sich also von dem Weingeist dadurch, daß er 2 Aequiv. Wasserstoff weniger enthält, woher auch sein Name durch Abreviatur von Alcohol dehydrogenatus gebildet worden ist; verdoppelt man die Formel, so erhält man die des Essigäthers. Liebig betrachtet den Aldehyd als das Drydhydrat eines hypothetischen Radikales, des Acetyls = C_4H_3 , von dem zwar das erste Dryd = C_4H_3O noch nicht bekannt ist, aber das zweite Dryd in Verbindung mit Wasser die Aldehydsäure oder acetylige Säure = $C_4H_3O + HO$ und das dritte Dryd die Essigsäure oder Acetylsäure = $C_4H_3O + HO$ darstellt. — Läßt man den Aldehyd eine Zeitlang bei einer Temperatur von 0° stehen, so verliert er nach Fehling seine Mischbarkeit mit Wasser und verwandelt sich in lange, durchsichtige, eisartige Nadeln, welche eine zusammenhängende Masse bilden, die sich bei + 2° C. wieder in eine durchsichtige Flüssigkeit verwandelt, welche nun aber von schwächerem Geruch als der Aldehyd ist, erst bei + 94° siedet, mit Kalihydrat nicht braun wird, auf Silberoxyd nicht wirkt und sich nicht mit Ammoniak verbindet, aber dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Aldehyd hat, in Dampfform aber 3mal schwerer ist; er ist Glaldehyd benannt worden. — Läßt man reinen Aldehyd in verschlossenen Gefäßen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bilden sich nach Liebig lange, feine Nadeln oder weiße, durchsichtige, farblose Säulen, die bis zu

einem gewissen Zeitpunkte an Größe zunehmen und sich besonders dann zu bilden scheinen, wenn Körper mit unebener Oberfläche in dem Aldehyd liegen; diese Krystalle verschwinden zuweilen wieder in der Flüssigkeit, ohne daß man sie in der Auflösung nachweisen kann. Liebig hat diesen Körper Metaldehyd benannt; er krystallisirt in harten, zerreibbaren, vierseitigen Prismen, verdampft bei $+ 12^{\circ}$ ohne zuvor zu schmelzen, und verdichtet sich dann in der Luft zu feinen, schneeähnlichen, leichten Flocken, löst sich nicht im Wasser, aber leicht im Weingeist, woraus er krystallisirbar ist, und hat nach Fehling dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Aldehyd. — Wird Aldehyd mit Ammoniak gesättigt, so scheidet sich eine krystallinische Verbindung, die von J. W. Döbereiner zuerst durch Sättigung seines Sauerstoffäthers mit Ammoniakgas dargestellt wurde und Liebig die Gelegenheit zur Entdeckung des Aldehydes gab. Die Darstellung dieser Verbindung, Aldehyd-Ammoniak oder Acetyloryd-Ammoniumoryd benannt, ist oben bei der Bereitung des Aldehydes angegeben. Es bildet farblose, durchsichtige, glänzende, spitze, rhombische Krystalle, welche das Licht stark brechen und leicht pulverisirbar sind; es schmilzt bei 70 bis 80° und destillirt im verschlossenen Raum unverändert, bei Luftzutritt mit Rücklassung eines braunen harzigen Körpers über; es ist entzündlich und verbrennt mit gelber Flamme; es riecht terpenthinartig, nimmt aber mit der Zeit den Geruch nach verbrannten Federn an, wobei es sich zugleich sowohl an der Luft als in hermetisch verschlossenen Gefäßen bräunt; nur unter einer Schicht Aether hält es sich längere Zeit, doch auch nicht auf die Dauer. Das Aldehyd-Ammoniak löst sich in jedem Verhältnis in Wasser zu einer alkalisch-reagirenden Flüssigkeit, auch in Weingeist, Acetal und Essigäther, aber nur wenig in gewöhnlichem Aether; eine concentrirte Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoryd einen leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löslichen Niederschlag, welcher Salpetersäure, Silberoryd, Ammoniak und Aldehyd enthält und beim Erwärmen mit Wasser Aldehyd und metallisches Silber giebt. Das Aldehyd-Ammoniak ist nach Liebig nach der Formel $C_4H_3O + H_3N + HO$ zusammengesetzt; Berzelius betrachtet den organischen Bestandtheil der Verbindungen des Aldehydes mit Ammoniak und Kali als das Hydrat einer Säure, die er unteracetylige Säure $= C_4H_3O$ nennt und im wasserhaltigen Zustand mit dem Aldehyd isomer ist und in diesen übergeht; das Aldehyd-Ammoniak benennt er dem zufolge unteracetylige saures Ammoniumoryd $= H_3NO + C_4H_3O$. — Wird Aldehyd mit Kalium gelinde erwärmt, so bildet sich unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas eine syrupsdicke Flüssigkeit, welche beim Verdunsten im luftleeren Raum ein weißes, schwach alkalisch schmeckendes, an der Luft sich nicht färbendes Salz, das unteracetylige saure Kali $= KO + C_4H_3O$, hinterläßt; die Lösung reducirt die Silbersalze in der Wärme und wird durch Säuren zerlegt, ohne daß man jedoch ein Freiwerden von Aldehyd beobachten kann. —

Wird der Aldehyd mit Kalilauge in Berührung gebracht, so bildet sich ein brauner, harzartiger Körper, das Aldehydharz, welches auch bei der Einwirkung von Kali auf Weingeist, Aether, aldehydhaltige Flüssigkeiten und Acetal entsteht; es löst sich in Kali und wird hieraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt; das Kali nimmt dabei, außer der sich nur unter gewissen Umständen bildenden Essigsäure und Ameisensäure, eine Säure auf, die Silbersalze ohne Aufbrausen reducirt. Das durch Wasser gefällte Aldehydharz besteht nach Liebig aus 65,68 Kohlenstoff, 7,08 Wasserstoff und 27,24 Sauerstoff, das durch Schwefelsäure gefällte und mit Weingeist gereinigte aus 73,55 Kohlenstoff, 7,76 Wasserstoff und 18,99 Sauerstoff; für

erefiere wäre etwa die empirische Formel $C_3 H_2 O$, für letzteres $C_5 H_3 O$ zu berechnen. — Wird Kalihydrat mit einem Gemische von 1 Theil Aldehyd und 4 Theilen Wasser in einem Destillirapparat erhitzt, so geht eine im hohen Grade durchdringend geistig riechende, die Augen heftig schmerzende, brennbare und mit Wasser mischbare Flüssigkeit über und auf der alkalischen Flüssigkeit in der Retorte schwimmt eine weiche, gelbe oder gelbbraune Masse, welche leicht löslich in verdünnter Kalilauge und in Weingeist ist und daraus nach dem Sättigen mit einer Säure oder nach dem Verdampfen wieder erhalten werden kann; dieser Körper scheint bei Luftzutritt eine fortschreitende Veränderung zu erleiden; wird er trocken und in Pulverform bis auf 100° erhitzt, so tritt stets ein seifenartiger widriger Geruch auf und zuweilen entzündet er sich hierbei von selbst. — Das Verhalten des Aldehydes gegen Kalihydrat und das aldehydhaltiger Flüssigkeiten beim Vermischen mit etwas Ammoniak und Zusatz von so viel salpetersaurem Silberoxyd, daß keine alkalische Reaction mehr stattfindet, in der Wärme metallisches Silber abzuschcheiden, ist das einfachste und sicherste Erkennungsmittel desselben.

Der Acetal wurde von J. W. Döbereiner in Verbindung mit Aldehyd, Essigäther und Ameisenäther durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein dargestellt und als Sauerstoffäther beschrieben, später aber einfacher durch Einwirkung von Platinmoor auf Alkoholdämpfe darzustellen gelehrt. Man hängt in einer weithalsigen Flasche, deren Boden etwa 1 Zoll hoch mit Weingeist bedeckt ist, mittelst Bindfadeneze 3 bis 4 Uhrgläser auf, die mit einer etwa zwei Linien dicken Lage von befeuchtetem Platinmoor bedeckt sind, und läßt die lose bedeckte Flasche an einem warmen Ort mehrere Wochen lang stehen, in welcher Zeit die Flüssigkeit sehr sauer wird (s. Essigsäure, Darstellung durch Platinmoor S. 453), und neben unzersehtem Weingeist, Essigsäure, etwas Essigäther und Aldehyd den Acetal enthält. Die Flüssigkeit wird mit Kreide neutralisirt und der Destillation unterworfen, das Destillat aber zu wiederholten Malen mit Chlorcalcium in Berührung gebracht, von dem der Weingeist und das Wasser angezogen wird, während sich der Acetal, Aldehyd und Essigäther als eine ätherartige Schicht abscheiden. Sobald das Chlorcalcium nicht mehr befeuchtet wird, unterwirft man das Gemenge in einer Retorte, in deren Tubulatur ein Thermometer eingesetzt ist, der Destillation, und wechselt die Vorlage sobald die Temperatur des Dampfes auf $94^\circ C.$ gestiegen ist, wo dann reiner Acetal übergeht. Dieser bildet eine dünnflüssige, ätherartige, farblose Flüssigkeit, hat bei $+20^\circ$ ein spec. Gewicht von 0,823, siedet bei $+95,2^\circ$, hat einen den Ungarweinen ähnlichen Geruch, löst sich in 6 bis 7 Theilen Wasser und in allen Verhältnissen in Weingeist und läßt sich mit einer weingeistigen Kalilösung vermischen, ohne sich selbst beim Erhitzen zu bräunen, die Mischung absorbiert aber an der Luft Sauerstoffgas und wird durch Bildung von Aldehydharz tief dunkelbraun; mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, wird der Acetal braun, schwarz und dick. Er ist der Formel $= C_8 H_9 O_3$ entsprechend zusammengesetzt, wonach er als eine Verbindung von Aldehyd $= C_4 H_4 O_2$, mit Aether $= C_4 H_5 O$ betrachtet werden kann, was durch das Verhalten gegen Alkalien und Schwefelsäure wahrscheinlich gemacht wird; er läßt sich aber auch bei Verdoppelung der Formel $= C_{16} H_{18} O_6$ als eine Verbindung von 1 Aequiv. Essigsäure $= C_4 H_4 O_3$ mit 3 Aequiv. Aether $= 3 C_4 H_5 O$ betrachten.

Die Aldehydsäure oder acetylige Säure bildet sich bei der Erwärmung von wässerigem Aldehyd mit Silberoxyd und bleibt in

Verbindung mit Silberoxyd in der wässerigen Flüssigkeit gelöst; durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit erhält man die Aldehydsäure im verdünnten Zustand, wo sie Lackmus röthet und einen sauren, stechenden Geschmack besitzt; sie neutralisirt die Alkalien und Metalloryde, jedoch gelingt es nicht, die Salze im reinen Zustand darzustellen; die mit alkalischer Basis färben sich beim Abdampfen dunkelbraun und es bildet sich Essigsäure und ein dem Aldehydharz ähnlicher Körper; unter der Luftpumpe abgedampft erhält man sie mit gelber Farbe. Die charakteristische Eigenschaft ist die, mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte und unter Entwicklung eines die Augen stark angreifenden Geruches geschwärzt zu werden; vermischt und erwärmt man eine Auflösung von aldehydsurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd, so scheidet sich ohne irgend ein Aufbrausen metallisches Silber oder Quecksilber ab und man findet nun in der Flüssigkeit essigsuren Baryt. Aus der Entstehung der Aldehydsäure und ihren Uebergang in Essigsäure ist die Zusammensetzung der ersteren im wasserfreien Zustand der Formel $C_4H_3O_2$ entsprechend angenommen worden.

Unter dem Namen Lampensäure oder Aethersäure wurde zuerst von Davy und Faraday eine Flüssigkeit beobachtet, die sich bei der glimmenden Verbrennung des Weingeistes an der Platinspirale der Davy'schen Glühlampe bildet. Man kann sie in größerer Menge gewinnen, wenn man die Glühlampe so unter einem Helm mit Ableitungsböhr aufstellt, daß noch hinreichend Luft Zutreten kann, um die Verbrennung zu unterhalten; nachdem durch Anbrennen des Dochtes der mit Weingeist oder Aether gefüllten Glocke die Platinspirale glühend geworden ist, wird die Flamme so verlöscht, daß jene fortglüht und dann unter den Helm gebracht; es destillirt hierbei außer Lampensäure auch Essigsäure, Ameisensäure, Essigäther, Acetal, Aldehyd (der sich jedoch dem größten Theil nach verflüchtigt), unzerlegter Weingeist oder Aether und Wasser. Es ist höchst wahrscheinlich, daß sich zugleich Aldehydsäure bildet, da die höhere und niedere Oxydationsstufe des Acetyls, der Aldehyd oder Acetylorydhydrat und Essigsäure oder Acetylsäure auftreten. Die Flüssigkeit ist von Daniell und O'Connell näher, aber auch noch nicht vollkommen untersucht worden; nach Ersterem giebt sie nach der gelinden Verdunstung des Aethers oder Weingeistes ein saures Liquidum von 1,015 spec. Gewicht; sie war farblos, noch scharf, reizte Nase und Augen und schmeckte eigenthümlich sauer und brennend; sie reducirt Platinchlorid unter heftigem Aufbrausen, Silber-, Gold- und Quecksilbersalze und entwickelte in Berührung mit Manganhyperoxid Kohlensäure, was letzteres aber die Gegenwart von Ameisensäure anzeigt, die auch später von O'Connell nachgewiesen wurde. Später glaubte Daniell, daß die auch von ihm elementarisch zerlegte Lampensäure weiter nichts als Essigsäure sei, die durch die chemische Verbindung mit einem fremden Körper die Eigenschaft erhalte, auf die genannten Metallsalze reducirend zu wirken; auch die von ihm untersuchten lampensauren Salze zeigten sehr nahe die Zusammensetzung der essigsuren. O'Connell hingegen erklärte sie für ein Gemische von Essigsäure und Ameisensäure; da aber die alkalischen Salze der Lampensäure dunkelbraun werden, und die Säure selbst beim Vermischen mit Schwefelsäure sich verdickt und dunkelbraun, beim Erhitzen schwarz färbt, so sind dieses Erscheinungen, die weder mit Ameisensäure noch mit Essigsäure hervorgerufen werden können, sondern bei der Aldehydsäure hervortreten. — Läßt man gewöhnlichen Salpeteräther, welcher ein Gemische von Aldehyd und salpetrigsaurem Aethyloryd ist,

an der Glühlampe verbrennen, so setzt sich am Platindraht eine hellgelbe, harzähnliche, stickstoffhaltige Materie ab, die in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich ist und in der wässerigen Lösung bitter schmeckt, Curcuma röthet, nach Ammoniak riecht und auf Silber- und Quecksilbersalze reducirend wirkt.

Die Acetylsäure oder Essigsäure ist das Produkt der Drydation der vorher beschriebenen Körper, des Weingeistes, Aldehydes, Acetals und Aldehydsäure an der Luft oder der Einwirkung reducirbarer Dryde; über ihre anderweite Bildung, Darstellung in den verschiedenen Concentrationsgraden, Eigenschaften, Anwendung u. s. w. vergleiche man S. 445 bis 459 dieses Bandes.

Wenn Chlor auf das Acetylsäurehydrat = $C_4H_3O_3 + HO$, einwirkt, so wird nach Dumas der Wasserstoff der Säure durch Chlor verdrängt und eine neue Säure, die Chloracetylsäure oder Chloressigsäure, gebildet, welche das Hydratwasser in Verbindung enthält. Man stellt diese neue Säure auf die Weise dar, daß man in Flaschen von 5 bis 6 Liter, die mit Chlorgas angefüllt sind, 4,0 bis 5,4 Gramme reines Essigsäurehydrat giebt und das Ganze dem Sonnenlicht aussetzt; nach 24 Stunden finden sich die Wände des Gefäßes mit rhomboëdrischen Blättern und Krystallvegetationen bedeckt, die nach mehrstündigem Oeffnen der Flaschen mit wenig Wasser aufgelöst und ausgespült werden; die Lösung, welche außer der neu gebildeten Säure auch noch Essigsäure und gleichzeitig gebildete Salzsäure und Dralsäure enthält, wird im luftleeren Raum über Schwefelsäure und Kalihydrat verdunstet, wo zuerst die Dralsäure und dann die Chloracetylsäure krystallisirt; die letzte Mutterlauge wird mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt; hierdurch wird das Wasser zurückgehalten und die Dralsäure zerlegt, während zuerst Essigsäure und dann Chloracetylsäure übergeht, welche von der anhängenden Essigsäure dadurch befreit wird, daß man die Krystalle zwischen Papier eingeschlagen 24 Stunden im luftleeren Raum liegen läßt. Diese Säure bildet farblose rhomboëdrische Blätter und Nadeln, schmilzt bei 45 bis 46° und erstarrt bei 42° oder darunter, siedet bei 195 bis 200°, ist unverändert flüchtig und entwickelt einen sehr reizenden, erstickenden, den Athmungsorganen sehr beschwerlich fallenden Dampf; sie ist sehr zerfließlich in feuchter Luft, bleicht und zerstört die Haut unter Blasenziehen; die Lösung röthet die blauen Pflanzenfarben, wirkt aber nicht bleichend. Die Säure ist nach der Formel $C_4Cl_3O_3 + HO$ zusammengesetzt und zerfällt bei der Erwärmung mit überschüssigen Alkalien in Formylchlorid (s. Holzgeist) und kohlen saure Alkalien oder man erhält Chlormetall und ameisen saures und kohlen saures Alkali. Ihre Salze haben im Aeußeren viel Aehnlichkeit mit den essig sauren Salzen, nur daß sie leichter zerlegt werden. Chloracetylsäures Ammoniak = $H_4NO + C_4Cl_3O_3 + NO$ krystallisirt beim Verdampfen der mit Aezammoniak gesättigten Säure; mit überschüssigem Ammoniak erwärmt, destillirt Formylchlorid und kohlen saures Ammoniak über. Chloracetylsäures Kali bildet beim freiwilligen Verdampfen der mit kohlen saurem Kali gesättigten Säure seidenartig feine, an trockner Luft unveränderliche, an feuchter zerfließende Krystalle und zerlegt sich beim Erhitzen mit schwacher Explosion; bei überschüssigem Alkali erhält man durch Zersetzung des sekundären Formylchlorides Chlorkalium und ameisen saures und kohlen saures Kali. Chloracetylsäures Silberoryd, $AgO + C_4Cl_3O_3$, bildet beim Abdampfen der mit Silberoryd gesättigten Säure im luftleeren Raum und bei Abschluß des Lichtes glänzende Blätter oder krystallinische Körner, ist wenig in Wasser löslich, verpufft beim Erhitzen und hinterläßt beim Benetzen mit Weingeist nach dem

Abbrennen reines Chlorfilber. Chloracetylfaures Methyloxyd, Chloracetyläther = $C_4 H_5 O + C_4 Cl_3 O_3$, durch Destillation eines Chloracetylfauren Alkali's oder von der Säure selbst mit Weingeist und Schwefelsäure erhalten, scheidet sich beim Vermischen des Destillates mit Wasser als ein schweres, farbloses, dem schweren Salzäther sehr ähnlich riechendes Del ab. Wird der Chloressigäther im zerstreuten Licht bei 100° mit Chlorgas in Berührung gebracht, so bildet sich ein Del von 1,692 spec. Gewicht, welches nach der Formel $C_8 H Cl_7 O_4$ zusammengesetzt ist und bei der Einwirkung von Chlor im direkten Sonnenlicht und bei 110° in $C_8 Cl_8 O_4$ verwandelt, also aller Wasserstoff des Chloressigäther durch Chlor vertreten wird.

Setzt man nach Leblanc Essigsäurehydrat im Schatten der Einwirkung von vollkommen trockenem Chlorgas aus, so findet selbst bei 100° die Ersetzung des Wasserstoffes durch Chlor nur sehr langsam statt und schreitet nicht so weit, wie am Sonnenlicht; es bildet sich eine weiße, sehr saure, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit (wenn das überschüssige Chlor durch Einströmen von Kohlensäuregas verdrängt worden ist), welche die Silbersalze nicht fällt, die kohlensauren Alkalien zerlegt, mit Kali ein zerfließliches Salz bildet und bei der Sättigung mit Silberoxyd, Verdampfen im luftleeren Raum, Entfernen des essigsauren Silberoxyds und weiterer Verdampfung kleine, glänzend weiße, in Wasser sehr lösliche, am Licht sich schnell verändernde Schüppchen giebt, die unter Rücklassung von Chlorfilber brennbar und nach der Formel $AgO + C_4 H_2 Cl O_4$ zusammengesetzt sind, also eine Essigsäure enthalten, in der 1 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten wird.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Essigsäure bildet sich nach Melsens eine eigenthümlich zusammengesetzte Säure, die Essigschwefelsäure, welche am besten auf die Weise dargestellt wird, daß man wasserfreie Schwefelsäure und Essigsäure mit einander in Berührung bringt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, das Filtrat mit Schwefelsäure zerlegt, die durch kohlensaures Bleioxyd von der überschüssigen Schwefelsäure getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die abgetriebene Essigschwefelsäure nochmals mit Silberoxyd sättigt und das leicht krystallisirende Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Essigschwefelsäure bildet nach dem Verdunsten im luftleeren Raum meist eine faserig-krystallinische Masse, zuweilen aber auch farblose, durchsichtige Nadeln, ist sehr zerfließlich, schmilzt bei 62° , erstarrt beim Erkalten krystallinisch und seidenglänzend, verliert durch längeres Erhitzen bei 100° ihre Krystallisationsfähigkeit, wird bei 160° braun und entwickelt den Geruch nach Caramel oder verbrannter Weinstensäure, giebt bei 200° ein saures Destillat, verbrennt auf dem Platinblech erhitzt, hat einen weinsauren, der Weinstensäure und Citronensäure ähnlichen, aber etwas schärferen Geschmack, reagirt stark sauer und ist nach der Formel $C_4 H_2 SO_5 + SO_3 + 5 HO$ zusammengesetzt; bei ihrer Verbindung mit Basen gehen 2 oder 3 Aequiv. Wasser in das Salz mit ein, die Salze sind krystallisirbar und in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich. Wird das Silbersalz nach der Vertheilung in Weingeist mit trockenem salzsaurem Gas zerlegt, so bildet sich eine neue Säure, die wahrscheinlich nach der Formel $C_4 H_2 SO_5 + C_4 H^5 O + HO$ zusammengesetzt und demnach Essigschwefelweinsäure ist, deren Silbersalz krystallisirbar und in wasserfreiem Weingeist löslich ist. — Die Salze der Essigschwefelsäure enthalten 2 Aequiv. Basis und scheinen, wie die reine Säure selbst, durch die weitere Einwirkung von Schwefelsäure in eine andere Essigschwefelsäure verwandelt zu werden, die nach der Formel $C_2 H_2 S_3 O_4 + SO_3$ zusammengesetzt ist und in ihren Salzen 2 Aequiv. Basis enthält.

Außer den angegebenen Verbindungen des Acetyls, welches auch von Regnault mit dem Namen Aldehyden bezeichnet worden ist, lassen sich noch andere hiermit vereinigen, die man früher als Verbindungen des ölbildenden Gases = C_2H_4 , von Berzelius als besonderes Radikal betrachtet und Clayl = C_2H_4 benannt, betrachtete, indem Regnault die Ansicht aufstellt, daß sich das sog. Clayl nicht als solches mit Chlor oder Schwefelsäure verbinde, sondern erst in C_2H_4 und H_2 , also in Acetyl und Wasserstoff zerfalle und letzteres nach seiner Vereinigung mit Chlor zu Salzsäure mit dem Acetyl zusammentrete. Da diese Verbindungen die Folge der Einwirkung anderer Stoffe als die des Sauerstoffes auf Weingeist (oder Aether) sind, so werden sie unten an betreffenden Orten erörtert werden.

Die Bildung der Knallsäure bei Einwirkung von Quecksilberorydul- oder Silberoryd-haltiger Salpetersäure auf Weingeist läßt sich dadurch mit dem Aldehyd in Zusammenhang bringen, daß das Salpetergas auf den durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildeten Aldehyd zersetzend wirkt, indem 1 Aequiv. Aldehyd = $C_2H_4O_2$ mit 2 Aequiv. Stickstofforydgas = $2NO_2$ in 4 Aequiv. Wasser = $4HO$ und 1 Aequiv. Knallsäure = $2C_2N_2O_2$, welche Formel von Liebig für die Zusammensetzung dieser Säure gefunden worden ist, zerfällt. Liebig selbst nimmt aber an, daß der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Weingeist entstehende Aether bei Gegenwart von Silberoryd oder Quecksilberorydul von der vorhandenen salpetrigen Säure in Wasser und Knallsäure verwandelt werde, was sich durch $C_2H_4O + 2NO_2 = 5HO + C_2N_2O_2$ verständlich läßt, und diese Annahme dadurch wahrscheinlich wird, daß sich bei dem Einleiten dampfförmiger salpetriger Säure in eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoryd augenblicklich knallsaures Silberoryd niederschlägt. — Die reine Knallsäure ist unbekannt, da sie beim Zerlegen ihrer Salze durch eine andere Säure im Momente ihres Freiwerdens in Blausäure und andere neue Produkte zerfällt. Sie ist eine zweibasische Säure, indem sie in ihren Salzen entweder 2 Aequiv. Basis enthält und die sog. neutralen knallsauren Salze bildet, oder 1 Aequiv. Basis und 1 Aequiv. Wasser bindet und die sog. sauren Salze darstellt. Die sauren Salze von leicht reducibaren Metalloryden können noch 1 Aequiv. Kali, Baryt, Strontian und Zinkoryd unter Wasserabscheidung aufnehmen, während neutrale d. h. auf 1 Aequiv. Säure 2 Aequiv. Basis enthaltende Salze von schwer reducibaren Metalloryden nicht bestehen. — Die wichtigsten knallsauren Salze sind: Knallsaures Quecksilberorydul = $2HgO + C_2N_2O_2$, wurde von Howard entdeckt und zum Unterschied von dem durch Proust entdeckten, bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak sich bildenden Knallquecksilber Howard'sches Knallquecksilber benannt. Man erhält dieses Salz auf die Weise, daß man 1 Theil Quecksilber in 12 Theilen Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht auflöst, dieser Lösung 11 Theile Weingeist von 80 bis 85% zusetzt und die Mischung im Wasserbad erwärmt, wo alsbald eine heftige Reaction eintritt und sich metallisches Quecksilber niederschlägt, wovon ein ziemlicher Theil mit dem zugleich gebildet werdenden Salpeteräther entweicht; nach einiger Zeit bilden sich harte, undurchsichtige Krystalle von knallsaurem Quecksilberorydul, welches durch Auflösen in kochendem Wasser von dem beigemischtem metallischen Quecksilber befreit wird; es krystallisiert aus der heißen wässrigen Lösung in weißen, weichen, seidenartigen, feinen Nadeln, zerfällt sich durch Schlag oder Reibung zwischen zwei harten Körpern mit großer Heftigkeit, verbrennt auf glühenden Kohlen unter geringer Explosion mit blauer Flamme und dient als Entzündungsmittel

für Percussionsflinten; die Zündmasse hierzu wird aus 10 Theilen knallsaurem Quecksilberorydul, welches mit 30% Wasser auf einer Marmorplatte durch Reiben mit einem hölzernen Pistill zu einem feinen Brei verwandelt wird, und 6 Theilen feingeriebenem Salpeter zusammengesetzt und der Teig entweder geförnt oder in kupferne Kapseln (Zündhütchen) gefüllt. Knallsaures Silberoryd = $2 \text{AgO} + \text{C}_4 \text{N}_2 \text{O}_2$, zum Unterschied von dem durch Digestion des Silberoryd mit Ammoniak sich bildenden sog. Berthollet'schen Knallsilber auch Howard'sches Knallsilber benannt, wird erhalten, wenn man 1 Theil Silber (von 90% reinem Silbergehalt) in 10 Th. Salpetersäure von 1,36 bis 1,38 spec. Gewicht löst, die Lösung in 20 Th. Weingeist von 85 bis 90% gießt und die Mischung im Wasserbad erwärmt, bis sie zu kochen beginnt; sie wird dann vom Feuer entfernt und man überläßt sie dem ruhigen Erkalten; sie trübt sich und setzt blendendweiße, sehr glänzende, feine Nadeln von knallsaurem Silberoryd ab. Dieses ist in 36 Theilen heißem, aber schwierig in kaltem Wasser löslich, wird durch Salpetersäure nicht zersetzt und explodirt noch leichter als das Quecksilbersalz durch Stoß, Reibung, Berührung mit concentrirter Schwefelsäure u. s. w. Durch ägende Alkalien oder die Chloride von Kalium, Baryum u. s. w. wird die Hälfte des in dem Salz enthaltenen Silbers als Silberoryd oder Chlorsilber abgeschieden und ein krystallisirbares Doppelsalz erhalten, aus denen durch Salpetersäure sich saures knallsaures Silberoryd abscheiden läßt, welches krystallisirbar und leichter löslich als das neutrale Salz ist. Knallsaures Kupferoryd = $2 \text{CuO} + \text{C}_4 \text{N}_2 \text{O}_2$, wird durch Digestion des Quecksilberorydul oder Silberorydsalzes mit metallischem Kupfer erhalten und bildet im trocknen Zustand grüne Krystalle; es löst sich leicht in Wasser und explodirt mit grüner Flamme. Knallsaures Zinkoryd = $2 \text{ZnO} + \text{C}_4 \text{N}_2 \text{O}_2$, durch Digestion des Quecksilbersalzes mit metallischem Zink darzustellen; durch Baryt wird aus der Lösung, welche keine Spur von Quecksilber mehr enthält, die Hälfte Zinkoryd gefällt und knallsaurer Zinkoryd-Baryt gebildet, welcher bei der Vermischung mit Schwefelsäure allen Baryt fallen läßt und in saures knallsaures Zinkoryd verwandelt wird, welches früher von Edm. Davy fälschlich als reine Knallsäure betrachtet wurde.

2) Zersetzung des Weingeistes durch Chlor, Brom und Jod und deren Verbindungen.

Das Chlor wirkt auf wasserhaltigen Weingeist den oxydirenden Einflüssen sehr analog, doch entstehen hierbei außer Salzsäure, Aldehyd und Essigäther auch Chloral und Chloräthyl; mit wasserfreiem Weingeist hingegen bildet das Chlor unter Entwicklung von Salzsäure fast nur Chloral, welcher als Acetyloxyhydrat betrachtet werden kann, indem der Wasserstoff des Acetyloxydes durch Chlor substituirt ist. Auf dieselbe Weise wirkt das Brom, den Bromal bildend, aber nicht das Jod auf den Weingeist. — Auf eine andere Weise wirkt der Chlor- oder Bromkalk auf den Weingeist; ist dieser wasserhaltig, so gehen bei der Destillation des Gemisches mit Chlor- oder Bromkalk eigenthümliche ätherartige Verbindungen, das Chloroform oder Bromoform über und im Rückstand bleiben Chlor- oder Bromcalcium und etwas kohlsaurer Kalk; ist hingegen der Weingeist wasserfrei, so bildet sich neben Chloroform oder Bromoform auch Chloral oder Bromal und essigsaurer Kalk. Jodoform hingegen kann nur durch Vermischung der geistigen Kalilösung mit geistiger Jodlösung dargestellt werden. — Wird

Weingeist von 80 bis 85% mit Chlorgas gesättigt, so entsteht der sog. schwere Salzäther, welcher ein Bestandtheil des officinellen Spiritus muriatico-aethereus ist. — Wirkt Platinchlorid auf Weingeist, so bildet sich neben Aether und leichtem Salzäther eine eigenthümliche Doppelverbindung des Platins mit Acetyl und Platinchlorid.

Der Chloral wird auf die Weise dargestellt, daß man in vollkommen wasserfreien Weingeist trocknes Chlorgas, anfangs unter Abkühlung, zuletzt unter fortgesetzter Erwärmung, so lange hineinleitet, als sich noch Chlorwasserstoffsäure oder Aethylchlorid entwickelt. Der hierzu dienende Chlorentwicklungsapparat muß sehr geräumig sein, und eine ziemliche Menge Braunstein enthalten, damit die gehörige Menge Chlorgas durch nach und nach stattfindenden Zusatz von Salzsäure entwickelt werden kann. Das Chlor muß vor dem Eintreten in den Weingeist durch ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gefäß streichen und dieses alsbald erneuert werden, wenn die Säure zu wässrig geworden ist. Der Weingeist wird in eine Retorte gegeben, durch deren Tubulatur das entwässerte Chlorgas tritt, in den Hals der Retorte befestigt man ein bis in den Bauch der Retorte langendes, außerhalb nach oben gebogenes Glasrohr, in welchem sich der Weingeist und ein Theil des neugebildeten Productes verdichten kann, während die gasförmige Salzsäure entweicht. Es ist eine lange Zeit nöthig, um eine nur mäßige Quantität Weingeist in Chloral zu verwandeln, und das Hineinleiten des Chlorgases muß so lange fortgesetzt werden, bis es beim Sieden der Flüssigkeit unverändert hindurchgeht, wo dann die Operation beendigt ist. Das Product erstarrt gewöhnlich beim Erkalten zu einer weißen, krystallinischen Masse von Chloralhydrat; dieses wird in einem verschließbaren Gefäße, welches das 2 bis 3fache Volumen Schwefelsäurehydrat enthält, geschmolzen und gehörig geschüttelt, um eine innige Mischung zu erhalten; bei gelinder Erwärmung scheidet sich dann aus dem Gemische unreiner Chloral auf der Schwefelsäure als eine farblose Schicht ab, die abgenommen und eine Zeitlang für sich bis zum Sieden erhitzt wird, um den vorhandenen Weingeist und die Salzsäure auszutreiben. Der so gereinigte Chloral wird zur Entfernung des Wassers mit concentrirter Schwefelsäure vermischt der Destillation unterworfen und das Destillat behufs der Entfernung des letzten Rückhaltes von Salzsäure über fein gepulvertem Kalk rectificirt, die Destillation aber alsbald unterbrochen, sobald der Kalk in der Retorte nicht mehr von der Flüssigkeit bedeckt ist. Das Destillat ist reiner Chloral, welcher eine ölarartige, aber leicht flüssige Beschaffenheit hat, bei 18° von 1,502 spec. Gewicht ist, bei + 94° siedet und unverändert überdestillirt, aber sowohl in offenen als in hermetisch verschlossenen Gefäßen bald eine eigenthümliche Umänderung (s. unten) erleidet, einen eigenthümlichen, durchdringend angenehmen Geruch besitzt, die Augen zum Thränen reizt, und einen anfänglich gering fettartigen, später ägenden Geschmack hat und auf Papier einen bald verschwindenden Fleck macht. Der Chloral mischt sich mit Weingeist und Aether und löst in der Wärme, anscheinend ohne Veränderung, Schwefel, Phosphor und Jod; beim Leiten seiner Dämpfe über erhitzten Kalk oder Baryt wird dieser glühend, es scheidet sich Kohle unter Entwicklung von Kohlenoxydgas ab und das Dryd ist in Chlormetall verwandelt; er ist nach Dumas der Formel $C_2 H Cl_2 O_2$ entsprechend zusammengesetzt, also Acetyloxydhydrat = $C_2 H_2 O + HO$, in welchem 3 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind, wonach sich die rationelle Formel durch $C_2 Cl_2 O + HO$

ausdrücken läßt. — Wird der Chloral mit wenig Wasser vermischt, so bildet sich im ersten Augenblick eine vollständige Lösung, die aber schon nach einigen Sekunden zu einer farblosen, durchscheinenden, nadelförmig krystallinischen Masse von Chloralhydrat erstarrt. Dieses ist in mehr Wasser vollkommen löslich und schießt aus dieser Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure im luftleeren Raum in großen, rhomboidalen Krystallen an, welche auf 1 Aequiv. Chloral 2 Aequiv. Wasser enthalten; die Lösung des Chloralhydrates hat den Geruch und Geschmack des Chlorals, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und salpetersaures Silberoxyd und erleidet durch Kochen mit Quecksilberchlorid keine Veränderung; es ist ohne Veränderung flüchtig und zerfällt bei Erhitzung mit ägenden Alkalien in Formylchlorid (s. Holzgeist), Chloralkalimetall und ameisenfaures Alkali, was dadurch anschaulich wird, wenn das erste Chloralhydrat = $C_2HCl_2O_2 + HO$, als eine Verbindung von Ameisensäure = C_2HO_2 mit Formylchlorid = C_2HCl_2 und das sich zugleich bildende Chloralkalimetall als ein secundäres Produkt betrachtet wird. Beim längeren Stehen verwandelt sich der Chloral in eine weiße, durchscheinende, porcellanartige, in Wasser, Weingeist und Aether sehr schwer lösliche Masse, in den sog. unlöslichen Chloral, welcher sich besonders dann leicht bildet, wenn der bei der Darstellung des Chlorals mit Chlor gesättigte Weingeist mit Schwefelsäure vermischt in offenen Gefäßen ruhig stehen bleibt; dieser neue Körper scheint beim Waschen mit Wasser eine Zersetzung zu erleiden, indem dieses sauer wird und er selbst nach dem Waschen mit Weingeist und Wasser zu einem weißen, fettig anzufühlenden, schwach ätherartig riechenden Pulver eintrocknet. Für sich oder mit Schwefelsäure destillirt geht eine Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des Chlorals hat und auch nach einiger Zeit wieder erstarrt; er ist in ägenden Alkalien löslich und wird hierbei in Ameisensäure und Formylchlorid verwandelt; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich kein Formylchlorid, sondern ein anderes in Kali mit brauner Farbe lösliches Produkt. Das unlösliche Chloral ist nach Liebig und Dumas der Formel $C_2H_2Cl_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Der Bromal wird nach Löwig auf die Weise dargestellt, daß man 1 Theil mit Eis umgebenen Weingeist nach und nach in kleinen Portionen mit 13,8 Theilen Brom vermischt, wobei man mit dem Zusetzen einer neuen Menge wartet, bis die vorher zugesetzte verschwunden ist; dann setzt man zu der Mischung das dreifache Volumen concentrirter Schwefelsäure und destillirt, wobei im Anfang Bromwasserstoffsäure, freies Brom und Aethylbromid, zuletzt der Bromal übergeht, der wie der Chloral gereinigt wird. Er bildet eine farblose, öartige Flüssigkeit, erregt auf Papier bald ver-schwindende Fettflecken, ist von 3,34 spec. Gewicht, siedet über 100° , hat einen eigenthümlichen, scharfen, die Augen zum Thränen reizenden Geruch und scharfen ägenden Geschmack, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, nimmt Schwefel und Phosphor auf und wird durch Chlor oder Salpetersäure zersetzt und durch ägende Alkalien in ameisenfaures Alkali und Formylbromid verwandelt. Zusammensetzung = $C_2HBr_2O_2$ oder $C_2Br_2O + HO$. — Wird die Auflösung des Bromals in Wasser langsam an der Luft verdunstet, so bilden sich große, farblose, durchsichtige, regelmäßige, der Krystallform des schwefelsauren Kupferoxydes ähnliche, camphorartige Krystalle von Bromalhydrat, welches auf 1 Aequiv. Bromal 4 Aequiv. Wasser enthält und in gelinder Wärme schmelzbar ist.

Der Jodat soll nach Aimé erhalten werden, wenn man in einer Flasche 4 Th. Weingeist mit 1 Th. Jod vermischt, dann 1 Th. rauchende Salpetersäure zufügt und das Gemische lose verschlossen sich überläßt, wo sich am Boden des Gefäßes, wenn alles Jod verschwunden ist, eine ölarartige Flüssigkeit abscheidet, welche mit Wasser gewaschen und über kohlen-saurem Kalk und Chlorcalcium rectificirt wird, wo die ätherische Flüssigkeit zuerst übergeht, die dem Chloral ähnlich riechen, durch Alkalien auf eine analoge Weise zerlegt werden und unter Wasser aufbewahrt nadelförmige Krystalle bilden soll. — Nach Johnston erhält man beim Zusetzen einer concentrirten weingeistigen Jodlösung und Jodpulvers zu concentrirter Salpetersäure, bis die Flüssigkeit anfängt, ihre Farblosigkeit zu verlieren, beim Erkalten eine ölarartige, leicht zersehbare Flüssigkeit, die von 1,34 spec Gewicht ist, an der Luft und im Sonnenlicht braun wird, bei + 70° ein ätherartiges Liquidum entläßt, während eine braune bei + 140° Jod ausgebende und Kohle hinterlassende Masse zurückbleibt, und durch Kali zerlegt wird; Zusammensetzung ist unbekannt. — Wird eine weingeistige Jodlösung mit geistiger Kalilösung vermischt, so entsteht unter Entfärbung Formyljodid (s. unter Holzgeist), Jodkalium und ameisensaures Kali. Analoge Verbindungen des Formyls mit Brom und Chlor sind das auf oben ange deutete Weise durch Einwirkung von Chlorkalk oder Bromkalk auf Weingeist sich bildende Bromoform und Jodoform, die ebenfalls als Formylverbindungen unter Holzgeist beschrieben werden.

Schwerer Salzäther oder schwere Salznaphtha wird gewöhnlich derjenige ölarartige Körper genannt, welcher von Scheele und Westrum durch Destillation von Weingeist, Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure erhalten wurde. Man verfährt hierbei auf die Weise, daß man 10 Th. alkoholisirten Weingeist mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt und dieses Gemische nach dem Erkalten in einer Retorte mit 13 Th. Kochsalz und 6 bis 8 Theilen gepulvertem Braunstein in Berührung setzt; der Inhalt der mit einer geräumigen Vorklage verbundenen Retorte wird bei nach und nach verstärktem Feuer bis zum Sieden erhitzt und destillirt und bei dieser Temperatur bis zur Trockne des Inhaltes fortgesetzt, das erhaltene Destillat aber mit der 3 bis 4fachen Menge Wasser vermischt und der nach einiger Ruhe sich abscheidende, von der überstehenden Flüssigkeit getrennte Salzäther durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Bei dieser Behandlung des Weingeistes mit Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure ist es das auftretende Chlor, welches jenen zerlegt und in den schweren Salzäther verwandelt; man kann deshalb diesen einfach auf die Weise darstellen, daß man Chlorgas in alkoholisirten Weingeist so lange leitet, bis dieser gesättigt ist; theils von selbst, theils bei der Vermischung mit der dreifachen Menge Wassers scheidet sich der Salzäther ab, der durch Waschen mit schwach alkalischem und dann mit reinem Wasser und zuletzt durch Rectification über Chlorcalcium gereinigt wird. Man erhält den Salzäther in der größten Menge, wenn der mit Chlorgas gesättigte Alkohol ohne Abscheidung des niederfallenden Aethers mit der doppelten Menge Wassers vermischt über sein halbes Gewicht gepulverten Braunstein rectificirt wird; dieser löst sich in der sauren Flüssigkeit zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die sich nach einigen Augenblicken unter heftiger Erhitzung braun färbt und mitunter mit rother Flamme entzündet, weshalb es gut ist, in diesem Zeitpunkt die Retorte von außen stark abzukühlen, und erst, wenn keine Einwirkung mehr wahr-

nehmbar ist, die Destillation durch äußere Erhitzung zu unterstützen; am Ende setzen sich im Hals der Retorte Krystalle von Chlorkohlenstoff ab, und das Destillat besteht aus Wasser, Weingeist und Essigäther, unter welchen sich der schwere Salzäther als eine öartige Schicht befindet. — Der schwere Salzäther hat niemals eine gleich bleibende Zusammensetzung; er ist farblos, öartig, hat einen angenehmen ätherartigen und zugleich gewürzhaften Geruch und einen sehr scharfen, schwach bitterlichen, aromatischen Geschmack, ist leicht entzündlich, verbrennt mit grüner Flamme, wird von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäure geschwärzt und löst sich wenig in Wasser, aber leicht und in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether; sein Siedepunkt und spec. Gewicht wird verschieden angegeben; der auf die letzte Weise gewonnene siedet zwischen 112 bis 125°, während der Siedepunkt des auf die beiden ersten Weisen dargestellten Aethers zwischen dem des Weingeistes und dem des Wassers sein soll; letzterer hat ein spec. Gewicht von 1,134, ersterer von 1,227. Wird der Salzäther mit concentrirter Kalilauge erwärmt, so zerfällt er nach Vogel unter heftiger Wärmeentwicklung; es destillirt ein anderer chlorhaltiger Körper über, welcher von 1,074 spec. Gewicht ist und bei 104° C. siedet und mit dem Kali und gebildeten Chlorkalium bleibt eine braune harzartige Materie zurück. Nach Desprez soll er nach der Formel C_4H_5Cl zusammengesetzt sein. — Die Lösung des schweren Salzäthers in Weingeist ist officinell unter dem Namen

Spiritus muriatico-aethereus.

Spiritus Salis dulcis, Alcohol muriaticus aethereus, Aether muriaticus alcoolisatus, Aether hydrochloricus alcoholicus. Weingeisthaltiger Salzäther, Versüßter Salzgeist. Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. hols., hannov., saxon. et badens. und Codex medicam. hamburg.

Geschichtliches, Darstellung und Eigenschaften. Dieses Präparat soll schon im 13ten Jahrh. von Raimund Lull und im 15ten Jahrh. von Isaac Holland erwähnt worden sein, allein erst Basil. Valentinus beschrieb das Verfahren seiner Darstellung, darin bestehend, Weingeist über concentrirter Salzsäure zu rectificiren und das Destillat längere Zeit zu digeriren, oder Weingeist über Spießglanzbutter abzu-destilliren. Glauber, Börhaave, Raumann, Pott, Rouelle, Spielmann, Wiegler u. A. suchten theils neue Methoden zur Darstellung dieses Präparates, theils aber auch den Weg, dasselbe frei von Säuren darzustellen, konnten aber keine befriedigenden Resultate erhalten, bis Scheele und Westrumb die Bildung des Salzäthers (s. oben) durch die Einwirkung des Chlors auf den Weingeist entdeckten und hierauf die neue Methode der Darstellung des versüßten Weingeistes begründet wurde. Im Anfang unseres Jahrhunderts wies man endlich die vielfach bezweifelte Bildung eines Salzäthers bei Einwirkung von Salzsäure auf Weingeist nach, was von Gehlen, Thenard und Boullay bestätigt wurde; das Produkt wurde zum Unterschied von dem schweren Salzäther leichter Salzäther benannt und wird unter dem Artikel Aether beschrieben. — Der versüßte Salzgeist der angeführten Pharmacopöen wird auf die Weise dargestellt, daß man nach den unten gegebenen Verhältnissen ein erkaltetes Gemische von Weingeist und concentrirter Schwefelsäure auf ein in einer Retorte befindliches Gemenge von trockenem

Kochsalz und gepulvertem Braunstein giebt; die ins Sandbad eingesezte Retorte wird mit einer Vorlage verbunden, an welcher durch einen angeklebten Streifen Papier die Raummenge bestimmt und bezeichnet ist, den das Destillat einnehmen soll. Durch gelindes Kohlenfeuer wird die Destillation eingeleitet und dieselbe, unter fortwährender Abkühlung der Vorlage (besser mit Anwendung des Liebig'schen Kühlapparates), so lange fortgesetzt, bis die vorgeschriebene Menge überdestillirt wird. Ist das Destillat sauer, was sich durch Röthung des Lackmuspapieres und durch Fällung des salpetersauren Silberoxydes kund giebt, oder enthält es Chlormangan, wo es dann durch kohlensaures Kali getrübt und gefällt wird, so wird es über gebrannte Magnesia oder kohlensaures Kali rectificirt und dann in gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Ort aufbewahrt.

Pharm. wirt.; 48 Th. alkoholisirter Weingeist und 12 Th. concentrirte Schwefelsäure; 16 Th. Kochsalz und 8 Th. Braunstein; Destillat = 16 Th., nochmals auf den Inhalt der Retorte zurückgegossen und destillirt, bildet eine Lösung von viel schwerem Salzäther in wenig Weingeist.

Pharm. havar. 40 Th. Weingeist von 0,84 und 12 Thl. concentrirte Schwefelsäure; 16 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein; Destillat = 32 Th. über 1 Th. gebrannte Magnesia rectificirt; spec. Gewicht = 0,85 bis 0,86.

Pharm. Hass. elect. 48 Th. Weingeist von 0,85 und 12 Th. concentrirte Schwefelsäure; 16 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein; Destillat = 36 Th. über 2 Th. kohlensaures Kali rectificirt; von 0,8457 spec. Gewicht.

Pharm. boruss., hannov. und saxon. wie die Pharm. Hass., das Destillat aber über 1 Th. gebrannte Magnesia rectificirt; spec. Gewicht = 0,835 bis 0,845.

Pharm. slevs. hols. wie die Pharm. boruss.; spec. Gewicht = 0,83 bis 0,84.

Pharm. badens. wie die Pharm. Hass., das saure Destillat aber nur mit einer Lösung von kohlensaurem Kali zu sättigen, abzugießen und zu rectificiren; spec. Gewicht = 0,835 bis 0,845.

Codex medicam. hamburg. wie die Pharm. boruss.; spec. Gewicht = 0,84 bis 0,85.

Der versüßte Salzgeist bildet eine völlig farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche vollkommen neutral ist, wie der schwere Salzäther riecht und schmeckt und beim Vermischen mit der 3 bis 4fachen Menge Wasser ein wenig getrübt wird und etwas Salzäther fallen läßt; er färbt sich, mit Kalilauge vermischt, dunkelgelb, ein Zeichen, daß er Aldehyd enthält.

Prüfung. Der versüßte Salzgeist muß die angeführten Eigenschaften und das verlangte spec. Gewicht haben und sich beim Verdampfen vollständig verflüchtigen; bleibt ein Rückstand, so enthält er entweder Chlormangan oder die bei der Entsäuerung mit Magnesia oder kohlensaurem Kali sich bildenden Salze und ist dann nicht rectificirt; er darf nicht auf salpetersaures Silberoxyd trübend oder fällend wirken, wohl aber dann, wenn er hiermit vermischt angezündet worden ist, was letzteres zugleich als ein Beweis gilt, daß er nicht mit versüßtem Salpetergeist (Spiritus nitricoaethereus) verwechselt worden ist.

Anwendung. Der versüßte Salzgeist galt den älteren Aerzten für ein vorzügliches antiseptisches, diuretisches und kühlendes Mittel und er

wird noch jetzt bei septischen, gangränescirenden Zuständen den übrigen ätherartigen Mitteln vorgezogen; auch ist sein anhaltender Gebrauch bei septischen, phthisischen Fiebern empfohlen worden und er wird innerlich zu 10 bis 40 Tropfen für sich und in anderen Arzneiformen und als Zusatz zu Gargarismen und Pinselsäften gegeben.

Ein dem schweren Salzäther analoger Körper, der schwere Bromäther, wird nach Löwig erhalten, wenn man Aether mit Brom behandelt; zugleich bilden sich Bromwasserstoffsäure, Aethylbromid, Bromal und Ameisensäure; wird diese Mischung bei gelinder Wärme der Destillation unterworfen, so gehen außer Bromal, welcher etwas schweren Bromäther zurückhält, die übrigen Produkte über; übergießt man dann den Rückstand mit Wasser, so wird der Bromal gelöst und der schwere Bromäther scheidet sich ab; dieser ist sehr flüchtig, hat einen angenehmen, durchdringenden Geruch und einen süßen Geschmack, bricht stark das Licht, ist schwerer als Schwefelsäure und nach der Behandlung mit Kalilauge und Rectification über Aetzkalk ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Brom und eine flüchtige öltartige Materie und durch Behandlung mit erwärmter Kalilauge in Formylbromid, Chlorkalium und ameisensaures Kali zerlegt und ist nach Löwig der Formel $C_4 H_4 Br_2 O_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Bei der Einwirkung von Platinchlorid auf Weingeist in der Wärme bildet sich, wie bereits erwähnt, neben Aldehyd und leichtem Salzäther, eine eigenthümliche Verbindung, in welcher die Elemente des Acetyls mit Platinchlorid vereinigt sind; sie ist zuerst von Berzelius beobachtet und später von Zeise genauer untersucht worden. Liebig nennt diese Verbindung, weil er das Acetyl als einen Bestandtheil derselben betrachtet, Acetylplatinchlorür = $C_2 H_3 Pt Cl_2$ oder $C_2 H_3 Pt + Pt Cl_2$; Berzelius aber, von der Annahme ausgehend, daß Clayl in derselben enthalten sei, Claylplatinchlorür = $C_2 H_2 Pt Cl$. Man erhält das Acetylplatinchlorür rein, wenn man reines, salpetersäurefreies Platinchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure und etwa $\frac{1}{8}$ Kochsalz in Weingeist löst und damit mehrere Stunden lang in der Siedhize digerirt, hierauf den Weingeist durch Destillation entfernt, den in Wasser gelösten Rückstand mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Flüssigkeit verdunstet, wobei sich eine Doppelverbindung, das Acetylplatinchlorür-Chlorkalium in Krystallen ausscheidet; die durch Umkrystallisation gereinigte Verbindung wird, in wenig Wasser gelöst, so lange mit Platinchlorid vermischt, als sich noch Chlorplatinkalium niederschlägt, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit im luftleeren Raum bei Abschluß des Lichtes verdunstet, wobei das Acetylplatinchlorür als eine honiggelbe, gummiähnliche Masse zurückbleibt, welche am Licht geschwärzt wird; es zieht an der Luft keine Feuchtigkeit an, zerfällt beim Erhitzen für sich in Salzsäure und brennbare Gase, während kohlenhaltiges Platin zurückbleibt, und löst sich langsam in Wasser und Weingeist; die Auflösung reagirt sauer und die wässrige zerfällt sich, unter Bildung von Salzsäure, Entwicklung von brennbarem Gas und Abscheidung eines schwarzen Niederschlages, rasch beim Erhitzen oder auch beim Aufbewahren, welche Zersetzung aber durch Zusatz von Mineralsäuren verlangsamt oder verhindert wird; die weingeistige Lösung hinterläßt nach dem

Entrocknen auf Glas oder Porcellan und Glühen einen spiegelglänzenden, sehr fest haftenden Ueberzug von metallischem Platin. Wird die Lösung des Acetylplatinchlorürs mit Magnesiahydrat digerirt, so bildet sich in Wasser lösliches Chlormagnesium und ein schleimiger, braungrauer Niederschlag, der allmählig dicht und schwarz wird und nach der Entfernung der überschüssigen Magnesia mit verdünnter Salpetersäure ein schwarzes Pulver hinterläßt, welches bei der trocknen Erhitzung unter Rücklassung von metallischem Platin mit Explosion verbrennt. Liebig hält es für möglich, daß dieses Pulver Acetylplatinorydul oder Acetylplatin-Platinoryd ist, während es Berzelius als Clayplatin betrachtet. Derselbe, vielleicht etwas Platin mehr enthaltende Körper bildet sich auch, wenn man Platinchlorür mit Weingeist digerirt, wobei er als schweres, körniges, beim trocknen Erhitzen verpuffendes Pulver hinterbleibt und im höchsten Grad die Eigenschaft besitzt, Sauerstoffgas und andere Gasarten zu condensiren und Weingeist in Essigsäure zu verwandeln.

Das Acetylplatinchlorür-Chlorkalium, dessen Bereitung oben angegeben ist, krystallisirt in citronengelben, durchscheinenden, regelmäßigen Prismen, die nach der Formel $C_2 H_2 Pt_2 Cl_2 + KCl + 2 HO$ zusammengesetzt sind, und bei 100° die beiden Aequiv. Wasser verlieren, wobei sie undurchsichtig werden; es löst sich in 5 Theilen warmem, schwieriger in kaltem Wasser, auch in Weingeist; die Lösung hat einen zusammenziehenden, metallischen Geschmack, röthet Lackmus und wird bei $+90^\circ$ unter Abscheidung von metallischem Platin und Bildung von Salzsäure, welche die weitere Zersetzung des Salzes verhindert, zersetzt; sie gibt beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen, aus Platin, Silber und Chlor bestehenden Niederschlag, und die hiervon getrennte Flüssigkeit giebt beim Erwärmen eine neue Fällung. Das trockne Doppelsalz entzündet sich beim Erhitzen an einer Flamme und verbrennt mit Funkenprühen unter Rücklassung von metallischem Platin; es zerlegt sich auch beim Erhitzen in trockenes Wasserstoffgas und Chlorgas, in letzterem mit Bildung von Chlorkohlenstoff = $C Cl_2$. Das Acetylplatinchlorür-Chlornatrium oder Chlorammonium, auf dieselbe Weise wie das vorige durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak erhalten, sind in der Zusammensetzung demselben entsprechend. Acetylplatinchlorür-Ammoniak = $C_2 H_2 Pt Cl + H_2 N$, entstehen beim Vermischen der Lösungen voriger Verbindungen mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak und stellt einen citronengelben Niederschlag dar, welcher sich wenig in Wasser löst und beim Verdampfen dieser Lösung zersetzt wird; er löst sich auch in Weingeist und kann in dieser Lösung ohne Zersetzung verdunstet werden; er wird durch Sonnenlicht, Wärme und unter Ammoniakentwicklung durch Kali zersetzt. — Ein diesen Platinverbindungen analoges Doppelsalz, das Aetherrhodiumchloridnatrium, nach Liebig's Annahme Acetylrhodiumchlorür-Chlornatrium hat Biewend durch Kochen von Rhodiumchloridnatrium mit Weingeist dargestellt; es krystallisirt in schwarzen, glänzenden Rhomboëdern oder in dunkelrothen Spießen.

Wird durch eine gesättigte Auflösung von Cyanquecksilber in Weingeist ein Strom von trockenem Chlorgas geleitet, so destillirt nach Aimé eine ölarartige Flüssigkeit von 1,12 spec. Gewicht über, die schon unter 50° siedet, einen die Augen angreifenden Geruch besitzt, leicht entzündlich ist und mit rother Flamme brennt und durch Wasser und unter Entwicklung von Gas, durch Ammoniak zersetzt wird; nach Aimé soll dieser Körper,

Chlorcyanäther benannt, der Formel $2 C_2 H_5 O + Cy_2 Cl$ entsprechend zusammengesetzt sein, was jedoch Liebig für höchst unwahrscheinlich hält.

Chloreisen, Chlorantimon, Chlorzinn u. s. w. geben bei der Destillation mit Weingeist ein Produkt, das in seiner Zusammensetzung dem Aether analog ist, aber statt Sauerstoff Chlor enthält (s. Aethylchlorür), Chlorzink giebt hingegen gewöhnlichen Aether.

3) Zersetzung des Weingeistes durch die Alkalimetalle und deren Dryde.

Nach den übereinstimmenden Versuchen von Liebig und Löwig löst sich Kalium oder Natrium bei $+ 50^\circ$ unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoffgas in wasserfreiem Weingeist auf und beim Erkalten krystallisirt aus der gesättigten Flüssigkeit eine Verbindung von Kali oder Natron mit Aether, Aethylorydkali oder Aetherkali, Aethylorydnatron oder Aethernatron; die Bildung dieser Verbindungen wird dadurch erklärlich, daß die Alkalimetalle vermöge ihrer großen Anziehungskraft zum Sauerstoff, aus dem Weingeist die Elemente des Wassers ausscheiden, nämlich Sauerstoff anziehen und Wasserstoff gasförmig entwickeln und jenen in Aether verwandeln, der in Statu nascenti mit dem ebenfalls gebildeten Alkali zusammentritt. Das Aetherkali schießt aus der Flüssigkeit allmählig in großen, durchsichtigen Krystallen, das Aethernatron in großen Blättern an, entläßt bei $+ 60$ bis 80° mechanisch anhängenden Weingeist und wird dann locker, pulverig und geruchlos, läßt sich nach Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure in verschlossenen Gefäßen aufbewahren, ist leicht schmelzbar und wird erst über $80^\circ C.$ erhitzt zersetzt; es zerfällt in Berührung mit Wasser in Weingeist und Alkali und giebt bei der Destillation mit Phosphorsäure Essigsäure. Wird bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf Weingeist das Gefäß nicht abgekühlt oder bleibt die gebildete Verbindung lange mit Weingeist in der Wärme in Berührung, so bilden sich dieselben Produkte, welche durch die Alkalien aus dem Weingeist entstehen. — Guerin Barry erhielt von den obigen abweichende Resultate bei der Einwirkung von Kalium auf wasserfreien Weingeist; er erwärmte hierbei bis auf 100° und betrachtete die beim Erkalten sich bildenden Krystalle für Kalihydrat; durch Sättigung des Kali's mit Kohlensäure erhielt er aus der Flüssigkeit durch Destillation und Rectification über Chlorcalcium zwei Flüssigkeiten, die weder mit dem reinen, noch mit dem kohlenfauren Aether übereinstimmten; die minder flüchtige hatte einen eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack und war mit Wasser und Weingeist mischbar; die flüchtigere war farblos, von 0,799 spec. Gewicht, hatte einen durchdringenden Geruch aber nicht sehr scharfen Geschmack, kochte bei $+ 90^\circ$, war brennbar, wurde bei $- 20^\circ$ noch nicht fest und war der Formel $C_2 H_5 O$ entsprechend zusammengesetzt.

Die farblose Auflösung des Kalihydrates in Weingeist wird nach einiger Zeit gelb und zuletzt dunkelbraun; wahrscheinlich bildet sich hier auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffgas Aldehyd, welches durch die Einwirkung des Alkali's in Aldehydharz verwandelt wird; zugleich bilden sich auch Essigsäure und Ameisensäure, vielleicht auch Humusäure, welche die Färbung der Flüssigkeit bedingt. Die Eigenschaft der firen, ägenden Alkalien, in Weingeist löslich zu sein, wird zur Reinigung derselben von Salzen benutzt (s. S. 196 d. Bds.); wird die weingeistige Lösung bis zu einem gewissen Grad concentrirt, so tritt die Erscheinung ein, daß sie

auf einmal verkohlt und sich auf der Oberfläche mit einer Kohlenrinde bedeckt, unter welcher eine farblose Lösung befindlich ist; nach Liebig tritt aber diese Erscheinung nicht ein, wenn man die weingeistige Lösung erst mit Wasser verdünnt der Destillation unterwirft. Er erklärt dieses dadurch, daß sich Aetherkali gebildet habe, welches ohne Zusatz von Wasser den Aether nicht eher entlasse, als bis es so weit erhitzt worden sei, daß der Aether mit Rücklassung von Kohle zerlegt werde, und führt zur Unterstützung dieser Ansicht die Erfahrung an, daß man beim Entwässern des gewöhnlichen Weingeistes mit Kalk beim Ueberschuß von diesem die Hälfte Weingeist verlieren könne, indem dieser mit der Base eine Verbindung bilde, die für sich selbst bei $+ 130^{\circ}$ den Weingeist nicht entlasse, dieser aber erhalten werden könne, wenn man die Verbindung mit Wasser angerührt destillirt; ob jedoch die Kalkverbindung ein Alkoholat oder Aetherat ist, war nicht untersucht worden.

4) Zerlegung des Weingeistes durch Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefelkohlenstoff löst sich in Weingeist, ohne daß eine Zerlegung hierbei wahrzunehmen wäre; ist letzterer hingegen im wasserfreien Zustand mit glühend geschmolzenem Kalk kalt gesättigt und zu dieser Lösung bei gelinder Erwärmung so viel Schwefelkohlenstoff gesetzt worden, als sich zu lösen vermag, so bildet sich eine Verbindung, die von Zeise, dem Entdecker, Kanthogensäure benannt wurde; später erkannte man aber dieselbe als eine Verbindung von Aether mit Schwefelkohlenstoff und benannte sie Aethyloryd-Bisulfocarbonat oder doppelt kohlenstoffschwefelsaures Aethyloryd, unter welcher Bezeichnung sie bei den Aetherverbindungen beschrieben werden soll.

5) Zerlegung des Weingeistes durch Säuren.

Die Säuren werden in der Kälte von dem Weingeist zum Theil ohne Veränderung aufgelöst, wie z. B. fast alle organische Säuren, die Selensäure und die unorganischen Säuren bei einer gewissen Verdünnung; dagegen bewirken sie alle bei längerer Einwirkung und besonders unter Mithilfe von Wärme eine übereinstimmende Zerlegung, die sich durchgängig auf die Entziehung der Elemente des Wassers zurückführen läßt, wenn auch nach der Natur der Säure das Endresultat etwas verschieden ist. Die Sauerstoffsäuren bedingen im Allgemeinen die Bildung von Wasser und Aether, welcher letztere die Elemente des Weingeistes minus Wasser enthält; dieser bleibt im Anfang stets mit der Säure zu einer sauren Verbindung vereinigt, welche in der Hitze unter Entwicklung von Aether zerlegt wird, oder er bildet mit der Säure eine neutrale Verbindung, die als solche flüchtig ist. Die Verbindungen des Aethers mit organischen Säuren werden leichter gebildet, wenn zugleich Schwefelsäure vorhanden ist. Eine gleiche Zerlegung in Wasser und Aether erleidet der Weingeist durch Fluorbor, Fluorsilicium, und, wie bereits unter 2 erwähnt, durch Chlorzink, während andere Chlormetalle und die Wasserstoffsäuren die Bildung von dem Aether analogen Verbindungen, in welchen der Sauerstoff des Aethers durch das Radikal der Wasserstoffsäure vertreten ist, bedingen. Die Aetherbildung aus Weingeist findet aber nur bei Innehaltung gewisser Concentrations- und Temperaturgrenzen so einfach statt; so zerlegt die Schwefelsäure, bei welcher der Vorgang näher untersucht worden ist, den Weingeist bei Ueberschuß und einer Temperatur von 170° noch vollständiger in Kohlenwasserstoff und Wasser, wie nach der Beschreibung des Aethers und seiner Verbindungen genauer angegeben wird.

Aether.

Aether sulphuricus s. Vitrioli, Naphtha sulphurica s. Vitrioli; Aethyloryd, Aether, Schwefeläther, Vitrioläther, Vitriolnaphtha. Pharm. wirt., bavaric., Hass., horuss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. und badens., Codex hamburg.

Geschichte und Bildung. Es ist weder die Zeit der Entdeckung des Aethers, noch der Name des Entdeckers bekannt, doch scheint man schon im 13ten und 15ten Jahrhundert den ätherhaltigen Weingeist gekannt zu haben, indem sich in den Schriften von Lull und Basil. Valentinus Spuren vorfinden, die dieses vermuthen lassen. Die erste bestimmte Vorschrift zur Bereitung des Aethers, bestehend in der Destillation eines Gemisches von gleichen Theilen Weingeist und Schwefelsäure, gab Valerius Cordus in seinem, 1535 zu Nürnberg erschienenen Dispensatorium pharmacorum omnium, in welchem das Präparat Oleum vitrioli dulce genannt wird. Dieses Präparat scheint jedoch in dem folgenden Jahrhundert wieder vergessen worden zu sein, da noch Stahl im Jahr 1716 der Meinung war, daß das von Paracelsus sehr gerühmte süße Del aus Vitriolöl wohl von Niemand bereitet werden könne; erst im Jahr 1729 gab Frobenius, ein deutscher Chemiker, in einem alchemistischen Brief Nachricht von einem ätherischen Weingeist, welchen er mit dem Namen Aether bezeichnete, und erregte die Aufmerksamkeit der Chemiker und Pharmaceuten auf dieses in Vergessenheit gerathene Präparat, welches übrigens bereits schon im Jahr 1710 vom Apotheker Martmeyer in Halle unter dem pomphaften Namen Panacea Vitrioli bereitet und verkauft wurde. Frobenius gab schon die Vorschrift, daß bei der Bereitung des Aethers, der nun die Namen Aether oder Liqueur Frobenii, Froben's Aether, erhielt, auf dem Rückstand (von der ersten Destillation des Gemisches aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Weingeist) die Hälfte des zuerst angewandten Weingeistes gegossen, die Destillation aufs Neue begonnen und dieses oft wiederholt werden könne. Stahl beschrieb nun 1731 die bei der Bereitung des Aethers vorkommenden Erscheinungen genauer, und Friedrich Hoffmann, welchem von Martmeyer die Bereitungsweise seiner Panacea Vitrioli mitgetheilt worden war, handelte im Jahr 1732 ebenfalls über diesen Gegenstand, ermittelte insbesondere seine medicinischen Wirkungen und trug überhaupt so viel zur Bekanntmachung desselben bei, daß der weingeisthaltige Aether in der Folge Hoffmann's Tropfen, Hoffmann's schmerzstillender Mineralgeist, Liqueur anodynus mineralis Hoffmanni, bezeichnet wurde und jetzt noch dieser Name vielfach im Gebrauch ist. Viele Chemiker, namentlich Cadet, Boullay, Geiger und Andere bemühten sich, die Bereitung des Aethers zu verbessern, während Andere die Erscheinungen bei der Aethertheorie genauer untersuchten und die Theorie dieses Processes ermittelten, worüber ein Weiteres unten nachzusehen. — Der Aether bildet sich, wenn ölbildendes Gas im Entwicklungsmoment mit Wasser oder Alkohol in Berührung kommt oder wenn Weingeist mit Substanzen in Berührung kommt, die ihm einen Theil seines Wassers entziehen können; er tritt hierbei als secundäres Produkt seiner Verbindungen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure auf.

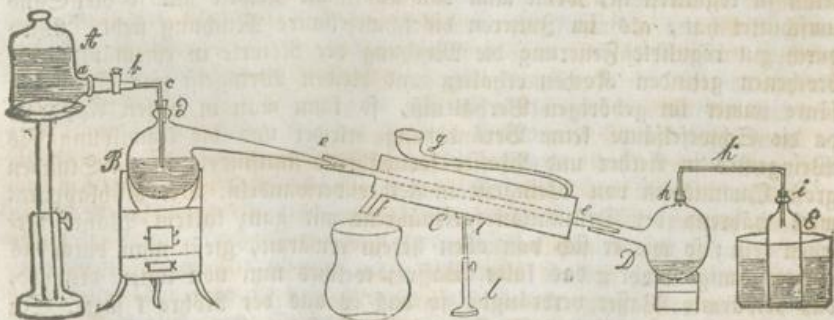
Darstellung. Im Allgemeinen giebt es zwei Methoden, den Aether zu bereiten, nämlich entweder nach der ursprünglichen Frobenius'schen Vorschrift, die Schwefelsäure auf einmal mit dem Weingeist vermischt der Destillation zu unterwerfen, oder nach der von Boullay herrührenden

und von Geiger verbesserten Methode in zuvor etwas verdünnte und erhitzte Schwefelsäure den Weingeist in einem dünnen Strahle laufen zu lassen.

Bei der Bereitung des Aethers nach der älteren Methode verfährt man am Besten auf folgende Weise: Man vermischt gleiche Theile Weingeist von 0,83 spec. Gewicht und Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht auf die Art mit einander, daß man den Weingeist zuerst in eine geräumige tubulirte Retorte oder in einen mit einem tubulirten Helme luftdicht verbundenen Kolben gießt, ihn hierin durch horizontal kreisförmiges Schwingen des Destillirgefäßes in Bewegung setzt, so daß er sich um eine dadurch in der Mitte entstehende trichterförmige Vertiefung schwingt, und unter beständigem Fortsetzen dieser Bewegung durch einen sehr engröhrigen Glas-trichter diese Schwefelsäure in einem sehr dünnen Strahle zufließen läßt, wobei so viel Wärme entwickelt wird, daß sich die Mischung bis auf $+ 70^{\circ}$ und darüber erhitzt. Nach Geiger kann man große Mengen von Schwefelsäure und Weingeist ohne Gefahr schnell mischen, wenn man die Säure in einen gußeisernen Kessel, welcher in kaltem Wasser steht, bringt und darüber vorsichtig den Weingeist lagert, indem man diesen langsam an der Wand des Kessels herablaufen läßt; nach einigen Minuten wird das Ganze mit einem eisernen Spatel schnell unter einander gerührt und der Kessel bedeckt, wobei sich die Flüssigkeit kaum erwärmt und sogleich zur Aetherbereitung benutzt werden kann. Nach Trommsdorff wird der Weingeist in den Destillirapparat gegeben und durch einen Trichter, dessen Röhre bis auf den Boden der tubulirten Retorte oder des Kolbens reicht, die Schwefelsäure auf einmal hineingegossen; diese bleibt ihres größeren spec. Gewichtes wegen am Boden und drängt den Weingeist in die Höhe. Der Apparat bleibt einige Tage stehen, in welcher Zeit sich die beiden Flüssigkeiten ohne Erwärmung vermischen. — Die Retorte oder der Kolben, in welchem die geistig-saure Mischung befindlich ist, wird in der Tubulatur durch einen Stöpsel gut verschlossen und in eine Kapelle gesetzt, deren Boden $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll hoch mit Sand bedeckt ist, der, wenn die Mischung noch warm ist, ebenfalls warm sein muß, worauf man eine geräumige Vorlage ansetzt, die Fugen zwischen dieser und dem Hals der Retorte oder dem Schnabel des Helms mit eingeweichter Schweinsblase umwickelt, welche noch mit Bindfaden umschnürt wird, und nun durch untergelegte glühende Kohlen die Temperatur der Sandkapelle bis zum Sieden der in dem Destillirgefäß befindlichen Mischung erhöht. Die Vorlage muß während der Destillation durch Schnee oder mit kaltem Wasser angefeuchtete Tücher immer kühl gehalten werden; ist sie aber tubulirt, so ist es sehr zweckmäßig, in die Tubulatur eine zweischenklig gebogene Glasröhre luftdicht einzusetzen und den äußeren Schenkel derselben in eine in kaltem Wasser stehende Flasche zu leiten; hat die Vorlage eine röhrenförmige Tubulatur, so wird diese nach unten gekehrt mittels eines durchbohrten Korfes in eine Flasche gesetzt, in welcher das Destillat sich ansammelt und sie selbst nach Belieben gewechselt werden kann. — Die Temperatur, bei welcher die Mischung siedet und der Aether gebildet wird, ist nicht sehr hoch, und das Feuer braucht daher nicht stark zu sein, muß aber vorsichtig und so regiert werden, daß die Mischung ununterbrochen schwach und gleichförmig siedet. Giebt man, wie es häufig geschieht, die saure Mischung kalt in den Destillirapparat oder läßt sie nach dem Vermischen darin erkalten, so destillirt bei der

Erhitzung immer sehr viel Weingeist unverändert über, ehe die Temperatur eintritt, bei welcher er in Aether verwandelt wird. Der in dem Retortenhalse oder in dem Helme und in der Vorlage sich condensirende Aether bildet eigenthümliche, ölähnliche Streifen, und es destillirt zugleich mit ihm eine wässerige Flüssigkeit, welche sich nicht mit dem Aether vermischt, wenn man den zuerst übergegangenen unveränderten Weingeist entfernt hat. Wenn die ölartigen Streifen in dem Retortenhals verschwinden, der Inhalt der Retorte sich schwarz färbt, Blasen zu entstehen anfangen und vielleicht gar schon der Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar wird, so muß die Destillation durch Wegnahme des Feuers unterbrochen werden. Ist der Apparat abgekühlt, so wird auf die in dem Destillirgefäß befindliche Flüssigkeit noch halb so viel Weingeist, als das erstemal, welcher ganz zweckmäßig wieder mit etwas Schwefelsäure vermischt worden ist, gegossen und die Destillation von Neuem begonnen, was noch einige Male wiederholt werden kann; wird der Destillirapparat dadurch zu sehr angefüllt, so nimmt man zuvor etwas von seinem Inhalt vermittelst eines Hebers heraus. Jedes Mal nach dem Eingießen von frischem Weingeist muß aber der Inhalt des Destillirgefäßes mit einem Glasstab gut umgerührt werden, weil sonst die schwere Flüssigkeit am Boden bleibt, durch die nachherige Erwärmung stärker als der oben schwimmende Weingeist erhitzt wird und zuletzt eine so energische Reaction zwischen beiden eintritt, daß der Weingeist ins heftigste Sieden und Uebersteigen kommt und die starke Entwicklung der Aetherdämpfe das Zersprengen der Gefäße nach sich ziehen. — Wird nach dem Verschwinden der Aetherstreifen die Destillation weiter fortgesetzt, so füllt sich der Apparat bald mit einem weißen Rauch an, der nach schwefeliger Säure riecht, und es erscheinen neue ölige Streifen, die aber mehr aus einzelnen kleinen Deltropfen bestehen und das sog. Weinöl darstellen. — Nach Zier und Osann kann die Destillation des Aethers auch in einer gewöhnlichen kupfernen, nicht verzinnnten Destillirblase unternommen werden, nur darf die Mischung nicht mit der Lötung in Berührung kommen, wenn die Blase wie gewöhnlich aus zwei Theilen zusammengesetzt ist.

Die neue, jetzt fast allgemein gebräuchliche Methode der Aetherbereitung ist die von Boullay, welche Geiger zuerst in Deutschland einführte, und darin besteht, daß mit der geringsten Menge Schwefelsäure die größte Menge Weingeist in einem verhältnismäßig kleinen Destillirapparat in Aether verwandelt wird. Der Apparat ist nachstehender:



A ist eine auf einem beweglichen Tisch stehende, mit Weingeist angefüllte

Flasche, welche bei a mit einer Tubulatur versehen, in welcher ein Hahn b befestigt ist; in diesen ist eine knieförmig gebogene, im Lichten etwa 3 Linien weite Röhre c eingesetzt, deren äußerer Schenkel an dem Ende bis zu 1 Linie Durchmesser verengt ist und in die im Sandbad liegende Retorte B durch deren Tubulatur d so weit einreicht, daß er in die hineinzugebende Flüssigkeit etwa 1 Zoll weit hineinreicht. Der Retortenhals mündet in das Glasrohr e e des am besten von Messingblech gefertigten Kühlapparates C, welcher auf einem beweglichen Gestell II ruhet; an das Glasrohr e e ist die auf einem beweglichen Strohfranz oder dergl. liegende Vorlage angefügt, deren Tubulatur h durch das zweischentelige Gasleitungsrohr k mit der Oeffnung i der in einem weiten, mit Wasser oder Eis gefüllten Gefäß stehenden Flasche verbunden ist. Alles muß luftdicht verschlossen sein, die in die Tubulaturen mündenden Röhren mittels durchbohrter Korke, der Retortenhals und die Vorlage an die Röhre e e durch eingeweichte Blasen oder Streifen von Caoutchouc (sehr zweckmäßig ist, die knieförmige Röhre c und das Gasleitungsrohr k nicht in einem Stück anzusehen, sondern nach der S. 270 Fig. 2 angegebenen Weise aus zwei Stücken zusammenzustellen und diese durch Caoutchoucstreifen luftdicht zu verbinden; durch die hierdurch bedingte Beweglichkeit wird der Zerbrechlichkeit des Apparates durch Stoß u. s. w. mehr vorgebeugt); die Flasche A ist nur lose bedeckt und die Mündung der Flasche nur lose verschlossen, so daß aus ersterer beim Oeffnen des Hahnes der Abfluß des Weingeistes nicht gehindert wird, und aus letzterer die eingeschlossene Luft entweichen kann.

Bei der Bearbeitung des Aethers nach der angezeigten Methode in den beschriebenen Apparat wird auf folgende Art verfahren: Man vermischt concentrirte Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{2}{10}$ ihres Gewichtes Weingeist von 90% auf die oben angegebene Weise und bringt die Mischung in die bereits mit dem Kühlapparat u. s. w. in Verbindung gesetzte und in das Sandbad gehörig eingelegte Retorte durch die Tubulatur, so daß jene ohngefähr $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ davon angefüllt wird; sodann verbindet man die mit reinem Weingeist versehene Flasche auf die oben angegebene Weise mit der Retorte und beginnt nach den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln die Erhitzung des Sandbades durch untergelegte glühende Kohlen, bis die Destillation in der Retorte beginnt. Sobald die ölartigen Streifen im Retortenhalse sich zeigen, wird durch allmähliges Oeffnen des Hahnes Weingeist in die siedende Mischung mit der Vorsicht geleitet, daß nicht mehr von diesem zufließt, als von dem Inhalt der Retorte abfließt, was leicht zu reguliren ist, wenn man von außen die Retorte mit so viel Sand umschüttet hat, als im Inneren die schwefelsaure Mischung steht. Wird durch gut regulirte Feuerung die Mischung der Retorte in einem ununterbrochenen gelinden Kochen erhalten und bleiben Weingeist und Schwefelsäure immer im gehörigen Verhältniß, so kann man in diesem Apparat, da die Schwefelsäure keine Veränderung erleidet und die Umbildung des Weingeistes in Aether und Wasser fortwährend stattfindet, in 24 Stunden große Quantitäten von Weingeist in Aether verwandeln. Der Kühlapparat muß während der Destillation fortwährend mit ganz kaltem Wasser versehen sein; so wie er sich von oben herein erwärmt, gießt man durch das trichterförmige Rohr g das kalte Wasser, welches nun von unten drückend, das erwärmte Wasser verdrängt, so daß es aus der Röhre f fließt. In Winterszeit, wo eiskaltes Wasser zu Gebote steht, findet die Verdichtung des Aethers in diesem Kühlapparat, wenn er hinreichend lang ist,

vollkommen statt, so daß es kaum nothwendig ist, an der Vorlage einer zweiten Verdichtungsapparat zu setzen; im Sommer jedoch ist dieses unbedingt nothwendig, indem das Wasser nicht hinreichend kalt ist, um allen Aetherdampf zu verdichten.

Bei der Bereitung des Aethers im Großen kann man auch statt der Glasretorte eine innen dick mit Blei belegte kupferne Destillirblase, die mit einer Tubulatur und einem guten Kühlapparat versehen ist, anwenden, jedoch ist dann wegen der Undurchsichtigkeit der Zufluß des Weingeistes schwer zu reguliren. — In Ermangelung eines Hahnes biegt man sich eine ungleichschenklige, heberförmige Glasröhre und verbindet den längeren, gegen 3 Fuß langen, in eine Spitze ausgezogenen Schenkel auf die angeführte Weise mit der Retorte; in das kürzere Ende der Röhre steckt man einen mit Baumwollensaden unwickelten Stopfer, welcher mit einem zuerst in einem rechten Winkel gebogenen und dann spiralförmig um die Röhre gewundenen Eisendraht so verbunden ist, daß man durch Abwärtsziehen und Anziehen den Stopfer nach Belieben mehr lüften oder anschließen, und auf diese Weise das Nachfließen reguliren kann. Dieses Ende senkt man fast auf den Boden einer mit Weingeist gefüllten Flasche und füllt die Röhre mit Weingeist an, indem man den Stopfer lüftet und in die Flasche bläst; sie muß während der Destillation des Aethers immer im Weingeist eintauchen und dieser ersetzt werden, wenn so viel abgelaufen ist, daß seine Oberfläche nur wenig über die Oeffnung der Röhre reicht.

Nach keiner der beschriebenen Methoden wird ein reiner Aether gewonnen, indem mit demselben immer mehr oder weniger unzersehter Weingeist und gebildetes Wasser überdestillirt, von welchen ersterer gänzlich, letzteres nur zum Theil vom Aether aufgelöst wird; der nach der alten Methode dargestellte Aether enthält außerdem nicht selten schwefelige Säure, Schwefelweinsäure, süßes und schwefelweinsaures Weinöl. Zur Entfernung dieser fremden Substanzen wird er mit Kalkbrei oder Kalilauge geschüttelt und die nach kurzer Ruhe sich abscheidende obere Schicht, die mittels eines Scheidetrichters von der schweren wässerigen Flüssigkeit getrennt wird, aus einer Retorte, die mit dem oben beschriebenen Kühlapparat verbunden ist, oder im Großen aus einer mit zinnernem Helm und zinnerner Kühlröhre versehenen kupfernen Destillirblase über Kohlenpulver und gebrannter Magnesia bei sehr gelindem Feuer rectificirt, so daß ohngefähr der dritte oder vierte, aus Weingeist und Wasser bestehende Theil zurückbleibt und das Destillat ein spec. Gewicht von 0,730 bis 0,740 hat; es wird in mit Korkstöpseln verschlossenen und mit Blase verbundenen Flaschen an einem kühlen Ort aufbewahrt. Die Rectification des Aethers kann auch auf dieselbe Weise vorgenommen werden, wie die seiner Bereitung nach der neueren Methode; man gibt nämlich in die Retorte $\frac{1}{2}$ des zu rectificirenden Aethers und in die mit dem Hahn versehene und durch das knieförmige Rohr mit der Retorte verbundene Flasche die letzten $\frac{2}{3}$, verbindet den Retorten Hals mit dem Kühlapparat und beginnt dann die Rectification des Retorteninhaltes (am zweckmäßigsten im Wasserbad, in welchem man durch ein eingesenktes Thermometer die Temperatur bestimmen und durch Nachgießen von kaltem Wasser erniedrigen kann) bei der gelindesten, kaum 40° übersteigenden Wärme; so wie die Destillation begonnen hat, läßt man in dem Maße, als Aether abdestillirt, aus der Flasche durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes rohen Aether zufließen, bis diese entleert ist, worauf die Rectification unterbrochen wird und im

Rückstand Weingeist und Wasser bleiben. — Auf dieselbe Weise muß der aus Fabriken bezogene Aether gereinigt werden.

Der rectificirte Aether, *Aether rectificatus*, wie er auf die angegebene Weise erhalten wird, enthält immer noch etwas Weingeist; will man ihn von diesem befreien, und ihn im absolut reinen Zustand darstellen, so muß man ihn erst mit seinem gleichen Volumen Wasser schütteln, welches allen Weingeist, aber auch etwas Aether aufnimmt, dann die leichtere Schicht für sich auf geschmolzenes, gröblich zerstückeltes, in einer Retorte befindliches Chlorcalcium gießen, und — mit Anwendung des oben beschriebenen Kühlapparates und aller Vorsichtsmaßregeln $\frac{1}{2}$ davon abdestilliren; das Destillat ist absoluter Aether, *Aether absolutus*, was bei fortgesetzter Erhitzung destillirt und ein spec. Gewicht von 0,73 bis 0,74 hat, wird als gewöhnlicher Aether benutzt. — Das Wasser, womit der Aether geschüttelt worden ist, giebt bei der Destillation in gelinder Wärme, etwas Aether und muß deshalb, wenn größere Quantitäten vorhanden sind, darauf benutzt werden.

Nach den Pharmacopöen ist es nicht erforderlich, einen vollkommen von Wasser und Weingeist freien Aether darzustellen; das Wesentliche der verschiedenen Vorschriften ist:

Pharm. wirt. über 1 Th. concentrirte Schwefelsäure erst 6 Th. und dann $1\frac{1}{2}$ Th. höchstrectificirten Weingeist bis zum Auftreten von schwefeliger Säure zu destilliren und das Destillat zu vermischen; es ist sehr reich an Weingeist und als *Liquor anodynus mineralis* aufgeführt.

Pharm. bavar. Gleiche Theile Weingeist und concentrirte Schwefelsäure nach der Vermischung bei 30 bis 40° C. 24 Stunden digerirt, dann bis zum Auftreten der schwefeligen Säure abdestillirt, über den Rückstand noch $\frac{1}{2}$ Theil Weingeist abdestillirt, das Destillat mit $\frac{1}{20}$ Kalkhydrat 2 Tage digerirt, abgegossen und rectificirt; spec. Gewicht = 0,75 bis 0,76.

Pharm. Hass. 3 Th. Weingeist und 3 Th. concentrirte Schwefelsäure vermischt, noch warm sogleich in der Retorte bis zum Auftreten der schwefeligen Säure destillirt, über den Rückstand noch 3 bis 4 mal $1\frac{1}{2}$ Th. Weingeist abdestillirt, das ätherische Destillat mit verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung der schwefeligen Säure vermischt und die obere Schicht über der nöthigen Menge geschmolzenem und zerstückeltem, salzsaurem Kalk rectificirt; spec. Gewicht = 0,732 bis 0,742.

Pharm. boruss. 3 Th. Weingeist und 3 Th. Schwefelsäure in einer Retorte vermischt und 2 Th. abdestillirt; über den Rückstand ein Gemische von $1\frac{1}{2}$ Th. Weingeist und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure 3 bis 4 mal abdestillirt, die ätherische Flüssigkeit mit $\frac{1}{12}$ Aegkallilauge und $\frac{1}{2}$ Wasser vermischt, geschüttelt und die leichtere Schicht über Kohlenpulver und gebrannte Magnesia bis auf $\frac{1}{4}$, oder $\frac{1}{2}$ abdestillirt; spec. Gewicht 0,73 bis 0,74.

Pharm. slesv. hols., wie die Pharm. boruss., aber über den Rückstand nur reinen Weingeist abzudestilliren und die Rectification über Kohle und $\frac{1}{24}$ gebrannte Magnesia vorzunehmen; spec. Gewicht = 0,73.

Pharm. hannov., wie die Pharm. slesv. hols., aber den mit alkalischem Wasser gewaschenen Aether über der nöthigen Menge

gepulvertem Braunstein und gewöhnlicher Pottasche zu rectificiren; spec. Gewicht = 0,73.

Pharm. austr., 4 Th. Weingeist und 5 Th. Schwefelsäure abdestillirt, über den erkalteten Rückstand mehrere Male 1 Th. Weingeist destillirt, das Destillat mit der hinreichenden Menge Braunstein und gebranntem Kalk geschüttelt, digerirt und die abgessene Flüssigkeit über Kohlenpulver und gebrannte Magnesia rectificirt; spec. Gewicht = 0,745.

Pharm. saxon., 5 Th. Weingeist und 9 Th. concentrirte Schwefelsäure nach der neueren Methode in dem oben beschriebenen Apparat zu erhitzen und 45 Th. Weingeist nachfließen zu lassen; das Destillat mit Kalkmilch geschüttelt und die obere Schicht so lange abdestillirt, als das Destillat von 0,725 spec. Gewicht ist.

Pharm. badens., wie die Pharm. saxon., aber eine beliebige Menge Weingeist nachfließen zu lassen, das ätherische Destillat mit einer geistigen Kalilösung bis zur alkalischen Reaction zu vermischen, den Aether im Wasserbad zu rectificiren und so lange aufzusammeln, als er bei + 26° C. ein spec. Gewicht von 0,725 zeigt.

Codex medicam. hamburg., 5 Th. Weingeist und 9 Th. Schwefelsäure vermischt in dem Aetherbildungsapparat zu erhitzen und 45 Th. Weingeist nachlaufen zu lassen, die ätherische Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen sehr dünner Kalkmilch zu schütteln und den abgeschiedenen Aether so weit abzudestilliren, als das spec. Gewicht = 0,73 bis 0,74 ist.

Erklärung des Aetherbildungsprocesses und Ansichten über die Constitution des Aethers. — Die erste Theorie über die Bildung des Aethers wurde von Fourcroy und Vauquelin aufgestellt; diese Chemiker glaubten, ausgehend von der Erfahrung, daß nur höchst concentrirte Säuren und starker Weingeist Aether geben, die Bildung desselben der prädisponirenden Verwandtschaft der Säuren zum Wasser zuschreiben zu müssen, vermöge deren ein Theil der Wasserelemente im Weingeist darin umgeändert würde, während die übrigen Bestandtheile des Weingeistes sich zu Aether vereinigen. Die bei der älteren Bereitungsweise stattfindende theilweise Verkohlung, die man als wesentlich für den Aetherbildungsprocess betrachtete, machte aber die Erklärung verwickelter, als sie wirklich ist. Man fand aber später, daß bei vorsichtiger Destillation keine kohlige oder harzige Materie ausgeschieden werde und durch Gay-Lussac's Berechnungen wurde dargethan, daß bei der Umwandlung des Weingeistes in Aether neben diesem nichts Anderes als Wasser gebildet zu werden braucht und daß die Säuren dabei nur die Hälfte des Wassers, welches in dem Weingeist mit ölbildendem Gas verbunden ist, aufnehmen. Da aber andere das Wasser stark anziehende Substanzen, wie die Hydrate der reinen und erdigen Alkalien, Chlorcalcium u. a. aus dem Weingeist keinen Aether bilden können, so konnte die bloße Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser nicht als die Ursache der Aetherbildung betrachtet werden. — Dabir entdeckte später in dem Rückstand von der Aetherbereitung aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Weingeist eine Säure, die keine Schwefelsäure war, aber als Radikal Schwefel zu enthalten und eine niedrigere Drydationsstufe als die Schwefelsäure zu sein schien. Sertürner zeigte dann, daß bei der durch Wärme unterstützten

Einwirkung der Schwefelsäure auf Weingeist eine eigenthümliche Säure, die Schwefelweinsäure, gebildet werde, durch welche die Bildung des Aethers bedingt sei, und nahm an, daß bei der fortbauenden Einwirkung der Wärme auf die schwefelsaure Flüssigkeit noch eine zweite und dritte Schwefelweinsäure gebildet würden, die nur in dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile von einander abweichend seien. Er erklärte die Ansicht von der Unveränderlichkeit der Schwefelsäure bei der Aetherbildung als unrichtig und daher entstanden, daß man die Sättigungscapacität der Schwefelweinsäure vor der Vermischung mit Weingeist und nach der Destillation damit gleich gefunden habe, während sie in ihrem mit Weingeist vermischten Zustand, durch die Bildung der Schwefelweinsäure bedingt, eine bedeutend geringere Quantität Basis zur Neutralisation bedürfe. — Bei der Entdeckung der Unterschwefelsäure durch *Walt her* und *Gay-Lussac* machte *Vogel* auf die große Ähnlichkeit aufmerksam, die zwischen dieser Säure und der Schwefelweinsäure stattfindet, und *Gay-Lussac* folgerte aus seinen Versuchen, daß sie Unterschwefelsäure sei, die chemisch verbunden mit einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden brennbaren Körper, der bei der Sättigung der Säure mit Salzbasen zu neutralen Salzen nicht abgetrieben werde. *Sertürner* erklärte sich aber gegen die Annahme von Unterschwefelsäure in der Schwefelweinsäure und wies die große Verschiedenheit vorzüglich dadurch nach, daß seine Schwefelweinsäure, mit Weingeist vermischt, bis 75° oder auch noch darunter erhitzt Aether liefere. Die Ansicht *Sertürner's* wurde noch durch die Versuche und Schlußfolgerungen *Hennel's* unterstützt; dieser führte nämlich durch gut angestellte Versuche den vollständigsten Beweis, daß die in einem Gemische von Weingeist und Schwefelsäure sich bildende Säure keine Unterschwefelsäure, sondern Schwefelsäure enthalte, die mit Wasser und einem Körper von der procentischen Zusammensetzung des ölbildenden Gases verbunden sei. Er fand, daß in einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist durch essigsaures Bleioryd nur etwa $\frac{2}{5}$ der gegebenen Schwefelsäure ausgefällt werde, während $\frac{3}{5}$ in Schwefelweinsäure verwandelt worden war, daß bei der Destillation des Gemisches die Menge der durch Bleisalz fällbaren Schwefelsäure immer mehr zunehme, und die der Weinschwefelsäure abnehme, je weiter die Destillation fortschreitet, und daß bei der vollkommenen Abscheidung des Weingeistes durch öfteres Zusetzen von Wasser und Erhitzen endlich alle gegebene Schwefelsäure durch das Bleisalz gefällt werde. Endlich that *Hennel* noch dar, daß das Kalisalz der Weinschwefelsäure bei der Destillation mit Schwefelsäure etwas Aether gebe, aber nur Weingeist, wenn er zuvor in seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst worden war. Er zog nun den Schluß, daß die Bildung des Aethers auf der Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Kohlenwasserstoff und zugleich auf der Bildung der neuen Säure beruhe, die in einer höheren Temperatur wieder zerlegt werde, und der Kohlenwasserstoff im Moment seines Freiwerdens mit dem Wasser zu Aether zusammentrete, während die Säure aus der übrigen Flüssigkeit wieder Wasser aufnehme. Nach dieser Ansicht entsteht durch die gegenseitige Einwirkung von Schwefelsäure und Weingeist auf der einen Seite die neue Säure und auf der andern eine mehr wasserhaltige Schwefelsäure, nämlich $C_2 H_2 SO_2 + (SO_2 + HO_2)$ und $SO_2 + 3 HO$. *Hennel* zeigte ferner, daß das nach der älteren Bereitungsmethode des Aethers bei fortschreitender Destillation des sauren Gemisches übergehende Weindöl die

neutrale Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit der Schwefelsäure sei, indem jenes bei der Behandlung mit Kali oder einer anderen Base einen Theil des gebundenen Kohlenwasserstoffes als ein dickes Del abscheidet, während ein anderer Theil mit der Säure verbunden bleibt und mit den Basen weinschwefelsaure Salze giebt. Alle diese Angaben wurden später von Serullas bestätigt und die Versuche darüber erweitert.

In der Zwischenzeit war die Erfahrung gemacht worden, daß die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Säure die Eigenschaft behalten habe, neue Quantitäten Weingeist in Aether zu verwandeln und Boullay d. Aelt. basirte hierauf die jetzt gebräuchliche Aetherbereitungsmethode; Geiger, welcher diese Methode zuerst prüfte, fand, daß der Weingeist hier beinahe so viel Aether liefere, als der Berechnung nach erhalten werden müßte und das bei seiner Entstehung sich bildende Wasser mit überdestillire, aber die zurückbleibende, wenn auch gelblich gefärbte Schwefelsäure wenig oder gar keine Weinschwefelsäure enthalte. Diese mit der Hennel'schen Theorie nicht übereinstimmende Thatsache — der zu Folge die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu einem Wasser, welches sie nicht mehr behielt, nicht als mitwirkend bei der Aetherbildung angenommen werden konnte — suchte Liebig durch folgende Schlüsse auszugleichen: bei dem Einfließen des Weingeistes in die erhitzte Schwefelsäure sinkt an der Berührungsfläche die Temperatur auf 124° , wobei sich die Bestandtheile des ersteren so theilen, daß Weinschwefelsäure und eine mehr wasserhaltige Schwefelsäure entstehen; die momentan abgefühlte Portion vermischt sich mit der übrigen über 124° erhitzten Schwefelsäure, wodurch die Weinschwefelsäure, welche über dieser Temperatur nicht mehr bestehen kann, in verdunstenden Aether und in Schwefelsäure zerfällt, welche von der übrigen Schwefelsäure wieder 1 Aequiv. Wasser aufnimmt. Die Verdunstung des Wassers mit Aether ist der Destillation ätherischer Oele analog, wobei das sonst bei einer weit höheren Temperatur siedende Del im Wassergase mit abdunstet. Berzelius wendete hiergegen ein, daß es nicht denkbar sei, eine mit einem gewissen Wassergehalt versehene Säure bilde noch fortwährend Aether, wenn Weingeist zugeleitet werde, was doch der Fall ist, und schloß sich der von Mitscherlich aufgestellten Anschauungsweise an, nach welcher die Schwefelsäure bei der Aetherbildung nur durch den Contact wirke; er schrieb die Aetherbildung selbst einer unbekanntem Kraft, der katalytischen Kraft oder Katalyse (s. d. Art. Bd. 2.) zu, womit mehr eine gewisse Klasse von Erscheinungen nur bezeichnet, aber nicht erklärt werden kann. Liebig vertheidigte hiergegen seine früher ausgesprochenen Ansichten und suchte durch weitere Versuche dieselbe zu vertheidigen, worauf wir am Schluß als der anscheinend natürlichsten Erklärungsweise der Aetherbildung zurückkommen.

Früher schon, im Jahre 1828, hatten Dumas und Boullay d. J. durch genaue Versuche das Verhältniß der Bestandtheile im Weingeist, Aether und in verschiedenen zusammengesetzten Aetherarten ermittelt, denen zu Folge die Zusammenfügung des Weingeistes durch die Formel $C_2 H_3 O$ oder richtiger $C_4 H_6 O_2$, die des Aethers aber durch $C_4 H_3 O$ ausgedrückt und beide als die Hydrate eines Kohlenwasserstoffes = $C_4 H_4$, des ölbildenden Gases, nämlich der Aether als das erste Hydrat = $C_4 H_4 + HO$, und der Weingeist als das zweite Hydrat = $C_4 H_4 + 2 HO$ betrachtet werden könnte. Dumas und Boullay bezeichneten diesen Kohlenwasserstoff als das allgemeine, mit basischen Eigenschaften begabte Radikal dieser Verbindungen, welches eben so eine Salzbasis sei, wie das Ammoniak, und in allen seinen Verbindungen wie letzteres eine ganz gleiche Sättigungs-

capacität habe, auch alkalisch reagiren würde, wenn es in Wasser löslich wäre, und sich nur von dem Ammoniak dadurch unterscheidet, daß dieses aus Wasserstoff und Stickstoff, jenes aber aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, sonst aber beide in ihren Verbindungen analog seien, nämlich: 1) das Ammoniak bildet mit wasserhaltigen sauerstoffsauren Salze, welche aus Ammoniak, Wasser und Säure = $H_3 N + HO + Ac$ oder Ammoniumoryd und Säure = $H_4 NO + Ac$ bestehen; 2) der Kohlenwasserstoff bildet ebenfalls mit den Säuren salzartige Verbindungen, die aus Kohlenwasserstoff, Wasser und Säure = $C_4 H_5 + HO + Ac$ oder aus basischem Aether und Säure = $CH_5 O + Ac$ bestehen; und 3) die Wasserstoffsäuren bilden ebenso mit dem Ammoniak wasserfreie Verbindungen, wie mit dem Kohlenwasserstoff wasserfreie Aetherarten, z. B. $H_3 N + HCl$ und $C_4 H_5 + HCl$.

Durch die verschiedenen oben angegebenen Erscheinungen ist es erwiesen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Weingeist eine Kohlenwasserstoffverbindung gebildet wird, welche sich gegen Säure wie eine Basis verhält und auf der die Erzeugung des Aethers beruht; statt der Schwefelsäure kann auch sehr concentrirte Phosphorsäure oder Arsensäure die Rolle der Aetherbildung spielen, so wie auch Zinkchlorid, Zinnchlorür, Fluorbor und Fluorkiesel bei der Einwirkung auf Weingeist Aether bilden. Die von Dumas und Boullay aufgestellte Ansicht von der chemischen Constitution des Aethers — als ein basisches Hydrat des ölbildenden Gases, Aetheringas, von Berzelius in anderer Beziehung mit Clayl bezeichnet, wurde von vielen Chemikern anerkannt, von anderen bestritten. Letzterer Chemiker hingegen, von der Ansicht ausgehend, daß sich die Zusammensetzung dieser organischen Base zu der einer unorganischen Base wie die Zusammensetzung der organischen Säure zu der der unorganischen Säure verhalte, daß sie nämlich das Dryd eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikals, welche von Liebig mit dem Namen Aethyl = $C_4 H_5$ bezeichnet wurde, sei und daß demnach die Formel des Aethers durch $C_4 H_5 + O$ ausgedrückt werden müsse, er also Aethyloryd sei, welches zwar eben so wenig wie das Aetherin basische Reaction, aber dagegen ganz wie ein unorganisches Dryd das Vermögen besitzt, mit den Sauerstoffsäuren sowohl neutrale als saure Verbindungen zu bilden und mit den Wasserstoffsäuren der Salzzeuger seinen Sauerstoff gegen den Salzzeuger selbst auszutauschen, wenn auch hierbei das Spiel der Verwandtschaften nicht so rasch und unmittelbar vor sich geht, wie bei den mit weit stärkeren Verwandtschaften begabten unorganischen Körpern.

Diese Ansicht von der chemischen Natur und Constitution des Aethers, der zu Folge der Weingeist als ein Hydrat desselben (= $C_4 H_5 O + HO$) betrachtet wird, ist diejenige, welche jetzt fast durchgehends als die richtige angenommen worden ist, und Liebig erklärt ihr zu Folge den Aetherbildungsproceß und die dabei vorkommenden Erscheinungen in folgender Weise, die wir wörtlich aus dessen organischer Chemie (Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie Heidelberg 1843) entnehmen.

„Das wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloryd entsteht am leichtesten und in größter Menge beim Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Weingeist.

Hierbei zerlegt die Schwefelsäure den Weingeist, indem sie sich mit dem Aether verbindet; der Wassergehalt des Weingeistes und der Schwefelsäure bleibt mit dem gebildeten sauren schwefelsauren Aethyloryd vereinigt.

a) Man hat die Erfahrung gemacht, daß Schwefelsäurehydrat, welches mit 55% Wasser (1 Aequiv. wasserfreie Säure auf 4 Aequiv. Wasser) verdünnt worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur diese Zersetzung nicht bewirkt, daß sie hingegen erfolgt, wenn diese Mischung zum Sieden erhitzt wird.

b) Man hat ferner gefunden, daß beim Erkalten dieser Mischung die Menge des gebildeten sauren schwefelsauren Aethylorydes wieder abnimmt, daß bei Verdünnung derselben mit Wasser das saure Salz eine weitere Zerlegung erfährt.

c) In diesem Falle scheidet sich das Aethyloryd wieder von der Säure ab, es vereinigt sich wieder mit Wasser zu Weingeist.

d) Eine Mischung von 9 Th. Schwefelsäurehydrat mit 5 Th. 85procentigem Weingeist, welche bis auf ihren Siedpunkt erhitzt worden ist, enthält genau die Bestandtheile von 2 Aequiv. wasserfreier Schwefelsäure und 1 Aequiv. Aether, oder von 1 Aequiv. wasserfreiem saurem schwefelsaurem Aethyloryd, mit 4 Aequiv. Wasser.

Nach der gewöhnlichen Annahme zerlegen sich die 2 Aequiv. Schwefelsäurehydrat mit 1 Aequiv. Weingeist in der Weise, daß nur die Hälfte der ersteren eine Verbindung eingeht mit Aether, so daß demnach eine verdünnte Schwefelsäure mit 4 Aequiv. Wasser und auf der anderen Seite wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloryd entsteht, es wäre ferner hiernach die Hälfte des Weingeistes frei in der Mischung. Beide Voraussetzungen sind gänzlich unstatthaft.

e) Wenn nämlich das schwefelsaure Aethyloryd seinen Doppelsalzen analog zusammengesetzt ist, so muß neben dem Aethyloryd noch eine gewisse Menge Wasser die Stelle eines zweiten Aequiv. Basiss vertreten; man hat ferner aus dem Verhalten der Aethermischungen bei der Destillation Grund zu glauben, daß das saure schwefelsaure Aethyloryd zum Wasser eine eben so große Verwandtschaft besitzt, als die Schwefelsäure selbst, die einen ihrer Bestandtheile ausmacht. In diesem Falle aber müßte die Mischung eine wasserhaltige Schwefelsäure mit weniger als 4 Aequiv. Wasser enthalten, und eine solche kann neben freiem Weingeist nicht bestehen, ohne ihn zu zerlegen, d. h. saures schwefelsaures Aethyloryd zu bilden (s. unter a).

f) Eine Mischung von 100 Th. Schwefelsäurehydrat, 48 Th. Weingeist und $18\frac{1}{2}$ Th. Wasser (2 Aequiv. Schwefelsäure, 1 Aequiv. Aether und 6 Aequiv. Wasser) siedet z. B. bei $+140^{\circ}$. Wäre darin nur die Hälfte der wasserfreien Schwefelsäure als wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloryd vorhanden, so müßte ein Hydrat der Schwefelsäure mit 6 Aequiv. Wasser neben freiem Weingeist sich vorfinden; eine bis zu diesem Punkt verdünnte Säure kocht aber schon bei $+106^{\circ}$ C.

g) Leitet man durch diese beiden Mischungen einen Strom von trockenem Chlorgas, so wird keine Salzsäure gebildet. Da nun der freie Weingeist bei $+78^{\circ}$ siedet und durch Chlor augenblicklich zerlegt wird in Salzsäure und in chlorhaltige Produkte, da die Aethylorydsalze hingegen durch Chlor keine Veränderung erfahren, so geht aus diesem Verhalten hervor, daß diese Mischung keinen freien Weingeist enthält. Da nun ferner sich in dieser Mischung Aether und Schwefelsäure in dem Verhältniß befinden, wie in dem sauren schwefelsauren Aethyloryd, so folgt daraus, daß sie keine freie Schwefelsäure enthalten kann, daß sie also als eine Verbindung von saurem schwefelsaurem Aethyloryd mit Wasser betrachtet werden muß.

h) Ueber die Temperatur von $+140^{\circ}$ erwärmt, zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloryd in dieser Mischung in Aether und Wasser, welche überdestilliren, es entsteht ein dem Sieden ähnliches Aufwallen, indem der Aether Gaszustand annimmt. Wird derselben Schwefelsäurehydrat zugefetzt, so muß die Temperatur auf 150 bis 160° gesteigert werden, ehe diese Zerlegung erfolgt. Bei einem großen Uebermaß von Schwefelsäure

schwärzt sich die Mischung, es destilliren nur Spuren von Aether, der größte Theil wird in neue Produkte verwandelt.

i) Setzt man dieser Mischung Weingeist zu, so destillirt der Weingeist im wasserfreien Zustand wieder ab, bis die Temperatur auf 126 bis 127° gestiegen ist, wo sich neben Weingeist Spuren von Aether entwickeln. Die Zerlegung des sauren schwefelsauren Aethylorydes fängt also an bei einer Temperatur von 127° , wenn Weingeist im Ueberschuß vorhanden ist. Setzt man derselben so viel Wasser zu, daß ihr Siedpunkt unterhalb $+ 126^{\circ}$ herabfällt, so erhält man bei der Destillation keinen Aether, sondern Weingeist.

k) Leitet man durch die auf $+ 140^{\circ}$ erwärmte Aethermischung einen Strom trockner Luft, so sinkt der Siedpunkt bis auf $+ 134^{\circ}$, bei der Abführung derselben verdichtet sich kein Aether, sondern Weingeist.

Dieses Verhalten findet in dem Folgenden seine Erklärung:

l) Ueber die Temperatur von 140° hinaus erhitzt, zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloryd in Aether, der sich im Gaszustand abscheidet, und in Schwefelsäure, die sich mit dem unzerlegten Theile mischt.

m) Denkt man sich jedes Theilchen des wasserhaltigen sauren schwefelsauren Aethylorydes aus Aether, Schwefelsäure und Wasser zusammengesetzt, so ist klar, daß die wasserfreie Schwefelsäure in dem Moment, wo sie sich von dem Aether trennt, sich alles freien oder gebundenen Wassers in der Umgebung des Aethers bemächtigen muß.

n) In dem Augenblick also, wo der Aether frei wird, hindert ihn die gleichfalls freie Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden und damit Weingeist zu bilden. Wenn aber der Aetherdampf durch das unzerlegte wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloryd streicht, so muß in dem Aethergase eine gewisse Quantität seines Wassers zum Verdampfen gebracht werden; beide vereinigen sich in diesem Falle nicht mit einander.

Die Oberfläche der wallenden Flüssigkeit besitzt die Temperatur, bei welcher sich das saure schwefelsaure Aethyloryd zerlegt, aber bei diesem Wärmegrade ist das damit verbundene Wasser nicht feuerbeständig; es entsteht gleichzeitig durch Verdunstung Wasserdampf, und durch Zerlegung Aetherdampf, die sich zu Weingeist vereinigen, da sie im Entstehungsmoment zusammentreffen.

Der überdestillirende Weingeist rührt also von der Oberfläche her, der übergehende Aether und das Wasser stammen von der Zerlegung, die im Inneren der Flüssigkeit vor sich geht. Hieraus erklärt sich, warum man keinen Aether erhält, wenn sich die Flüssigkeit nicht im Aufwallen, gleichgültig wie hoch ihre Temperatur sei, befindet; es erklärt sich daraus ferner, warum man nur Weingeist erhält, wenn durch die heiße Mischung ein Luftstrom geleitet wird, indem in dem Innern der Flüssigkeit dieselbe Zerlegung vor sich geht, wie an der Oberfläche.

Mit dem Wassergehalte des sauren schwefelsauren Aethylorydes muß die Tension d. h. die Menge des bei einer bestimmten Temperatur durch Verdunstung gebildeten Wasserdampfes zunehmen. Ein saures schwefelsaures Aethyloryd, welches 4 Aequiv. Wasser enthält, muß bei 140° weniger Wasser abgeben, als ein anderes, welches 5 oder 6 Aequiv. Wasser enthält. Hieraus erklären sich folgende Erscheinungen:

Bei der Destillation der angegebenen Aethermischung, welche den Proportionen nach besteht aus:

2 Aequiv. Schwefelsäure	}	+ 4 Aequiv. Wasser
1 " Aether		

destilliren bei 140° Aether, Wasser und Weingeist über und zwar enthalten die ersten Portionen auf 100 Aether 19 Wasser. Das spec. Gewicht des Destillates ist 0,758. Es destillirt also weniger Wasser über, als dem Verhältniß entspricht, in welchem sich beide zu Weingeist vereinigen (100 Aether auf 22,36 Wasser).

Destillirt man eine Mischung von

2 Aequiv. Schwefelsäure	} = 100 Th. Schwefelsäurehydrat	
1 " Aether		= 48 " Weingeist
5 " Wasser		18 1/2 " Wasser,

so besitzt das übergehende Destillat ein spec. Gewicht von 0,778 und enthält auf 100 Aether 21,43 Wasser.

Wird eine Mischung von

2 Aequiv. Schwefelsäure	} = 100 Th. Schwefelsäurehydrat	
1 " Aether		= 48 " Weingeist
6 " Wasser		27 " Wasser

der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat Aether und Wasser im Verhältniß wie 100 auf 22, das spec. Gewicht desselben beträgt 0,796 bis 0,798. Dieses ist aber so nahe wie möglich dem spec. Gewicht des Weingeistes. Wenn also in dieser Mischung sich 3 Aequiv. Wasser auf 1 Aequiv. Schwefelsäure befinden, so verdunstet in dem freiverdenden Aetherdampf ein, seinem Volumen gleiches, Volumen Wasserdampf.

Denken wir uns nun in der letzteren Mischung die Hälfte des sauren schwefelsauren Aethylorydes zerlegt, so wird sie enthalten:

1 Aequiv. Schwefelsäure	} verbunden zu saurem schwefelsaurem Aethyloryd
1/2 " Aether	
1 " freie Schwefelsäure,	
5 1/2 " Wasser.	

Wenn wir nun 1/2 Aequiv. Weingeist wieder zufließen lassen, so wird die freie Schwefelsäure diesen Weingeist zerlegen, wir werden die ursprüngliche Mischung wieder haben, nämlich

2 Aequiv. Schwefelsäure,
1 " Aether,
6 " Wasser.

Diese Mischung wird bei der Destillation Aether und Wasser, im Verhältniß wie im Weingeist, übergehen lassen. Es ist klar, daß sich dieses Verhältniß in keiner Weise ändert, wenn in dem Grade Weingeist tropfenweise zufließt, als seine Bestandtheile, nämlich Aether und Wasser, überdestilliren, in diesem Falle behält die Schwefelsäure ihr Vermögen, den Weingeist in Aether und Wasser zerfallen zu machen bis ins Unendliche fort. Bei der Aetherbereitung wird aber kein wasserfreier, sondern ein wasserhaltiger Weingeist (von 85 bis 90%) angewendet; es kommt also mit jedem Tropfen des zufließenden Weingeistes mehr Wasser zur Schwefelsäure, als dem obigen Verhältniß (1 Aequiv. Schwefelsäure auf 3 Aequiv. Wasser) entspricht.

Es ist nun erwähnt worden, daß eine mit 4 Aequiv. Wasser verbundene Schwefelsäure in der Wärme das Vermögen, den Weingeist in saures schwefelsaures Aethyloryd zu zerlegen, noch besitzt; 2 Aequiv. Schwefelsäure nehmen in diesem Falle 1 Aequiv. Aether auf, und das entstandene saure schwefelsaure Aethyloryd enthält 9 Aequiv. Wasser (8 Aequiv., welche die Säure enthält, und 1 Aequiv. vom Weingeist). Aber diese Mischung, welche bei 124 bis 127° siedet, liefert keinen Aether, sondern Weingeist.

Ein Schwefelsäurehydrat, welches auf 1 Aequiv. Schwefelsäure $4\frac{1}{2}$ Aequiv. Wasser enthält, siedet für sich bei 124 bis 126° , nämlich bei dem Anfangspunkt der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethylorydes. Es ist also klar, daß wenn diese wasserhaltige Säure, mit Aether verbunden, zum Sieden erhitzt wird, daß gleichzeitig an allen Punkten, wo Aether durch Zerlegung frei wird, auch Wasserdampf gebildet wird. Wenn aber Wasser- und Aetherdampf im Entstehungsmoment zusammentreffen, so vereinigen sie sich zu Weingeist. Ein Wassergehalt, welcher auf 2 Aequiv. Schwefelsäure 9 Aequiv. Wasser beträgt, ist mithin die Grenze der Verdünnung des sauren schwefelsauren Aethylorydes, über welche hinaus beim Sieden kein Aether mehr erhalten wird. Bei der Aetherdarstellung mit wasserhaltigem Weingeist wird man also so lange Aether erhalten, bis durch den Wassergehalt des nachfließenden Weingeistes eine Mischung entstanden ist, in welcher auf 1 Aequiv. Schwefelsäure $4\frac{1}{2}$ Aequiv. Wasser enthalten sind.

Die Erfahrung lehrt nun, daß, bei Anwendung einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure auf 5 Th. Weingeist von $90\frac{1}{2}$, die Aetherbildung aufhört, sobald 31 Th. dieses Weingeistes nachgeschossen sind; man bekommt, wenn man mehr nachfließen läßt, Weingeist begleitet von sehr geringen Mengen Aether.

Wenn man nun annimmt, daß der ganze Wassergehalt dieses Weingeistes bei der Schwefelsäure zurückbleibe, während Weingeist (als Aether und Wasser) überdestillirt, so enthält bei diesem Punkte die rückbleibende Schwefelsäure auf 1 Aequiv. wasserfreie Säure etwas mehr als 3 Aequiv. Wasser; da nun aber im Anfange der Destillation mehr Aether, d. h. weniger Wasser, übergeht, als dem Verhältniß wie mit Weingeist entspricht, so kann man, ohne viel zu irren, einen Wassergehalt von $3\frac{1}{2}$ bis 4 Aequiv. Wasser, auf 1 Aequiv. Schwefelsäure, als die durch die Erfahrung festgesetzte Grenze einer vortheilhaften Aetherbereitung betrachten. Fließt alsdann kein absoluter, sondern wasserhaltiger Weingeist weiter zu, so entsteht, da sich diese Flüssigkeiten nicht an allen Punkten augenblicklich mischen können, an einzelnen Stellen eine Mischung, welche $4\frac{1}{2}$ Aequiv. Wasser auf 1 Aequiv. Schwefelsäure enthält, die, wie bemerkt, beim Sieden keinen Aether mehr giebt.

Durch Zusatz von einem Ueberschuß von Schwefelsäurehydrat zu der Aethermischung, wird die Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethylorydes bis zu der Temperatur aufgehalten und verhindert, wo die Elemente des Aethylorydes und der Schwefelsäure auf einander wirken. Dieses geschieht über der Temperatur von 160° . Die Hauptprodukte, die hierbei auftreten, sind schwefelige Säure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle; in gewissen Verhältnissen bildet sich ebenfalls Essigsäure, bei einem großen Ueberschuß von Schwefelsäure erhält man Spuren von Ameisensäure und Kohlenorydgas: so lange sich ölbildendes Gas entwickelt, ist keine Spur von Kohlenoxydgas nachweisbar. Während dieser Zersetzung entwickelt sich ölbildendes Gas und schwefelige Säure zu gleichen Raumtheilen, was den Vorgang hinreichend aufklärt.

Die Elemente von 1 Aequiv. saurem schwefelsaurem Aethyloryd vertheilen sich in folgender Weise: es entstehen

2 Aequiv.	schwefelige Säure =	$S_2 O_4$
2 "	ölbildendes Gas =	$C_2 H_2$
3 "	Wasser =	$H_3 O_3$
2 "	Kohle im Rückstand =	C_2

1 Aequiv. saures schwefelsaures Aethyloryd = $C_4 H_5 S_2 O_7$

Kohlenstoff und Wasser sind ferner die Elemente der Essigsäure, deren

Bildung eine Verminderung der rückbleibenden Kohlenmenge veranlassen muß. Durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure im Ueberschuß auf Essigsäure entsteht Ameisensäure und schwefelige Säure, und durch die Zersetzung der Ameisensäure durch überschüssige Schwefelsäure Kohlenoxydgas.

Es ist wahrscheinlich, daß sich bei dieser Zersetzung die Elemente der Schwefelsäure und des Aethers zu Aethionsäure oder Äthionsäure ordnen und daß aus der weiteren Zerlegung derselben die genannten Produkte hervorgehen; Ettling hat wenigstens in dem Rückstand eine Säure gefunden, welche in vielen ihrer Eigenschaften mit der Äthionsäure übereinstimmt, allein diese Bildung würde die Mengenverhältnisse der Produkte nicht wieder aufheben. In geringer Menge erhält man hierbei schwefelsaures Äthyloryd-Ätherol (saures Weinöl), dessen Bildung sich leicht erklärt, da es die Elemente von neutralem schwefelsaurem Äthyloryd weniger 1 Äquiv. Wasser enthält. Die im Rückstand bleibende Kohle bildet, ausgewaschen, ein stark abfärbendes Pulver, welches trocken erhitzt Wasser, später Schwefel liefert. Der Schwefelgehalt kann derselben durch Alkalien und Schwefelkohlenstoff nicht entzogen werden."

Die Reinigung des ätherhaltigen Destillates bedarf einer kurzen Erklärung. Der übergegangene Äther enthält nämlich neben Weingeist und Wasser auch schwefelige Säure, welche durch die Behandlung mit Kalkmilch, gebrannter Magnesia oder Aetzkalilauge gebunden und, wenn zugleich Brausestein vorhanden ist, durch den Sauerstoff des Hyperoxydes in Schwefelsäure verwandelt wird. Durch das Wasser der Kalkmilch oder Kalilauge wird auch beim Schütteln der im Äther aufgelöste Weingeist entfernt, zugleich aber auch etwas Äther gelöst, weshalb es bei Bearbeitung größerer Quantitäten vortheilhaft ist, das Waschwasser in einem Destillirapparat für sich bei sehr gelinder Erhitzung der Destillation zu unterwerfen, wo die ersten Antheile fast aus ganz reinem Äther bestehen. Die Rectification des gewaschenen Äthers bei gelinder Wärme ist wegen des von ihm aufgelösten Wassers nothwendig, welches jedoch, so wie der Weingeist, nicht ganz vollständig entfernt werden kann, wenn der Äther nicht mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt wird.

Prüfung des Äthers. Dieser muß die weiter unten angeführten Eigenschaften besitzen und darf nicht Lackmus röthen, nicht nach schwefeliger Säure riechen und auch sonst keinen Nebengeruch besitzen. War die zur Bereitung des Äthers dienende Schwefelsäure selenhaltig, so erhält er einen rettlich- oder lauchartigen Geruch, der selbst durch Destillation über Kohlenpulver nicht entfernt werden kann. Enthält der Äther schwefelige Säure oder Schwefelsäure beigemischt, so verursacht salpetersaurer Baryt darin einen weißen Niederschlag, der auf Zusatz von Salpetersäure bei Gegenwart von schwefeliger Säure wieder gelöst wird, bei Verunreinigung mit Schwefelsäure aber nicht verschwindet. Enthält der Äther Weinöl aufgelöst, so hinterbleibt dieses beim freiwilligen Verdunsten oder giebt sich beim Schütteln mit Wasser durch die bleibende milchige Trübung zu erkennen. Ist der Äther noch wasserhaltig, so hinterbleibt beim freiwilligen Verdunsten eine wässrige Flüssigkeit oder er macht damit geschütteltes kohlen-saures Kali feucht. Die Beimischung von Weingeist wird dadurch erkannt, daß der Äther beim Schütteln mit seinem gleichen Volumen Wasser in einer in 20 gleiche Theile eingetheilten Glasröhre mehr als zu $\frac{1}{10}$ verschwunden ist, wenn sich beide Flüssigkeiten wieder geschieden haben. Eine Beimischung von Wasser oder Weingeist wird nach Michælis auch daran erkannt, daß sich der Äther mit seinem gleichen Volumen Terpenthinöl vermischen läßt, ohne sich wieder zu scheiden oder Wasser oder Weingeist abzugeben, und daß er das mit Wasser

rectificirte Copaiubalsamöl in jedem Verhältniß vollkommen löst, während bei Gegenwart von Wasser und Weingeist nur eine emulsionartige Flüssigkeit entsteht, nach *Sanoä* hat auch das destillirte Lorbeeröl dieselbe Eigenschaft. Der Aether enthält aber meist etwas Wasser oder Weingeist beigemischt, wenn er streng nach den oben gegebenen Vorschriften der Pharmacopöen bereitet wird.

Wirkung und Anwendung des Aethers. Er wirkt flüchtig erregend, belebend, die sensiblen Functionen steigend, krampfstillend, schweiß- und blähungtreibend, auf die Digestionsorgane analeptisch, erregt aber in zu großen Gaben Beseblung, Schwindel und Betäubung, die jedoch schnell vorübergehen, und bei zu starker Einwirkung auf die Digestionsorgane Ekel und Unverdaulichkeit. Man giebt ihn innerlich von 6 bis 20 Tropfen auf Zucker oder in Mituren in nervösen, typhösen, hitzige Ausschlagskrankheiten begleitenden und gastrisch-nervösen Fiebern, gegen typhöse Entzündungen, bei bedeutenden Nervenaffektionen, wo es um rasche Belebung zu thun ist, wie z. B. im nervösen Schwindel, in Ohnmachten, Strick- und Schlagflüssen und Lähmungen, und gegen die große Anzahl von Krampffällen, namentlich bei hysterischen Krämpfen, nervösen Kardialgien, Nervenkoliken, auf Krampf beruhenden Blähbeschwerden, Krampfbrechen, Gebärmutterkrämpfen, krampfhafter Wehenthätigkeit und spastischen Mutterblutungen, außerdem ist er auch gegen den Bandwurm, in Verbindung mit Terpenthinöl, als gallensteinlösendes Mittel und als dynamisches Antidot narkotischer, besonders der durch Schierling bedingten Vergiftungen empfohlen worden. Außerlich wird der Aether als analeptisches, schmerz- und krampfstillendes Mittel in Dunstform in asthmatischen und phthisischen Beschwerden, in Einreibungen bei Gesicht-, Zahn- und Ohrschmerzen, zu Einträufelungen bei beginnender Amaurose in das Auge, bei asthenisch-nervöser Schwerhörigkeit, kariösen Zähnen, ferner als Niesmittel und zu Klystiren bei Ohnmachten und Schwindel und als ein stark abführendes Mittel bei krampfhaften Brucheingklemmungen benutzt. — In der Pharmacie benutzt man ihn zur Bereitung einiger ätherhaltigen Arzneimittel und als Extraktionsmittel für mehrere Pflanzenstoffe und bei analytischen Untersuchungen als Lösungs- und Scheidungsmittel für verschiedene Stoffe.

Eigenschaften des Aethers. Er stellt eine farblose, dünnflüssige, sehr bewegliche, tropfbare Flüssigkeit dar, ist bei + 24° von 0,7119, bei + 20° von 0,7154 und bei + 12,5° von 0,7237 spec. Gewicht (vergleiche das spec. Gewicht des von den Pharmacopöen verordneten Aethers oben) und so flüchtig, daß er nach *Say-Lussac* unter einem Druck von 28" *pat.* Barometerstand bei + 35,66°, und nach *Dumas* unter einem Druck von 27,5" *par. Bar.* bei + 34° siedet; er verdampft deshalb sehr schnell, besonders an bewegter Luft, und bringt dabei durch Bindung von Wärme einen hohen Grad von Kälte hervor; bei — 31°C. fängt er an, in weißen glänzenden Blättern zu krystallisiren und bei — 44° erstarrt er gänzlich zu einer festen weißen krystallinischen Masse. Der Aetherdampf hat ein spec. Gewicht von 2,586, ist also 37mal schwerer als das Wasserstoffgas, und in seiner Tension der des Wasserdampfes sehr ähnlich, indem er bei + 18° (der Hälfte seines Siedpunktes) eine Quecksilbersäule von 14 Zoll oder die halbe Höhe des Barometers trägt. Der Aether hat ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen, ist ein Nichtleiter der Electricität, hat einen eigenthümlichen, angenehmen, durchdringenden Geruch und einen scharfen, brennenden, süßlichen, durchdringend gewürzhaften und dabei kühlenden Geschmack und reagirt weder sauer, noch alkalisch. Er ist sehr leicht entzündlich, selbst in Entfernung von einem brennenden Körper, auch durch den elektrischen Funken,

und verbrennt gänzlich mit einer leuchtenden, rauchenden Flamme; sein Dampf mit der 10fachen Menge Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft vermischt, verbrennt mit einer heftigen Explosion (weßhalb bei seiner Bereitung das Verdunsten in geschlossenen Räumen und Einbringen brennender Körper vermieden werden muß und ein Eintritt in dunkle Räume, wo sich Aetherdampf durch Zerbrechen seiner Flaschen u. s. w. entwickelt hat, vor der Entfernung desselben durch Luftzug mit einem brennenden Körper gar nicht gewagt werden darf, wenn nicht die zerstörendsten und gefährlichsten Explosionen vorkommen sollen). Der Aether absorbirt bei der Verbrennung 12 Aequiv. Sauerstoffgas und bildet dabei 4 Aequiv. Kohlenäure und 5 Aequiv. Wasser, ein Beweis, daß er der Formel C_4H_8O , welche Dumas und Boullay in Folge ihrer Analysen aufstellten, entsprechend zusammengesetzt ist (denn $C_4H_8O + 12O = 4CO_2 + 5H_2O$). Der Aether absorbirt eine große Menge atmosphärische Luft und verbindet sich nach und nach mit dem Sauerstoff zu Wasser und Essigsäure, welche letztere entweder als solche auftritt und die saure Reaction eines lang aufbewahrten Aethers bedingt, zum Theil aber im Bildungsmoment mit einem Theil Aether zu Essigäther zusammentritt; noch schneller findet diese Umänderung beim Kochen des Aethers an der Luft statt (längere Zeit an der Luft gestandener Aether enthält nach J. W. Döbereiner 15% von seinem Volumen Stickgas, ohne eine Spur von Sauerstoffgas). Bei einer höheren Temperatur absorbiren die Aetherdämpfe mit einer außerordentlichen Schnelligkeit Sauerstoffgas; läßt man im Dunkeln auf einen bis zu 150 bis 160° C. erhitzten Ziegelfein Aether tröpfeln, so bilden sich, unter Entwicklung einer blauen, nicht leuchtenden Flamme, Essigsäure, Ameisensäure und Lampensäure (Aldehydsäure), welche letztere sich durch den die Augen zum Thränen reizenden Dampf und ihren erstickenden Geruch zu erkennen giebt; selbst beim Auströpfeln des Aethers auf Wasser, welches eben zu kochen aufgehört hat, tritt dieselbe Erscheinung, nur in schwächerem Grade ein. Gegen Platinmohr und im Glühlämpchen verhält sich der Aether wie der Weingeist. In glühenden Porcellanröhren zerfällt sich der Aetherdampf unter Abscheidung von $\frac{1}{2}\%$ Kohle in $\frac{2}{3}\%$ eines krystallinischen, blätterigen, braunen und zum Theil theerartigen Deles, (wovon der krystallinische Theil in Weingeist, der schmierige aber nur in Aether sich löst) und ein Gemenge von Kohlenwasserstoff im Maximum und Minimum, Kohlenoxydgas und Kohlenäure, welche letztere kaum 1 Procent vom Volumen des Gases beträgt. Leitet man hingegen Aetherdämpfe durch ein glühendes Glasrohr, welches nicht über eine gewisse Temperatur erhitzt werden kann, so bilden sich nach Liebig Aldehyd, Wasser, die beiden Kohlenwasserstoffe, Acetal und eine andere, noch nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffverbindung, welche von Schwefelsäure unter Schwärzung und Verdickung derselben absorbirt wird. Durch Kalk wird der Aether unter Abscheidung von Kohle und Bildung von kohlensaurem Kalk in ölbildendes Gas und eine flüchtige, brennbare Flüssigkeit verwandelt.

Der Aether löst sich in 10 Theilen Wasser, während er selbst $\frac{1}{36}$ Wasser aufnimmt, weßhalb sich eine Mischung von Aether und Wasser gewöhnlich in eine ätherreiche obere und eine wasserreiche untere Schicht scheidet. Mit Weingeist läßt er sich in allen Verhältnissen mischen und in diesen Gemischen waltet der Aether im Geruch und Geschmack sehr vor, während das spec. Gewicht und der Kochpunkt im geraden Verhältniß des Weingeistgehaltes größer ist; nach Dalton haben Gemenge von Aether von 0,72 spec. Gewicht mit Weingeist von 0,83 spec. Gewicht nachstehende Dichtigkeit bei + 20° C.

Aether in Procent. dem Gewicht nach.	Spec. Gewicht der Mischung.	Aether in Procent. dem Gewicht nach.	Spec. Gewicht der Mischung.
90	= 0,732.	40	= 0,792.
80	= 0,744.	30	= 0,806.
70	= 0,754.	20	= 0,816.
60	= 0,768.	10	= 0,828.
50	= 0,780.		

Die Verbindung des Aethers mit Weingeist wird durch Wasser wieder getrennt, wenn die Menge des Weingeistes nicht zu groß ist, indem sich theils der Aether leichter in wässrigem Weingeist als im Wasser löst, theils aber auch gänzlich vom Wasser gelöst werden kann. Beträgt der Aethergehalt einer weingeistigen Mischung nur 24%, so scheidet er sich schon nicht mehr ab, wenn sie mit ihrem gleichen Volumen Wasser geschüttelt wird. Mit ätherischen und fetten Oelen läßt sich der Aether ebenfalls in jedem Verhältniß vermischen; ein Gehalt von Weingeist oder Wasser verhindert jedoch die Lösung mancher Oele; er löst ferner verschiedene Harze, Caoutchouc, einige Pflanzenalkaloide u. s. w., worüber an betreffenden Orten ein Weiteres angeführt ist.

Der Aether löst in geringer Menge Schwefel und Phosphor auf; nach Bucholz nimmt ein Theil wasserfreier Aether $\frac{1}{50}$, gewöhnlicher aber nur $\frac{1}{240}$ auf und die Lösung zerfällt bald unter Bildung von Phosphorsäure, weshalb sie (vergl. S. 37) nicht lange aufbewahrt werden darf. Die Schwefellösung ist farblos, riecht nach Schwefelwasserstoff, läßt sich mit wenig Wasser vermischen, ohne Schwefel fallen zu lassen, und hinterläßt denselben beim Abdampfen in Nadeln krystallisirt. Er absorbiert ohne Veränderung Stickstoffoxydgas und Cyanogas und löst Blausäure, welche sich in dieser Lösung unzerlegt erhält. Schwefelsäure, in geringer Menge, vereinigt sich nicht mit Aether; bei gleichen Theilen mit einander vermischt, verbinden sie sich aber und das Gemische schwärzt sich nach Boullay, kocht bei $+ 55^{\circ}$ und giebt bei der Destillation einen zuerst harzigen, später kohligen Rückstand, während sich Weinöl, ölbildendes Gas, Essigsäure und Wasser entwickeln. Wasserfreie Schwefelsäure zerlegt den Aether auf zweierlei Weise; in der Kälte wird Thionsäure, Athionensäure, schwefelsaures Aethyloryd = Aetheröl und saures schwefelsaures Aethyloryd gebildet, welche sich in der Wärme in übergehendes schwefelsaures Aethyloryd = Aetheröl, Wasser, Aether, begleitet von Essigsäure und Ameisensäure, Kohlenoryd, schwefelige Säure und ölbildendes Gas zerlegen. Durch Salpetersäure wird der Aether in der Wärme auf verschiedene Weise verwandelt; treten nämlich zu den Elementen des Aethers aus der Salpetersäure

2 Aequiv. Sauerstoff, so entsteht	1 Aequiv. Aldehyd	u. 2 Aequiv. Wasser,
4 " " " "	1 " Essigsäure	" 2 " "
8 " " " "	2 " Ameisensäure	" 3 " "
10 " " " "	2 " Dralsäure	" 5 " "
12 " " " "	4 " Kohlenensäure	" 5 " "

Salzsäuregas wird in großer Menge vom Aether absorbiert und bei der Destillation der gesättigten Lösung geht Aethylchlorür oder Chlorwasserstoffäther über. Die feuerbeständigen ägenden Alkalien üben im wasserfreien Zustand bei gewöhnlicher Temperatur und Abschluß der Luft keine Wirkung auf den Aether aus; es löst sich etwas Alkali und der Aether nimmt einen unangenehmen Geruch an; bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit wird er braun und man findet nach einiger Zeit einen Theil des Alkali's mit Essigsäure und Ameisensäure verbunden, welche durch Drydation gebildet worden sind,

und die braune Materie scheint von gebildetem Aldehyd herzurühren. Ammoniak wird in großer Menge vom Aether absorbiert. Die Alkalimetalle zerlegen den Aether durch Sauerstoffentziehung, aber sehr langsam und unvollständig; es bilden sich hierbei gasförmige und ärtliche Kohlenwasserstoffverbindungen und das gebildete Alkali tritt mit einem Theil Aether in die oben unter Weingeist beschriebenen Verbindungen (Aetherkali, Aethernatron) ein. Blei, Zink, Eisen oder Zinn oxydiren sich allmählig beim langen Aufbewahren in Aether unter Zutritt von Sauerstoff und es bilden sich essigsaure Salze; Gold, Silber, Kupfer und Wismuth bringen keine Veränderung hervor.

Brom und Jod werden vom Aether in Menge, aber unter Zersetzung desselben von Brom- oder Jodwasserstoffsäure und anderen Produkten, aufgelöst. Wird Chlorgas durch Aether geleitet, so wird er augenblicklich zerlegt und bei gewöhnlicher Temperatur entzündet sich jede Blase von Chlorgas unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung von Kohle; bei niedriger Temperatur wird neben Salzsäure unter anderen ein flüßiges chlorhaltiges Produkt gebildet, was mit Alkalien in Berührung gebracht, Chlorkalium und essigsaures Kali giebt (vergl. Anhang). Mehrere Chlormetalle wirken ebenfalls auf den Aether zersetzend.

Aetherhaltige officinelle Präparate.

Aether spirituosus.

Aether alcoholicus, Aether sulphurico-alcoholicus, Spiritus sulphurico-aethereus s. Aetheris sulphurici, Spiritus aethereus vitriolatus, Spiritus Vitrioli dulcis, Liquor aethereus sulphuricus, Acidum sulphuricum alcoholicum, Acidum vitriolicum vinosum, Liquor anodynus mineralis Hoffmanni; Weingeisthaltiger Aether, Aetherhaltiger Weingeist, Aetherweingeist, Schwefelätherweingeist, Hoffmann's Tropfen, Hoffmann's schmerzstillender mineralischer Liquor. — Pharm. wirt., bavar., Hass., horuss., slesv. höls., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex medicam. hamburg.

Darstellung. Der Aetherweingeist wird nach den angegebenen Pharmacopöen auf dreierlei Weise dargestellt, nämlich nach der ursprünglichen Methode durch Destillation von Weingeist über Schwefelsäure, und nach der neueren, ein gleichmäßiges Präparat liefernden Methode, durch Vermischung von Aether und Weingeist, verbunden nach einigen Vorschriften mit Rectification.

1) Durch Destillation.

Pharm. wirt., ist unter Aether aufgeführt.

Pharm. bavar. Ein Gemische von 3 Th. Weingeist von 0,84 mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure wird in einer Retorte mit luftdicht angelegter geräumiger Vorlage bei 30 bis 40° einen Tag lang digerirt und dann bei einer 80° nicht sehr übersteigenden Temperatur so lange destillirt, als noch Aetherstreifen erscheinen, auf den halb erkalteten Rückstand 1½ Th. Weingeist gegeben und auf gleiche Weise destillirt, das Destillat mit ¼ Kalkhydrat vermischt und bei + 60° rectificirt, spec. Gewicht = 0,825 bis 0,835.

Pharm. Hass. Ein Gemische von 4 Theilen höchstrectificirtem Weingeist und 1 Th. Nordhäuser Schwefelsäure wie zuvor destillirt, über den Rückstand noch 3 Th. und hierauf noch eine geringere Quantität Weingeist abdestillirt und das ätherische Destillat zur Entfernung der schwefeligen Säure und das Wasser mit der hinreichenden Quantität gereinigter Pottasche in Berührung gesetzt; dann abgegossen und bei gelinder Wärme rectificirt; spec. Gewicht = 0,8212.

Pharm. austriac. Ein Gemische von 3 Th. Weingeist von 0,83 mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure bis zum Aufstehen der schwefeligen Säure abdestillirt und das ätherische Destillat über der hinreichenden Menge Braunstein und Aetzalk rectificirt; spec. Gewicht = 0,835.

2) Durch Vermischung.

Pharm. boruss. 1 Th. Aether und 3 Th. farbloser Spirit oder höchstrectificirter Weingeist; spec. Gewicht = 0,855 bis 0,865.

Pharm. badens. 1 Th. Aether und 3 Th. höchstrectificirter Weingeist; spec. Gewicht wie zuvor.

Codex med. hamb. 1 Th. Aether und 3 Th. höchstrectificirter Weingeist; spec. Gewicht = 0,82.

3) Durch Vermischung und Rectification.

Pharm. slesv. hols. 1 Th. Aether und 3 Th. höchstrectificirter Weingeist eine Woche hindurch stehen gelassen und dann destillirt; spec. Gewicht = 0,825 bis 0,830.

Pharm. hannov. 1 Th. Aether und 2 Th. höchstrectificirter Weingeist eine Woche lang hindurch stehen gelassen und dann destillirt; spec. Gewicht = 0,816.

Pharm. saxon., wie die Pharm. hannov.; spec. Gewicht = 0,855 bis 0,865.

Der durch Destillation eines Gemisches von Weingeist und Schwefelsäure erhaltene Schwefelätherweingeist kann niemals ein gleichförmiges Präparat geben (vergl. Erklärung der Aetherbildung), hat aber einen weit feineren Geruch als der gemischte; durch Destillation, besonders über frisch ausgeglühte gepulverte Holzkohle, nachdem er hiermit einige Tage digerirt worden ist, wird bewirkt, daß die Bestandtheile der Mischung sich gegenseitig inniger durchdringen und diese hiedurch von feinerem und angenehmerem Geruch wird.

Eigenschaften, Prüfung und Anwendung. Der Schwefelätherweingeist ist in seinen Eigenschaften dem Aether ähnlich; nur riecht und schmeckt er etwas weniger nach Aether, aber zugleich nach Weingeist, und ist etwas weniger flüchtig; mit gleichen Theilen Wasser vermischt, scheidet er etwas Aether ab, aber in jedem größeren Verhältniß mischt er sich mit Wasser ohne Trübung. — Der Schwefelätherweingeist muß das von den Pharmacopöen (s. oben) verlangte spec. Gewicht besitzen, darf nicht fufelig oder schwefelig riechen, nicht Lackmus röthen und beim Vermischen mit Wasser nicht milchig werden oder schweres Oel abscheiden und muß sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig verflüchtigen und beim Vermischen mit seinem gleichen Volumen essigsaurer Kalilösung (aus gleichen Theilen Salz und Wasser bestehend) $\frac{1}{4}$ oder (nach der Pharm. hannov. und saxon.) $\frac{1}{2}$ Aether absondern. — Der Schwefelätherweingeist, welcher weniger flüchtig und durchdringend, aber mehr erhitend und auf die Digestionsorgane weit milder wirkt, als der Aether, wird wie dieser bei minder bedeutenden Nervenzufällen, namentlich bei krampf- und schmerzhaften Unterleibsbeschwerden innerlich in Tropfen, auf Zucker und in Mixturen angewendet; äußerlich wird er als Reizmittel, zu Zahn- und Ohrtropfen und zu Einreibungen um das Auge benutzt; sonst dient er noch in der Pharmacie zur Bereitung der ätherischen Tincturen (vergl. diese in den Tabellen) und als Zusatz und Lösungsmittel für andere nachstehende Heilmittel.

Der Spiritus sulphurico-aethereus camphoratus, Liqueur nervinus, Tinctura aetherea camphorata, Solutio Camphorae spirituos-aetherea, Naphtha Vitrioli camphorata, Camphoräther, Nervenliqueur, wird nach

der Pharm. slesv. hols. und hannov. durch Auflösung von 2 Drachmen Camphor in $1\frac{1}{2}$ Unzen, nach dem Cod. med. hamb. durch Auflösung von 2 Strupel Camphor in 1 Unze Schwefelätherweingeist dargestellt und dient als ein nervenstärkendes, zertheilendes und schweißtreibendes Mittel bei Gliederkrampf, rheumatischen Schmerzen, Kardialgien und nervösen Fiebern.

Aether ammoniacatus, *Naphtha ammoniacalis*, Ammoniakhaltiger Aether, ist ein in der schwedischen Pharmacopöe aufgenommenes Mittel, welches durch Destillation eines Gemisches von gleichen Theilen Salmiak, Wasser, frisch gelöschtem Kalk und Aether (Destillat = 1 Theil), schneller aber durch Vermischung gleicher Theile Salmiakgeist und Aether bereitet wird.

Aether cum Chloreto ferrici, *Naphtha martialis*, Aetherische Eisenchloridlösung; wird wasserhaltiges Eisenchlorid mit Aether geschüttelt, so nimmt letzterer das Eisenchlorid auf und scheidet das Wasser ab; die goldgelbe Auflösung wird am Licht unter Abscheidung von krystallinischem Eisenchlorür farblos und enthält dann freie Salzsäure, Chlorwasserstoffäther, eine andere chlorhaltige Verbindung und giebt beim Abdampfen eine braune, harzähnliche, in Aether, aber nicht in Weingeist, Wasser und Terpenthinöl lösliche Masse. Die ätherische Eisenchloridlösung dient zur Bereitung des eisenhaltigen Schwefelätherweingeistes (s. Bd. 3. S. 321—323).

Aether cum Chloreto hydrargyrico, *Naphtha mercurialis*, Aetherische Quecksilberchloridlösung, ist eine Lösung von 4 Gran Quecksilbersublimat in $\frac{1}{2}$ Unze Aether, welche in sehr gut verschlossenen Gefäßen (wegen Verflüchtigung des Aethers und dadurch bedingter Concentration der Lösung) aufbewahrt, besser aber bei Bedarf frisch bereitet werden muß.

Aether cum Chloreto zincico, *Naphtha Zinci*, Aetherische Zinkchloridlösung, wird durch Lösung von 1 Drachme trockenem salzsaurem Zink in 2 Drachmen höchstrectificirtem Weingeist und $\frac{1}{2}$ Unze Aether dargestellt.

Aether jodatus, *Naphtha jodata*, Aetherische Jodlösung, wird durch Lösung von 1 Th. Jod in 10 Th. Aether dargestellt und ist immer frisch zu bereiten.

Aether cum Jodeto hydrargyrico, *Solutio Jodeti hydrargyrici in Aethere*, Aetherische Quecksilberjodidlösung, wird nach Magendie aus 1 Th. Quecksilberjodid und 12 Th. Aether, nach der Pharm. univ. aus 1 Th. des ersteren und 36 Th. des letzteren durch Lösung dargestellt.

Aether phosphoratus, s. Bd. 3. S. 37.

Aether cum Oleo Terebinthinae, *Naphtha terebinthinata*, *Mixtura Durandi*, Terpenthinöl-Aether oder *Naphtha*; 2 Drachmen Terpenthinöl in 3 Drachmen Aether gelöst, wird gegen Gallensteine benutzt.

Von den Verbindungen des Aetherradikals mit den Salz-
zeugern, Schwefel und Selen, und des Aethers oder Aethyl-
oxydes mit den Sauerstoffsäuren.

A. Verbindungen des Aethyls mit den Salzzeugern u. s. w.

Aether hydrochloricus s. muriaticus, Naphtha muriatica;
Chloräthyl, Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther, leichte
Salznaphtha, versüßte Salzsäure.

Geschichte und Bildung. Durch die Entdeckung des mittels
Schwefelsäure dargestellten Aethers wurden die Chemiker veranlaßt, auch
das Verhalten anderer Säuren gegen Weingeist zu prüfen; so scheinen
Basilus Valentinus und Paracelsus die ersten Chemiker gewesen
zu sein, welche eine versüßte Salzsäure darzustellen suchten. Erst im Jahr
1759 wies jedoch Rouelle die Möglichkeit der Darstellung eines leichten
Salzäthers mit Gewißheit nach, aber die große Flüchtigkeit desselben (indem
er schon bei 12° C. siedet) versetzte die Chemiker über seine Existenz lange in
Ungewißheit, bis endlich Basse und später Gehlen, Thenard und
Boullay seine Bereitung, die dabei zu erfüllenden Bedingungen und die
Eigenschaften des Salzäthers näher beschrieben. — Der leichte Salzäther bildet
sich überall, wo Salzsäure mit Weingeist oder Aether zusammenkommt; ferner bei
der Destillation vieler leicht zerlegbaren Chloride, wie Antimonchlorür, An-
timonchlorid, Zinnchlorid, Platinchlorid u. s. w., mit Weingeist, in welchen
letzteren Fällen er aber immer Aldehyd beigemischt enthält; ferner bei der
Destillation des essigsauren, oralsäuren und anderer Aethylorydsalze mit
Salzsäure. Seine Zusammensetzung wurde zuerst von Thenard ermittelt.

Darstellung. Man destillirt entweder nach Thenard ein Gemische
gleicher Volumentheile von absolutem Weingeist und concentrirter Salzsäure,
oder nach Basse und Boullay mit Salzsäuregas auf die S. 282 und 283
angegebene Weise gesättigten wasserfreien Weingeist aus einer gläsernen Retorte,
an deren Hals ein Welter'sches Sicherheitsrohr gesetzt ist, dessen äußerer,
abwärts hängender Schenkel bis auf den Boden einer tubulirten, mit Wasser
von + 20 bis 25° zur Hälfte gefüllten Flasche geleitet wird, welche aus der
zweiten Tubulatur durch ein zweischenkeliges Gasleitungsrohr mit einem
engen, hohen, vollkommen trockenen Glas (sog. Eau de Cologne - Flasche)
verbunden ist; letzteres wird mit einem Gemische von Kochsalz und Schnee
oder gepulvertem Eis umgeben und in der Oeffnung nicht vollkommen ver-
schlossen, damit die im Apparat eingeschlossene Luft und der in derselben
aufgelöste kleine Theil des Aetherdampfes entweichen kann. Man bringt das
in der Retorte (in welche zur Vermeidung des beim Sieden des Inhaltes
sich einstellenden Blasenwerfens und Stoßens einige Sandkörner, Stücke von
Platindraht gegeben worden sind) befindliche Gemische durch schwaches Kohlen-
feuer oder durch die Flamme einer Weingeistlampe zum Sieden und unterhält
dieses so lange, als noch Blasen aus der mit der Retorte verbundenen Röhre
durch das Wasser der Mittelflasche steigen. Diese Blasen bestehen anfangs aus
der in der Retorte enthaltenen atmosphärischen Luft und später aus gas-
förmigem Chlorwasserstoffäther, welcher sich aber in dem bis zu + 20 bis
25° erwärmten Wasser nicht verdichten kann, sondern nur an dieses die mit
übergegangenen Dämpfe von Weingeist und Salzsäure abtritt, und, von
diesem gereinigt, durch die zweite Gasleitungsrohre in die zweite Flasche
übergeht, worin er sich wegen der starken Abkühlung verdichtet. Der

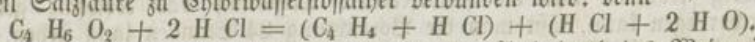
condensirte Aether wird in einer starken Flasche, die mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel versehen und mit Blase verbunden ist, mit dem Stöpsel nach unten stehend, an einem möglichst kühlen Ort aufbewahrt, und diese selbst, bevor sie geöffnet werden soll, jedesmal durch Einstellen in Eis, in eine kaltmachende Mischung oder durch aufgetropfelten Aether möglichst abgekühlt.

Basse änderte späterhin dieses, mit mancherlei Uebelständen verbundene Verfahren dahin ab, daß er die Salzsäureentwicklung mit der Aetherbildung verband, wobei auf folgende Weise verfahren wird. Man giebt in einem vollkommen trocknen gläsernen Kolben mit enger Oeffnung 2 Pfund wasserfreien Weingeist und vermischt denselben nach und nach in kleiner Portion mit derselben Menge der concentrirten Schwefelsäure mit der Vorsicht, daß der Weingeist kaum dadurch erwärmt und der Kolben nach dem jedesmaligen Eintragen einer Portion Schwefelsäure mit einem Kork verschlossen wird, damit keine Feuchtigkeit angezogen werden kann. Hierauf giebt man in eine vollkommen trockne Retorte 4 Pfund Kochsalz, welches zuvor zur Entfernung des Wassers glühend geschmolzen und in einem erwärmten Mörser mäßig fein pulverisirt worden ist, setzt die Retorte in die Sandkapelle und legt luftdicht einen trocknen Kolben als Vorlage an. Beim Ankitten des Kolbens (mittelft eines aus Käse und Kalk bestehenden Kittes) bringt man eine etwa 10 Zoll lange Thermometerrohre, welche eine nicht zu enge Oeffnung hat und von der Gestalt γ gebogen ist, so zwischen der Fuge des Kolbens und der Retorte an, daß der kurze Schenkel der Röhre in den Kolben reicht, der längere aber unterhalb des Retortenhalses perpendicular herabhängt. Diese Röhre dient zur Ableitung des sich entwickelnden salzsauren Gases, welches, wenn es nicht entweichen könnte, entweder den Kitt zerreißen oder den ganzen Apparat zersprengen würde, und mündet in ein hohes Glas, in welchem zur Verdichtung des Salzsäuregases und mit übergehenden Salzäthers einige Unzen wasserfreier Weingeist enthalten sind. Damit der Kitt gehörig trocken und die schwefelhaure Mischung das Kochsalz gehörig durchbringen kann, läßt man die Vorrichtung 24 Stunden lang stehen, umgiebt dann die Vorlage mit Eis, Schnee oder möglichst kaltem Wasser und erwärmt den Inhalt der Retorte durch einige unter die Sandkapelle gelegte brennende Kohlen so schwach, daß der Sand im Innern der Kapelle nur bis auf 75° erwärmt wird, und destillirt bei dieser Temperatur zwei Pfund Flüssigkeit über. Nach dem Erkalten der Retorte wird das Destillat abgenommen und in die Retorte zurückgegossen, in den Kolben 16 Unzen Wasser gegeben und er wieder mit der Ableitungsrohre an den Retortenhals gekittet, aber statt des Weingeistes nur Wasser in der mit dem Ableitungsrohr verbundenen Flasche vorgeschlagen. Bei einer $+ 62^{\circ}$ nicht übersteigenden Temperatur werden in die abermals stark abgekühlte Vorlage 16 bis 18 Unzen Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat abgenommen und schnell in eine kalte Flasche gegossen, verkorrt und einige Minuten der Ruhe überlassen. Der sich hier abscheidende Aether wird von der wässrig sauren Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters behutsam abgenommen, was auch mit demjenigen Aether geschieht, der sich etwa in der zweiten Vorlage angesammelt haben sollte, und in ein mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel versehenes Glas gegossen. — Man kann auf den Inhalt der Retorte nochmals eine Mischung aus 8 Unzen wasserfreiem Weingeist und eben so viel concentrirter Schwefelsäure, so wie auch denjenigen Weingeist geben, in welchem das durch das Ableitungsrohr entwichene Salzsäuregas von der ersten Destillation verdichtet worden ist, und auf die beschriebene Weise verfahren, wobei noch einige Unzen Salzäther gewonnen werden. — Nach J. W. Döbereiner's

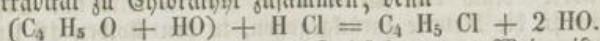
Erfahrung wird bei Befolgung der Basse'schen Methode nur dann die größte Menge Salzäther erhalten, wenn man den längeren Schenkel des Ableitungsröhres 8 bis 12 Zoll tief in Quecksilber, welches in einer weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre enthalten und oben mit wasserfreiem Weingeist bedeckt ist, einsetzt, wodurch der Siedpunkt der Flüssigkeit um einige Grade erhöht und die Einwirkung der Salzsäure auf den Weingeist begünstigt wird.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Chlorwasserstoffäther wird von abhärrender Salzsäure durch Schütteln mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit und von beigemischtem Wasser und Weingeist durch Berührung mit groben Stücken von frisch geschmolzenem Chlorcalcium befreit. Er ist zwar nicht officinell, macht aber einen Bestandtheil des nach der Vorschrift der älteren Pharmacopöen bereiteten versüßten Salzgeistes aus. So giebt noch die Pharm. wirt. vom Jahr 1798 für den Spiritus salis dulcis neben der bereits oben a. b. D. angegebenen Vorschrift eine andere, der zu Folge man 1½ Unzen concentrirte Salzsäure mit 12 Unzen höchstrectificirtem Weingeist vermischen, das Gemische einige Tage der Ruhe überlassen, dann destilliren und das Destillat einige Male rectificiren soll. Wird hierbei die Vorlage gehörig abgekühlt, so erhält man eine Auflösung von Chlorwasserstoffäther in Weingeist, die den Namen Spiritus hydrochlorico-aethereus führen und nach J. W. Döbereiner's Vorschlag gleichmäßiger durch Vermischung von 1 Th. reinem Chlorwasserstoffäther mit 3½ Th. alkoholisirtem Weingeist dargestellt werden kann.

Erklärung. Nach der älteren, von Dumas und Boullay aufgestellten Ansicht über die Constitution des Weingeistes würde bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure ein Theil derselben ihm das zu seinem Bestehen erforderliche Wasser entziehen und ihn dadurch in ölbildendes Gas (Aetherin) verwandeln, welches im Momente seines Freiwerdens von einem andern Theil Salzsäure zu Chlorwasserstoffäther verbunden wird: denn



Nach Berzelius und Liebig wird aber das Aethyloryd des Weingeistes durch die Salzsäure ganz nach Art der Metalloryde zerlegt; der Wasserstoff der Salzsäure verbindet sich mit dem Sauerstoff des Aethylorydes zu Wasser, welches nebst dem Hydratwasser abgeschieden wird, und das Chlor tritt mit dem Aetherradikal zu Chloräthyl zusammen; denn



Die Erklärung für die Bereitung des Salzäthers aus Weingeist, Schwefelsäure und Kochsalz beruht auf der Entwicklung von Salzsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salzsäure.

Eigenschaften. Der leichte Salzäther bildet eine farblose Flüssigkeit, hat nach Thénard bei + 5° ein spec. Gewicht von 0,874, welches nach Pfaff bei 0° = 0,869 und nach Gehlen je nach der Bereitungsmethode, = 0,805 bis 0,845 ist; er hat einen durchdringend gewürzhaften, etwas knoblauchartigen Geruch und einen nicht unangenehmen, etwas süßlichen, kühlend gewürzhaften und zugleich knoblauchartigen Geschmack, siedet bei + 11 bis 12° C., brennt unter Entwicklung von Salzsäure aus seinen Oeffnungen strömend mit smaragdgrüner Farbe ohne Ruß, in größeren Massen mit gelbgrüner, ruhender Flamme, und zerfällt beim Leiten durch eine glühende Porcellanröhre in gleiche Raumtheile ölbildendes Gas und Salzsäuregas; er löst sich in 24 Th., nach Gehlen in 50 Th. Wasser; die Lösung hat einen starken und süßlichen Aethergeschmack, reagirt neutral und wirkt nicht auf Silbersalze. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er unter Entwick-

lung von Salzsäuregas, ölbildendem Gas und schwefeliger Säure geschwärzt und von Alkalien durch längere Berührung in Chlormetall und Weingeist verwandelt. Wird sein Dampf mit Chlorgas gemischt sogleich dem Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht eine Verbrennung mit rother Flamme und Explosion; wird das Gemische aber erst 24 Stunden lang im Dunkeln gelassen und dann dem Sonnenlicht ausgesetzt, so bilden sich nach Laurent Salzsäure und Kohlenstoffchlorid ($C_2 Cl_2$). Der Salzäther löst sich in Weingeist und Aether.

Aether hydrobromicus, Bromäthyl, Bromwasserstoffäther, Hydrobromäther.

Dieser von Serullas im Jahr 1827 entdeckte Aether wird auf die Weise erhalten, daß man die Lösung von 1 Th. Brom in 4 Th. Weingeist in eine tubulirte mit einem guten Kühlapparat versehene Retorte bringt, dann $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Broms Phosphor zusetzt und, nachdem die starke Wärmeentwicklung bei der Auflösung desselben nachgelassen hat, bei gelinder Wärme destillirt; Erklärung s. Nachstehendes. Durch Zusatz von Wasser wird das Bromäthyl als eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit abgeschieden; es ist sehr flüchtig, schwerer wie Wasser und läßt sich unter diesem ohne Zersetzung aufbewahren, hat einen durchdringenden ätherartigen Geruch und Geschmack, läßt sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischen und ist, obgleich noch nicht analysirt, nach der Formel $C_4 H_5 Br$ zusammengesetzt.

Aether hydriodicus, Jodäthyl, Jodwasserstoffäther, Hydriodäther.

Wurde von Gay-Lussac im Jahr 1814 entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß man ein Gemische von 2 Volumentheilen Jodwasserstoffsäure von 1,700 spec. Gew. mit 1 Volumentheil wasserfreiem Weingeist der Destillation unterwirft. Nach Serullas bringt man eine Lösung von 32 Th. Jod in 80 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht in eine Retorte mit Kühlapparat, setzt nach und nach 2 Th. Phosphor zu, destillirt fast bis zur Trockne, bringt auf den Rückstand nochmals 20 bis 25 Theile Weingeist und destillirt bis zu demselben Punkt. — Das Destillat wird mit Wasser vermischt und der sich abscheidende Aether über Chlorcalcium rectificirt. Kommt Weingeist (Aethylorydhydrat) mit Brom- oder Jodphosphor zusammen, so wird das Hydratwasser zerlegt und eine Phosphorsäure und Brom- oder Jodwasserstoffsäure gebildet, die im Entstehungsmoment mit dem Aether in Wechselwirkung tritt, indem sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Aethylorydes und das Aethyl mit dem Salzzeuger verbindet. Oder es oxydirt sich der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffes des Aethylorydes, welches desoxydirt mit dem Brom oder Jod zusammentritt, welche letztere Annahme durch die Formel $3 C_4 H_6 O_2 + P_2 J_3 = 3 C_4 H_5 J + (P_2 O_3 + 3 HO)$ ausgedrückt wird. — Das Jodäthyl bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 1,92 spec. Gewicht, siedet bei $+ 64,8^\circ C.$, hat einen eigenthümlichen, durchdringenden, ätherartigen Geruch, wird an der Luft unter Absatz von Jod roth, ist schwer entzündlich und stößt auf glühenden Kohlen nur purpurfarbene Dämpfe aus und löst sich in Aether und Weingeist, welche letztere Lösung, Spiritus hydriodico-aethereus, als Heilmittel empfohlen worden ist. Wird sein Dampf, welcher 11,5mal schwerer als Wasserstoffgas ist, durch eine glühende Porcellanröhre getrieben, so zersetzt er sich in Kohle, Jod und einen neuen, nicht untersuchten Körper, welcher Jod und Kohlenstoff enthält, wenig flüchtig und in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslich ist.

Aether hydrofluoricus, Fluoräthyl, Fluorwasserstoffäther.

Diese Aethylverbindung ist noch unbekannt, da derjenige Körper, den man hierfür ausgab und durch Destillation von Schwefelsäure, Weingeist mit einem Fluormetall erhielt, gewöhnlicher Aether ist.

Aether hydrothionicus, Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoffäther.

Wurde von J. W. Döbereiner durch Auflösen von Schwefeleisen in mit Salzsäuregas gesättigtem Weingeist und Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser dargestellt. Nach Löwig erhält man das Schwefeläthyl durch wiederholte Destillation zusammengesetzter Aetherarten über Schwefelkalium oder Schwefelbarium, am leichtesten und reinsten aber beim Erhitzen von schwefelsaurem Aethyloryd-Kali mit genannten Schwefelmetallen in einem Destillationsgefäß, wobei aber alles Wasser vermieden werden muß. Das mit Wasser gewaschene und über Chlorcalcium rectificirte Schwefeläthyl ist eine leichtflüssige, farblose Flüssigkeit, verändert sich nicht an der Luft, ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme, hat einen höchst unangenehmen, durchdringenden Geruch nach Stinkasant und einen süßlichen Geschmack, reagirt neutral, löst sich wenig in Wasser, ertheilt aber diesen Geruch und Geschmack, leicht in Weingeist und Aether, und wird selbst durch kochende Kalilauge nicht zerlegt; bei der Destillation über trocknes Kalihydrat geht ein Theil unzerlegt mit dem aus dem andern Theil gebildeten Weingeist über; es wirkt nicht auf Quecksilberoryd, giebt aber mit eßigsaurem Bleioryd einen gelben Niederschlag und läßt beim Vermischen mit einer weingeistigen Lösung von Fünffach-Schwefelkalium ein weißes Pulver fallen, welches wahrscheinlich Schwefel ist, der sich aus dem Schwefeläthyl, welches sich mit der niedrigsten Schwefelungsstufe des Kaliums verbindet, abgeschieden hat. Seine Zusammensetzung wird analog den übrigen Aethylverbindungen = $C_4 H_5 S$ angenommen.

Das Schwefeläthyl kann mit Schwefelwasserstoff eine chemische Verbindung eingehen, die Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl benannt worden ist und von Zeise entdeckt wurde. Man erhält diese Verbindung am reichlichsten und einfachsten nach Liebig auf die Weise, daß man eine Kalilauge von 1,28 spec. Gewicht vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Aethyloryd-Kali von gleichem spec. Gewicht vermischt, im Wasserbad mit sorgfältiger Abkühlung der Destillation unterwirft, das Destillat aber, wenn es freien Schwefelwasserstoff, Weingeist und Wasser enthält, mit etwas Quecksilberoryd behandelt und über Chlorcalcium einige Zeit stehen läßt. Der Proceß läßt sich durch die Formel

$$(KS + HS) + (CaO + C_4 H_5 O + 2 SO_2) = (C_4 H_5 S + HS) + (CaO + SO_2) + (KO + SO_3)$$

verstänlichen. $CHS + HS$ ist aber gleich $C_4 H_6 S_2$, also Weingeist, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; Zeise betrachtete diese Verbindung als die Wasserstoffsäure eines Radikals = $C_4 H_5 S_2 + H$, welche er wegen der großen Energie, mit der sie auf Quecksilberoryd wirkt, Mercaptan (von Mercurium captans) nannte, und nahm ferner an, daß der Wasserstoff gegen Metalle vertauscht werden könnte, weshalb er das Radikal der angenommenen Wasserstoffsäure Mercaptum (von Mercurio aptum) und die Verbindung selbst Mercaptide nannte. Dieses Mercaptum konnte er aber nicht isolirt darstellen, und Berzelius, Liebig u. A. betrachteten das Mercaptan als die oben genannte Verbindung und die Mercaptide aus Schwefelmetallen und Schwefeläthyl bestehend, also der Wasserstoff des Schwefel-

wasserstoffes durch ein Metall vertreten wird und letzterer selbst, wie im Weingeist das Wasser, die Rolle einer schwachen Säure spielt. — Das Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl bildet eine farblose, ätherartige Flüssigkeit, hat ein spec. Gewicht von 0,842 (nach Zeise bei $+15^{\circ}$) oder 0,835 (nach Liebig bei $+21^{\circ}$), siedet nach Zeise bei 62° bis 63° und wird bei -22° noch nicht fest, ist aber nach Liebig so flüchtig, daß es schon bei $+36,2^{\circ}$ kocht und ein Tropfen an dem Ende eines Glasrohres in der Luft herumgeschwenkt durch die bei seiner Verdunstung stattfindende Kälte zum Theil zu einer blättrigen Masse erstarrt, die bald wieder schmilzt und sich vollständig verflüchtigt; es hat einen durchdringenden zwiebelartigen Geruch und Geschmack, ist sehr entzündlich und brennt mit blauer Flamme, ist neutral, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und wird aus Weingeist durch Wasser zum Theil wieder abgeschieden; es löst Schwefel und Phosphor zwar langsam, aber in einiger Menge, und auch Jod auf, durch welches es braun wird. Seine von Zeise ermittelte Zusammensetzung stimmt mit der Formel $C_2 H_2 S + HS$. — Wird es mit Kalium oder Natrium zusammengebracht, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und es bildet sich Schwefeläthyl-Schwefelkalium = $KS + C_2 H_2 S$, oder Schwefeläthyl-Schwefelnatrium; ersteres bildet nach der Abdestillation des überschüssigen Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyls eine weiße, körnige, glanzlose Masse, die sich im trocknen Zustand bis zu 100° ohne Zersetzung erhitzen läßt, in höherer Temperatur aber schmilzt, schwarz wird und ein Gemenge von Schwefelkalium und Kohle hinterläßt; es löst sich leicht und rasch in Wasser, weniger leicht in Weingeist; letztere Lösung läßt sich ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzen, während die wässerige, welche, frisch bereitet, Bleisalze gelb fällt, sich leicht zersetzt und dann Bleisalze weiß fällt. Die Schwefelnatriumverbindung verhält sich analog. Die Verbindungen mit den Metallen werden unmittelbar durch Zusammenbringen der weingeistigen Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl-Lösung mit den entsprechenden Dryden, Chloriden oder Sauerstoffsalzen hervorgebracht; die Verbindung mit Blei bildet citronengelbe Nadeln und Blättchen, die mit Kupfer ist gelblich weiß, die mit Quecksilber krystallinisch weiß, die mit Silber farblos, die mit Gold bildet einen farblosen, dicken, gallertartigen Brei und die mit Platin ist weiß und nicht zusammenhängend.

Bei der Destillation der höheren Schwefelungsstufen von Kalium oder Barium mit schwefelsaurem Aethyloryd-Kali erhält man nach Zeise neben Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl einen anderen, bei weitem weniger flüchtigen Körper, welchen er Thialöl nannte; es ist wahrscheinlich ein Aethyl-Trisulfuret = $C_2 H_2 S_3$. — Bei der Destillation von Schwefelcyan-Kalium mit einem Gemische von Weingeist und Schwefelsäure erhält man eine unerträglich riechende, süßlich schmeckende, ölartige, zwischen 66 bis 72° siedende Flüssigkeit, die man als Schwefelcyanäthyl betrachtete, nach Liebig aber keinen Stickstoff, also auch kein Cyan enthält, und wahrscheinlich ein Gemenge von Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl und vielleicht Aethyltrisulfuret ist.

Selenäthyl soll nach Löwig bei der Destillation von Selenkalium mit schwefelsaurem Aethyloryd-Kali gebildet werden können.

Aether hydrocyanicus, Cyanäthyl, Cyanwasserstoff-äther.

Diese Verbindung wurde von Pelouze entdeckt und auf die Weise dargestellt, daß man ein trocknes Gemenge von Cyankalium und schwefelsaurem Aethylorydkali bei einer gelinde steigenden Wärme der Destillation unterwirft und das Produkt bei gelinder Wärme über Chlorcalcium rectificirt.

Das Cyanäthyl bildet eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, knoblauchartigem Geruch, hat ein spec. Gewicht von 0,787, siedet bei + 82°, ist leicht entzündlich, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird durch Quecksilberoxyd, aber nicht durch Alkalien zerlegt und wirkt auf Thiere höchst giftig. Es ist als Arzneimittel vorgeschlagen worden, aber wegen seines unangenehmen Geruches wieder außer Gebrauch gekommen. Zusammensetzung = $C_4 H_5 + Cy$.

Von den Verbindungen des Aethylorydes mit den Säurestoffensäuren.

Das Aethyloryd verbindet sich mit Wasser zu Aethylorydhydrat oder Weingeist und mit den Säuren zu neutralen und sauren Salzen. Die neutralen Aethylorydsalze stellen die sog. Aetherarten dar, welche ohne Reaction auf die Pflanzenfarben sind und sich von den unorganischen Salzen dadurch unterscheiden, daß die Säuren oder das Aethyloryd bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch eine andere Säure oder ein Metalloryd ersetzt werden kann. Sie zerfallen schon in gewöhnlicher, noch schneller aber in erhöhter Temperatur bei der Berührung mit Alkalihydraten in Weingeist und in das Alkalisalz ihrer Säure, indem der durch Alkali freiwerdende Aether im Entstehungsmoment das Hydratwasser des Alkalis aufnimmt. Manche neutrale Aethylorydsalze werden jedoch durch Alkalien und Metalloryde nur zur Hälfte zerlegt und verwandeln sich in Doppelsalze mit metallischer Basis, welche, so viel bis jetzt bekannt, in Wasser löslich und in Beziehung auf den einen Zustand der einen Base, des Aethylorydes, den nämlichen Charakter wie die neutralen Salze besitzen, aber in Beziehung auf die zweite Basis, das Metalloryd, diese durch ein anderes Metalloryd vertreten oder durch stärkere Affinität entzogen werden kann, in welchem letzteren Fall die Basis durch ein Aequivalent Wasser ersetzt wird und sich die sauren Aethylorydsalze oder sog. Aethersäuren bilden. Diese haben im concentrirten Zustand eine gewisse Beständigkeit, lassen sich bis auf 100° Grad ohne Veränderung erhitzen und manche derselben, deren Säure ein wenig oder gar nicht flüchtiges Hydrat bildet, zerlegen sich in höherer Temperatur in überdestillirenden Aether und zurückbleibendes Säurehydrat. Bei der Verdünnung mit Wasser zerlegen sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller aber in der Wärme, wobei ein Säurehydrat entsteht und der abgeschiedene Aether im Moment seines Freiwerdens Wasser aufnimmt und in Weingeist verwandelt wird (m. vergl. ein Weiteres unter Erklärung des Aethers).

1) Saure Aethylorydsalze; Aethersäuren.

Saures oder doppeltschwefelsaures Aethyloryd, Weinschwefelsäure, Aetherschwefelsäure; Acidum vinosulphuricum s. aetherosulphuricum.

Man erhält diese, bereits von Sertürner und Serullas erkannte Säure durch Vermischung des Weingeistes mit Schwefelsäure, nämlich entweder wenn 2 Theile wasserfreier Weingeist unter künstlicher Abkühlung mit 3 Theilen Schwefelsäurehydrat oder dieselben Gewichtsmengen mit wasserhaltigem Weingeist unter Erwärmung auf 100° vermischt werden. Die kalten Mischungen werden mit Wasser verdünnt, und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt oder Bleioryd gesättigt; die ungebundene Schwefelsäure tritt mit dem Baryt oder Bleioryd zu einer unlöslichen Verbindung zusammen,

während die mit dem Aethyloryd verbundene Schwefelsäure mit den genannten Basen lösliche Salze bildet. Das Filtrat wird abgedampft und entweder durch Schwefelwasserstoff, wenn es Bleisalz gelöst enthält, oder vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure — wenn es Barytsalz ist — zersetzt, und die von dem Schwefelblei oder schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit im luftleeren Raum bis auf ein spec. Gewicht von 1,32, worüber sie ohne Zersetzung nicht weiter concentrirt werden kann, verdampft. Am reinsten und schnellsten erhält man das saure schwefelsaure Aethyloryd, wenn man das schwefelsaure Aethyloryd-Aetherol (s. unten bei Produkten der tiefer eindringenden Wirkung von Schwefelsäure auf Weingeist und Aether) mit 4 Theilen Wasser gelinde erwärmt, wobei sich das Aetherol in Gestalt eines gelben Oeles absondert, während das saure schwefelsaure Aethyloryd vom Wasser gelöst wird. Es bildet eine sehr sauer schmeckende Flüssigkeit, welche im verdünnten Zustand weder in gelinder Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung abgedampft werden kann. Nach ersterer Methode dargestellt, ist es klarlich und zerfällt in der Hitze durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Aether in schwefelige Säure, ölbildendes Gas und Weingeist, im verdünnten Zustand in Schwefelsäurehydrat und Weingeist. Durch Salpetersäure oder Chlor wird das Aethyloryd darin zersetzt und Schwefelsäure frei. Die concentrirte Lösung giebt bei der Erwärmung mit mehreren Säuren, z. B. Schleimsäure, Glainsäure, Talgsäure u. s. w. schleimsaures, elainsaures, talgsaures u. s. w. Aethyloryd und Schwefelsäurehydrat, und mit den Salzen der flüchtigen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. neutrales, essigsaures oder ameisensaures Aethyloryd und saure schwefelsaure Salze; das saure schwefelsaure Aethyloryd ist nach der Formel $C_4 H_5 O + 2 SO_3$ zusammengesetzt und enthält im ungebundenen Zustand noch 1 Aequiv. Wasser, wonach man es als $(C_4 H_5 O + SO_3) + (SO_3 + HO)$ betrachten kann.

Das saure schwefelsaure Aethyloryd bildet bei der Neutralisation mit Basen Doppelsalze, welche am leichtesten auf die Weise dargestellt werden, daß man das Kalk-, Baryt- oder Bleisalz mit kohlensaurem Alkali zersetzt, oder die Metalloryde in der wässerigen Lösung des reinen sauren schwefelsauren Aethyloryd bis zur Sättigung auflöst oder dieses mit löslichen schwefelsauren Salzen zersetzt. Sie enthalten auf 2 Aequiv. Schwefelsäure und 1 Aequiv. Aethyloryd 1 Aequiv. der zugesetzten Base, sind ohne Ausnahme in Wasser und in Weingeist löslich, weshalb die Schwefelsäure darin durch kein Reagens, sondern erst nach der Erhitzung mit etwas verdünnter Salzsäure erkannt wird und enthalten alle, mit Ausnahme des Kalisalzes, Krystallwasser, was sie bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgeben. Bei der trocknen Destillation geben sie, je nach der Temperatur, schwefelsaures Aethyloryd-Aetherol und Weingeist, schwefelige Säure, ölbildendes Gas und als Rückstand ein mit Kohle vermengtes schwefelsaures Salz; mit Kalk bis zu 150° erhitzt, zerlegen sie sich gänzlich in schwefelsaures Aethyloryd-Aetherol und Weingeist und in schwefelsaure Salze. Bei der Destillation des Barytsalzes mit Schwefelsäure, welche 4 Aequiv. Wasser enthält, wird Aether und Weingeist entwickelt; die concentrirten wässerigen Lösungen werden beim Kochen, jedoch sehr langsam, zersetzt und es entstehen saure schwefelsaure oder neutrale Salze und freie Schwefelsäure, während Weingeist entweicht; Chlor wirkt nicht verändernd auf die Lösungen. Das mit Kali übersättigte Kali- oder Natronsalz kann ohne Veränderung gekocht und abgedampft werden; beim Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien werden alle Salze zerstört, indem sich das Aethyloryd zersetzt und alle Schwefel-

säure von dem Alkali gebunden wird. — Die wichtigsten Doppelsalze sind: Schwefelsaures Aethyloryd = Kali = $C_4 H_5 O + KO + 2 SO_3$, stellt farblose, klare, wasserfreie, dem chlorfauren Kali ähnliche Blätter dar, ist luftbeständig, hat einen süßlich salzigen Geschmack und löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser und in wässrigem Weingeist, aber nicht in wasserfreiem und in Aether. Schwefelsaurer = Aethyloryd = Baryt = $C_4 H_5 O + BaO + 2 SO_3 + 2 HO$, bildet glänzende, durchsichtige Tafeln oder rhombische Prismen, ist luftbeständig, verliert bei Behandlung mit kochendem wasserfreiem Weingeist sein halbes, in einem Luftstrom von 50° und im luftleeren Raum sein ganzes Krystallwasser, hat einen scharf salzigen Geschmack und löst sich leicht in Wasser, nicht in kaltem, wenig in heißem Weingeist. Schwefelsaurer Aethyloryd = Kalk, wie das Barytsalz zusammengesetzt, bildet breite, dünne, lange, sechsseitige Blätter, löst sich in $1\frac{1}{4}$ Th. Wasser, auch in warmem Weingeist und giebt nach Marchand bei der trocknen Destillation eine geringe Menge eines besonderen flüchtigen, mit Wasser, Weingeist und Aether mischbaren Körpers. Neutrales schwefelsaures Aethyloryd = Bleioryd, wie das Barytsalz zusammengesetzt, bildet große, farblose, durchsichtige Tafeln, reagirt sauer, ist sehr löslich in Wasser und Weingeist, und zerlegt sich allmählig von selbst, indem es Aether aushaucht und durch Ausscheidung von schwefelsaurem Aethyloryd = Aetheröl schmierig wird. Basisches schwefelsaures Aethyloryd = Bleioryd = $C_4 H_5 O + 2 PbO + 2 SO_3$, wird durch Digestion des vorigen mit Bleioryd erhalten, ist eine weiße unkrystallinische Masse, neutral, löst sich leicht in Wasser und Weingeist und liefert bei der trocknen Destillation ohne irgend ein anderes Produkt Weingeist und schwefelsaures Aethyloryd = Aetheröl. — Neutrales schwefelsaures Aethyloryd ist bis jetzt unbekannt.

Saures oder doppelt phosphorsaures Aethyloryd, Weinsphosphorsäure, Aetherphosphorsäure. Acidum vinophosphoricum s. aetherophosphoricum.

Diese, von Lassaigue entdeckte und von Pelouze näher untersuchte Aethylverbindung erhält man nach Lasterem beim Vermischen gleicher Theile von 95procentigem Weingeist mit Phosphorsäurehydrat, wo unter starker Erhitzung die Verbindung eintritt; ist die Säure mit so viel Wasser verdünnt, daß sie ein spec. Gewicht von 1,2 hat, so wirkt sie nicht mehr auf den Weingeist. Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt, nach 24 Stunden mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Baryt bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, das Filtrat concentrirt, mit Schwefelsäure vorsichtig zerlegt, und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit zuerst im Wasserbad und dann im luftleeren Raum über concentrirter Schwefelsäure verdunstet, wo das saure phosphorsaure Aethyloryd als eine syrupartige, farblose, sehr saure Flüssigkeit zurückbleibt, welche nach Pelouze Neigung zur Krystallisation zeigt, Eiweiß coagulirt und sich mit Wasser, Weingeist und Aether mischen läßt; die verdünnte Lösung kann ohne Zerfetzung bis zum Sieden erhitzt werden, die concentrirte zerfällt aber in höherer Temperatur unter Entwicklung von Aether und Weingeist, zuletzt brennbarer Gasarten und unter Abscheidung von Kohle. Die Zusammensetzung des sauren phosphorsauren Aethylorydes wird durch die Formel $C_4 H_5 O + P_2 O_5 + 2 H O$ ausgedrückt; bei der Verbindung mit Basen, welche auf 1 Aequiv. Metall 1 Aequiv. Sauerstoff enthalten, werden die 2 Aequiv. Wasser durch 2 Aequiv. Basis vertreten; diese Doppelsalze werden entweder durch unmittelbare Sättigung oder durch Zerlegung des Barytsalzes mit löslichen kohlensauren oder schwefelsauren Salzen dargestellt; sie verhalten sich den schwefelsauren

Aethyloryd = Doppelsalzen analog. Phosphorsaures Aethyloryd = Baryt = $C_4 H_5 O + 2 BaO + P_2 O_5 + 12 HO$, krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, sechsseitigen Tafeln, deren bei $+ 40^\circ$ gesättigte Lösung beim Erhitzen zum Sieden zu einem krystallinischen Brei des wasserhaltigen Salzes gerinnt; es löst sich bei 0° in 30, bei $+ 20^\circ$ in 15, bei $+ 40^\circ$ in 11 und bei $+ 100^\circ$ in 36 Theilen Wasser; sein Wassergehalt wird bei $+ 150^\circ$ vollständig ausgetrieben.

Arsensaures Aethyloryd, Weinarsensäure, Aetherarsensäure, Acidum vinarsenicum s. aetherarsenicum.

Diese von v'Arceet entdeckte Aethylverbindung bildet sich beim Erwärmen von Weingeist mit concentrirter Arsensäure und unterscheidet sich von dem sauren phosphorsauren Aethyloryd dadurch, daß sie 3 Aequiv. Basis, nämlich 2 Aequiv. Aethyloryd und 1 Aequiv. Wasser enthält, was durch Metalloryde vertreten werden kann. Die Formel dieser Verbindung ist $2 C_4 H_5 O + As_2 O_5 + HO$, die des Barytsalzes $2 C_4 H_5 O + BaO + As_2 O_5$. Diese Angaben bedürfen jedoch nach der Bestätigung, da es nicht wahrscheinlich ist, daß sich die Arsensäure in dieser Verbindung abweichend von der Phosphorsäure, welche sie in allen anderen Verbindungen nachahmt, verhalte.

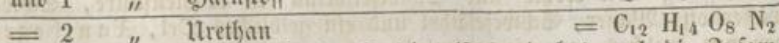
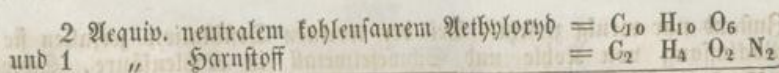
Saures oder doppeltoralsaures Aethyloryd, Weinoralsäure, Aetheroralsäure, Acidum vinoxalicum s. aetheroxalicum.

Diese Aethylorydverbindung wird nach Mitscherlich auf die Weise erhalten, daß man neutrales oralsaures Aethyloryd (s. unter den neutralen Aethylorydsalzen) in Weingeist löst und die Hälfte der in Verbindung enthaltenen Oralsäure mit der entsprechenden Menge Kalihydrat (in Weingeist gelöst) sättigt, wobei sich oralsaures Aethyloryd-Kali, welches in Weingeist unlöslich ist, abscheidet; nach dem Waschen mit wasserfreiem Weingeist wird es in wässrigem Weingeist gelöst und die Lösung so lange mit einer Auflösung von Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; in der Flüssigkeit bleibt die saure Aethylorydverbindung mit Weingeist und Wasser; frei von Weingeist erhält man sie aber, wenn man die wässrige Lösung des Barytsalzes mit Schwefelsäure zersetzt; die sehr sauer schmeckende Flüssigkeit wird beim freiwilligen oder künstlichen Verdampfen in Weingeist und Oralsäure zersetzt. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $C_4 H_5 O + 2 C_2 O_3 + HO$ ausgedrückt; die Doppelsalze werden sehr leicht zersetzt. Oralsaures Aethyloryd-Kali bildet krystallinische Schuppen oder Blättchen, ist wasserfrei, löst sich vollständig in 75procentigen, aber nicht in wasserfreiem Weingeist und wird im trocknen Zustand noch nicht bei $+ 100^\circ$, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht durch Säuren und Basen zerlegt. Oralsaurer Aethyloryd-Baryt, erhalten durch Sättigung des durch Kieselfluorwasserstoffsäure abgeschiedenen sauren oralsäuren Aethylorydes mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten des Filtrates für sich, aber im luftleeren Raum, ist schwierig krystallisirbar und im Wasser äußerst löslich.

Saures oder doppelt-kohlen-saures Aethyloryd, Weinkohlensäure, Aetherkohlen-säure, Acidum vinocarbonicum s. aethero-carbonicum.

Wurde von Dumas und Peligot nur in der Verbindung mit Kali untersucht und scheint für sich nicht bestehen zu können. Das kohlen-saure Aethyloryd-Kali = $C_4 H_5 O + KO + 2 CO_2$ erhält man, wenn glühend-geschmolzenes Kalihydrat in wasserfreiem Weingeist gelöst und die abgekühlte Lösung mit Kohlen-säuregas gesättigt wird, wobei sich neben der Aetherverbindung neutrales und doppelt kohlen-saures Kali bildet, wegen deren Unlöslichkeit die Flüssigkeit geseht; man bringt das Ganze mit Aether ver-

dünnt auf einen Filter, wäscht anfangs hiermit und dann mit Weingeist aus, welcher die Aethylverbindung löst; aus dieser weingeistigen Lösung wird sie wieder durch Aether niederschlagen, auf einen Filter gesammelt, sorgfältig zwischen Fliesspapier ausgepreßt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Es bildet weiche, fettartig anzufühlende, perlmutterglänzende Schuppen, zerfällt mit Wasser zusammengebracht augenblicklich in Weingeist und doppelt kohlensaures Kali und giebt bei der trocknen Destillation kohlensaures Gas, eine aetherartige Flüssigkeit und ein brennbares Gas und hinterläßt kohlensaures Kali mit Kohle. Das saure kohlensaure Aethyloryd, welches merkwürdiger Weise genau die Zusammensetzung des wasserfreien Rohrzuckers hat, dann $C_4 H_5 O + 2 CO_2 = C_6 H_5 O_3$, bildet mit Ammoniumoryd ebenfalls ein Doppelsalz, wenn Ammoniak in Weingeist gelöst mit Kohlendioxid gesättigt wird; es kann aber auf demselben Wege von dem gleichzeitig gebildeten wasserfreien kohlensauren Ammoniak nicht geschieden werden. — Chlorkohlensäureäther, Drychlorcarbonäther, Aether oxychlorocarbonicum, nennt Dumas eine Verbindung, in welcher die Elemente von 1 Aequiv. Kohlensäure des sauren kohlensauren Aethylorydes durch ein Aequiv. Chlorkohlenoryd ersetzt sind; es ist jedoch ungewiß, ob diese Verbindung Aethyl oder Aethyloryd enthält, da es nicht gelingt, durch Zersetzung eine andere Aethylverbindung z. B. Weingeist zu erhalten. Sie bildet sich und wird erhalten, wenn man wasserfreien Weingeist mit Chlorkohlenoryd sättigt, wobei er sich erwärmt und in zwei Schichten kommt, wovon die obere Wasser, Weingeist und Salzsäure, die untere aber die neue Verbindung enthält, welche durch Stehenlassen über Bleioryd und Chlorcalcium und nachherige Rectification von freier Salzsäure und Wasser befreit wird. Der Chlorkohlensäureäther bildet eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von 1,133 spec. Gewicht, hat einen ätherartigen, erstickenden, die Augen zum Thränen reizenden, in der Ferne jedoch angenehmen Geruch, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, siedet bei $+ 94^\circ$, ist entzündlich und brennt mit grüner Flamme, zerlegt sich in warmem Wasser in Salzsäure und nicht näher untersuchte Produkte, wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte unter Entwicklung von Salzsäure, in der Wärme unter Schwärzung zersetzt und ist nach der Formel $C_6 H_5 Cl O_4$ zusammengesetzt; Dumas betrachtet ihn als eine Verbindung von Aether = $C_4 H_5 O$, mit einer hypothetischen Säure, Chlorkohlensäure = $C^2 Cl O_3$, Berzelius aber als eine Verbindung von neutralem kohlensaurem Aethyloryd = $C_4 H_5 O + CO_2$ mit Chlorkohlenoryd = $C Cl O$. — Wird dieser Aether mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht, so findet unter Wärmeerwicklung eine Zersetzung statt; es bildet sich nach Dumas Salmiak und ein neuer Körper, den er Urethan, Löwig aber Aethercarboamid benannt hat und dadurch erhalten wird, daß man die Flüssigkeit im luftleeren Raum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet und den Rückstand bei gelinder Wärme der Destillation unterwirft, wobei das Urethan als eine farblose, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit übergeht und der Salmiak zurückbleibt. Es stellt eine farblose, perlmutterglänzende, krystallinische, dem Wallrath ähnliche Masse dar, schmilzt bei $+ 100^\circ$, ist bei $+ 180^\circ$ unverändert flüchtig, löst sich leicht im Wasser und Weingeist und scheidet sich hieraus beim freiwilligen Verdampfen leicht in voluminösen Krystallen ab, wird im feuchten Zustand beim Erhitzen und durch Alkalien unter Ammoniakentwicklung zersetzt, wirkt in der wässrigen Lösung nicht auf Metallsalze und ist nach der Formel $C_6 H_7 NO_2$ zusammengesetzt, also Chlorkohlensäureäther, in welcher das Chlor durch Amid = $H_2 N$ vertreten ist, kann aber auch betrachtet werden als eine Verbindung von



woher sein Namen (Urea ether) abgeleitet ist, und hat auch die Zusammensetzung des noch nicht dargestellten wasserfreien milchsauren Ammoniak.

Doppelt kohlen-schwefelsaures Aethyloryd, Aetherschwefelkohlenstoffsaure, Aethyloryd-Bisulfocarbonat, Kanthogensaure, Acidum sulfocarbonicum s. xanthicum.

Diese bis jetzt nur in Verbindung mit Wasser oder Metalloryden bekannte Aetherverbindung wurde von Zeise entdeckt und wegen der gelben Farbe ihrer Salze Kanthogensaure benannt; später ermittelte er aber erst die wahre Natur dieser Verbindung, die er für eine besondere Säure gehalten hatte. Das doppelt kohlen-schwefelsaure Aethyloryd wird auf nachstehende Weise bereitet: man löst glühend geschmolzenes Kalihydrat in der Kälte bis zur Sättigung in wasserfreiem Weingeist auf und setzt dann zu der Lösung so viel Schwefelkohlenstoff, als davon aufgenommen wird; hierbei bildet sich kohlen-schwefelsaures Aethyloryd-Kali, welches sich meist bei der Temperaturerniedrigung der Flüssigkeit bis auf 0° als ein Brei von feinen Krystallen ausscheidet, der auf einem Filter gesammelt, mit Aether ausgewaschen, ausgepresst und bei Abschluß der Luft getrocknet wird; findet keine Krystallisation der mit Schwefelkohlenstoff gesättigten geistigen Kalilösung statt, so muß man die Flüssigkeit in gelinder Wärme und am besten in einer Retorte concentriren. Das getrocknete kohlen-schwefelsaure Aethylorydkali wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, wodurch sich nach einiger Zeit eine milchige Flüssigkeit bildet, die bei Zusatz von mehr Wasser das doppelt kohlen-schwefelsaure Aethyloryd als ein farbloses oder gelblich gefärbtes Del absetzt, das schnell mit Wasser gewaschen und durch Stehenlassen über Chlorcalcium entwässert wird. — Das so dargestellte doppelt kohlen-schwefelsaure Aethyloryd bildet eine ölarartige Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser, hat einen eigenthümlichen, stark und durchdringend unangenehmen Geruch und einen scharfen, schwach sauren, hintennach bitterlichen Geschmack, röthet und bleicht hintenher das Lackmuspapier, ist sehr entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme, bedeckt sich an der Luft und in lufthaltigem Wasser mit einer weißen Kruste, zersetzt sich schon bei $+24^{\circ}$ mit Steigerung der Temperatur durch das chemisch gebundene Wasser in Weingeist und Schwefelkohlenstoff, wird durch Jod unter Bildung von Jodwasserstoff in einen öartigen Körper verwandelt, zersetzt die kohlen-sauren Alkalien unter Entwicklung von Kohlen-säure und Bildung von kohlen-schwefelsauren Aethyloryd-Alkalien und ist nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CS}_2 + \text{HO}$ zusammengesetzt. Seine Doppelsalze, in welchen das Hydratwasser durch 1 Aequiv. Basis vertreten ist, werden entweder wie das Kali- und Natronsalz, durch Lösung von Schwefelkohlenstoff in mit Kali oder Natron gesättigtem, wasserfreiem Weingeist oder, wie die übrigen, welche unlöslich sind, durch doppelte Zerfegung dargestellt; sie sind gelblich oder gelb, können bei Abschluß der Luft unverändert erhalten werden, und entwickeln beim Oeffnen des Gefäßes stets den Geruch des kohlen-schwefelsauren Aethylorydes; die in Wasser löslichen zerfallen beim Sieden in Weingeist, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, während ein Gemenge von kohlen-saurem und schwefelsaurem Alkali, Schwefel und Schwefelkohlenstoff-Alkalimetall zurückbleibt; die Doppelsalze der reinen und erdigen Alkalien werden durch Säuren zerlegt, das Kupferorydul-Bleisalz aber nicht durch verdünnte Säuren verändert und das trockne Bleisalz durch Schwefelwasserstoff gar nicht und im feuchten

Zustand nur wenig zerlegt. Bei der trocknen Destillation zerfallen sie mit Rücklassung von Kohle und Schwefelmetall in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasser, Schwefeläthyl und ein gelbliches Del, Kanthogenöl benannt, welches ganz eigenthümlich riecht, süßlich schmeckt, neutral ist, sehr leicht mit blauer Flamme verbrennt, sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist löst, nicht auf Kupfer- und Bleisalze wirkt und ein Gemenge von Mercaptan, Thialöl und Thialäther ist. Das kohlen Schwefelsaure Aethyloryd = Kali = $C_4H_5O + KO + 2CS_2$, bildet farblose oder schwach gelbliche, wasserfreie Nadeln, verwandelt sich an feuchter Luft in unterschwefligsaures Kali und löst sich in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether; die wässerige Lösung hat eine gelbe Farbe und sehr bitteren, eigenthümlichen Geschmack. Kohlen Schwefelsaures Aethyloryd = Kupferorydul bildet sich bei der Zersetzung des Kalisalzes mit einem Kupferorydulsalz und scheidet sich in citronengelben Flocken ab, die mit einem andern Körper verunreinigt sind, welcher durch den bei der Umwandlung des Drydes in Drydul frei gewordenen Sauerstoff gebildet worden ist und nach Couerbe durch Aether ausgezogen werden kann, bei dessen Verdunsten ein flüssiges, in niedriger Temperatur krystallisirtes Del zurückbleibt, welches keinen Schwefel, sondern Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniß wie im ölbildenden Gas enthält. Derselbe Körper scheint nach Zeise bei der Auflösung des Kupferorydulsalzes in verdünnter Salpetersäure zurückzubleiben.

Saures weinsteinsaures Aethyloryd, Aetherweinsteinsäure oder Aetherweinsteinsäure, Acidum aetherotartaricum s. vinotartaricum.

Diese Aethylverbindung wurde von Guerin Barry entdeckt; sie bildet sich schon bei der Sättigung des wasserfreien Weingeistes mit krystallisirter Weinsteinsäure in der Kälte und vollständiger in der Wärme; beim Verdünnen, Abdampfen und Verdunsten im luftleeren Raume neben Schwefelsäure erhält man schöne rhombische Prismen der Aethylverbindung, welche von der anhängenden Weinsteinsäure durch Auflösung, Behandlung mit kohlen saurem Baryt, Zersetzung des löslichen Barytsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrates befreit werden. Das saure weinsteinsäure Aethyloryd bildet entweder verlängerte rhombische Prismen oder eine weiße krystallinische Masse, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, wird bei $+30^\circ$ weich, bei $+90^\circ$ zu einem flüssigen Syrup, bei 140° noch flüssiger und bei 165° zerlegt; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit dem Geruch nach Weinsteinsäure mit leuchtender Flamme, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, giebt es Weingeist, Wasser, Essigsäure, essigsaures Aethyloryd, Kohlensäure, brennbare Gasarten, ein empyreumatisches Del und eine dem Aceton ähnliche, flüchtige, brennbare Flüssigkeit und hinterläßt Kohle; es löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether und wird von concentrirter Schwefelsäure bei $+66^\circ$ ohne Schwärzung aufgelöst, in höherer Temperatur aber zerlegt. Zusammensetzung = $C_4H_5O + 2C_4H_2O_5 + HO$. Die wässerige Lösung zerlegt sich im verdünnten Zustand beim längeren Aufbewahren unter Schimmelbildung und beim langen Sieden unter Zerlegung in Weingeist und Weinsteinsäure, wirkt nicht auf Kalisalze, giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der bei der Annäherung zur Neutralität wieder verschwindet, bei der Uebersäuerung aber wieder zum Vorschein kommt, und mit Kalkwasser einen in Säuren löslichen Niederschlag, wirkt aber nicht auf Strontianwasser und verdünnte Bleisalzlösungen, bringt aber in concentrirten Lösungen perlmutterglänzende,

in Salpetersäure lösliche Krystalle hervor, und löst Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf.

Saures traubensaures Aethyloryd, Aethertraubensäure, Weintraubensäure, Acidum aetheroracimosum s. vinoracimosum.

Diese ebenfalls von Guerin Barry entdeckte Aethylverbindung wird wie die vorige dargestellt, bildet farblose Prismen, ist geruchlos, hat einen sauren, hintennach süßlichen Geschmack, ist nach der Formel $C_4H_5O + 2C_4H_2O_5 + HO$ zusammengesetzt und verhält sich wie das saure weinsteinsaure Aethyloryd. Die wässerige Lösung giebt mit Kalkwasser einen im Ueberschuß in Wasser nicht, aber in Salpetersäure löslichen, und mit Strontianwasser einen im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, giebt auch mit Kali und Natron in Wasser schwer lösliche Niederschläge und fällt essigsaures Bleioryd weiß.

Saures camphorsaures Aethyloryd, Aethercamphorsäure, Weincamphorsäure, Acidum aetherocamphoricum s. vinocamphoricum.

Diese Verbindung ist von Malaguti entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß man 2 Th. krystallisirte Camphorsäure, 4 Th. wasserfreien Weingeist und 1 Th. concentrirte Schwefelsäure in einer Retorte der Destillation unterwirft, bis die Hälfte übergegangen ist, das Destillat nochmals über den Rückstand cohobirt und diesen dann mit Wasser verdünnt, wobei sich das camphorsaure Aethyloryd als eine öartige, syrupdicke Flüssigkeit niederschlägt; es wird durch Auflösung in verdünnter Kalilauge, Fällung mit Salzsäure, Waschen mit Wasser und Stehenlassen im luftleeren Raume über Schwefelsäure gereinigt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur von Syrupconsistenz, farblos und durchscheinend, hat bei $+20^\circ$ ein spec. Gewicht von 1,095, riecht schwach eigenthümlich, schmeckt unangenehm bitter, nicht sauer und röthet erst nach längerer Zeit das Lackmuspapier; es verliert bei $+130^\circ$ nichts am Gewicht und geräth bei $+196^\circ$ ins Sieden, wo es bei immer steigender Temperatur unter Schwärzung zersetzt wird, indem Weingeist, brennbare Gasarten und ein neuer krystallinischer Körper übergehen, welcher letztere die Consistenz der Speisganzbutter hat und nach dem Lösen in siedendem Weingeist Krystalle von wasserfreier Camphorsäure giebt und in der Mutterlauge neutrales camphorsaures Aethyloryd enthält. Das saure camphorsaure Aethyloryd ist wenig in Wasser löslich und wird beim Kochen hiermit in Camphorsäurehydrat und in die neutrale Aethylverbindung zerlegt; es ist nach der Formel $C_4H_5O + 2C_{10}H_7O_2 + HO$ zusammengesetzt und bildet mit den Alkalien und Metalloryden Doppelsalze, in welchen sein Wasser durch 1 Aequiv. Metalloryd ersetzt ist; die Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich, die übrigen lassen sich als schwer lösliche Niederschläge durch doppelte Zersetzung darstellen. Das camphorsaure Aethyloryd = Kupferoryd, welches durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoryd mit camphorsaurem Aethyloryd-Ammoniak erhalten wird, soll ein anderthalb-basisches Salz mit 4 Aequiv. Wasser sein. Camphorsaures Aethyloryd = Silberoryd, ist ein weißer, gallertartiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag und im trockenen Zustand nach der Formel $C_4H_5O + AgO + 2C_{10}H_7O_2$ zusammengesetzt.

Doppelt cyanursaures Aethyloryd.

Wurde von Liebig und Wöhler entdeckt und ist am leichtesten auf die Weise darzustellen, daß man in ein Gemenge von gleichen Volumentheilen wasserfreiem Weingeist und Aether so lange Dämpfe von Cyanäurehydrat leitet, als sie noch aufgenommen werden; nach 24 Stunden Ruhe hat sich die gebildete Aethylverbindung krystallinisch abgeschieden und wird

von gleichzeitig gebildetem Cyanid durch Umkrystallisation aus Weingeist oder Wasser geschieden. Es bildet farblose, durchsichtige, glänzende Nadeln und Säulen, schmilzt in der Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich in offenen Gefäßen in Dämpfen verflüchtigt, die sich in der Luft als ein feiner, lockerer, sehr voluminöser Schnee verdichten, zerlegt sich beim trocknen Erhitzen in einer Retorte in übergehendes Wasser und Weingeist und in zurückbleibende Cyanursäure, ist geruchlos, hat keinen Geschmack, löst sich nicht in kaltem, leicht in heißem Wasser und Weingeist, schwierig in kaltem Weingeist und in Aether, wird von den Alkalien in Weingeist und in cyanursäures und cyansaures Alkali verwandelt, ist in der Lösung ohne Reaction auf die Pflanzenfarben, geht mit den Metalloryden keine Verbindungen ein und ist nach der Formel $3C_4H_5O + 2Cy_3O_3 + 6HO$ zusammengesetzt. — In der neuesten Zeit haben die Entdecker dieser Aethylverbindung nachgewiesen, daß in der Mutterlauge von derselben noch eine andere Verbindung enthalten ist, welche bei Verdampfen in großen, durchsichtigen, leicht schmelzbaren und sehr flüchtigen, in Wasser, Weingeist und Aether sehr löslichen Tafeln und Blättern krystallisirt und Cyansaures Aethyloryd = $C_4H_5O + CyO + 2HO$, ist, also der folgenden Klasse zugehört, aber sich von den Verbindungen dieser Art durch ihren Wassergehalt unterscheidet.

2) Neutrale Aethylorydsalze, zusammengesetzte Aetherarten.

Aether nitricus.

Aether nitrosus, Naphtha Nitri s. nitrica; salpetersäures Aethyloryd, Salpeteräther, salpetrigsaurer Aether, Salpeter-naphtha. Officinell als Bestandtheil des versüßten Salpetergeistes (Spiritus nitri dulcis).

Geschichte. In Lull's Schriften wird zuerst einer versüßten Salpetersäure, Acidum nitri dulcificatum, Erwähnung gethan und dieselbe durch Destillation von gebranntem Vitriol, Salpeter und Alaun, von jedem 1 Theil, gebranntem Weinstein und Zinnober, von jedem $\frac{1}{2}$ Theil, mit 1 Theil alkoholisirtem Weingeist dargestellt. Aber schon im 15ten Jahrhundert gab Basil. Valentinus eine andere Methode zur Bereitung dieses Präparates, nämlich Scheidewasser mit Weingeist zu destilliren, ein Verfahren, das in Beziehung auf die Gewichtsverhältnisse durch Friedr. Hoffmann, Leichmeyer, Boerhaave, Caspar Neumann, Spielmann, Bucholz u. A. verschiedentlich abgeändert, aber noch jetzt befolgt wird. Der Salpeteräther selbst wurde im Jahre 1681 von Kunkel entdeckt, nach Spielmann soll aber schon Snellen seiner erwähnt haben; die Entdeckung dieses Aethers ist aber entweder nicht allgemein bekannt geworden, oder wieder in Vergessenheit gerathen, da Ravier im Jahr 1742 die Bildung eines ätherischen Körpers beim ruhigen Stehen eines behutsam gemachten Gemisches von 8 Theilen rauchender Salpetersäure und 12 Theilen Weingeist in kaltem Wasser oder Eis für etwas Neues hielt und vier Jahre später auch in Deutschland von Sebastiani dieser Aether als ein neu entdeckter Körper untersucht und beschrieben wurde; die gegebenen Methoden waren jedoch sehr mangelhaft, und Wallerius, Baumé, Henkel, Woulf, Vogues, Mitouard, Libeisin und Black beschäftigten sich noch in demselben Jahrhundert mit der Ermittlung einer besseren Bereitungsmethode des Salpeteräthers, unter welchen die von Black ermittelte durch die

von Götting, Hempel, Dehne, Hahnemann, Hagen, Dollfuß, Bernhardt, Westrumb, Berzelius, Döbereiner u. A. angestellten Prüfungen als die vortheilhafteste anerkannt wurde. Im Jahr 1802 machte Brugnatelli eine andere Methode der Salpeterätherbereitung bekannt, nach welcher man 1 Theil Zucker und 2 Theile Weingeist in eine, mit einer geräumigen und gut abzukühlenden Vorlage versehene tubulirte Retorte geben und durch die Tubulatur 3 Theile rauchende Salpetersäure nachgießen soll, wobei bald Erhitzung und Lösung des Zuckers eintritt, das Ganze ins Sieden geräth und der gebildete Aether in kurzer Zeit überdestillirt. Thenard studirte zuerst genau den Proceß der Aetherbildung und analysirte den Aether, was von Dumas und Boullay wiederholt wurde; diese Chemiker berichtigten die Thenard'schen Angaben und zeigten, daß der Salpeteräther eine Verbindung von Aether (Aethyloryd) und salpetriger Säure sei, wodurch viele Erscheinungen und die Bildung dieser Verbindung nach der von Bucholz gemachten Erfahrung bei der Einwirkung reiner salpetriger Säure auf Weingeist erklärlich wurden.

Darstellung. Die beste Methode zur Bereitung des Salpeteräthers ist die von Black ermittelte, welche nach Berzelius auf folgende Art ausgeführt wird: Man gießt in eine cylindrische Flasche 9 Theile Weingeist von 0,83 spec. Gewicht, läßt dann mittelst eines langen, bis an den Boden der Flasche reichenden Trichters mit sehr enger Oeffnung unter den Weingeist 4 Theile Wasser mit der Vorsicht fließen, daß beide Flüssigkeiten sich nicht vermischen, und gießt hierauf mit derselben Vorsicht unter das Wasser 8 Theile concentrirte, rauchende, dunkelgelbe Salpetersäure (ein Gemische von salpetriger Säure und Salpetersäurehydrat), so daß die Flasche nun 3 über einander geschichtete Flüssigkeiten enthält, von welcher die unterste Salpetersäure, die mittlere Wasser und die obere Weingeist ist. Die Flasche muß davon $\frac{1}{2}$ angefüllt und wenigstens dreimal so hoch als weit sein, damit die Wasserschicht nicht zu dünn wird. Die Flasche wird an einen Ort gestellt, dessen Temperatur nicht $+ 15^{\circ}$ C. übersteigt, und zwar so, daß sie nach der Einfüllung der Flüssigkeiten nicht mehr von der Stelle genommen wird, weil sich diese sonst leicht bei einer Bewegung der Flasche mit einander vermischen und dadurch so sehr erwärmen würden, daß eine heftige und für den Arbeiter höchst gefährliche Reaction zwischen Weingeist und Säure stattfände. Die Oeffnung der auf obige Weise zum Theil angefüllten Flaschen wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine zweischenkelige gebogene feine Glasröhre geht, deren äußerer Schenkel bis auf den Boden einer engen, zur Hälfte mit Weingeist angefüllten Flasche reicht. Durch die Anziehungskraft des Weingeistes und der Säure zum Wasser begegnen sich allmählig beide in diesem, welches sich anfangs schwach trübt und blau, dann grün und zuletzt farblos wird. Es erfolgt dabei eine schwache Gasentwicklung, die von einem eigenen klingenden Laute begleitet ist. Anfangs entwickelt sich Kohlenstoffgas und dann Stickstoffoxydgas, dessen Menge zunimmt, während ersteres beständig abnimmt, ohne jedoch gänzlich aufzuhören. Die Flüssigkeiten vermischen sich nach und nach, so daß die Wasserschicht immer tiefer herunterkommt, und zuletzt bleiben nur zwei Schichten übrig, von welcher die obere gelb und Salpeteräther, die untere farblos und sauer ist. Gegen das Ende der Aetherbildung entwickelt sich auch, außer den genannten Gasarten, auch eine kleine Menge Stickstoffoxydulgas. Die Menge dieser Gasarten ist im Ganzen nicht groß, jedoch sind sie mit Salpeterätherdämpfen geschwängert, weshalb sie durch den Weingeist geleitet werden, welcher den Aether aufnimmt und später zu einer neuen Aetherbereitung benutzt werden

fann. Nach 48, höchstens 60 Stunden ist der Aether fertig; man öffnet dann die Flasche, scheidet den Aether so schnell wie möglich von der wässerig-sauren Flüssigkeit ab und reinigt ihn auf die unten anzuführende Weise. Da bei dieser Operation der Weingeist und die Salpetersäure nur wenig anders auf einander wirken, als zur Aetherbildung erforderlich ist, so erhält man dem Gewichte nach beinahe so viel Salpeteräther, als die Gewichtsmenge der Säure beträgt, während bei Befolgung derjenigen Vorschriften, nach welchen mittels Destillation der Aether gewonnen werden soll, die Salpetersäure zugleich einen zerstörenden Einfluß ausübt und die Ausbeute des Salpeteräthers viel geringer wird.

Eine dem Black'schen Verfahren ähnliche Bereitungsmethode des Salpeteräthers ist von den Herausgebern des Dispensatorii Borussico-Brandenburgici vom Jahr 1781 vorgeschrieben worden. Man soll nämlich eine beliebige Menge mäßig starker, nicht rauchender Salpetersäure (sog. doppeltes Scheidewasser) in eine zu verschließende Flasche geben und auf die Säure eine gleiche Menge Weingeist von 0,83 spec. Gewicht mit der Vorsicht gießen, daß dieser über der Säure stehen bleibt, dann das Ganze mit einem Kork, durch welchen ein sehr enges Glasröhrchen steckt, verschlossen 4 Tage lang an einem kühlen Ort stehen lassen, hierauf den gebildeten, oben auf schwimmenden Aether abnehmen, mit kaltem Wasser waschen und aufbewahren. Heyer fand bei der Prüfung dieser Methode, daß man von 12 Unzen Weingeist 8 Unzen und in kurzer Zeit den meisten Aether erhält, wenn man statt der Flasche eine Retorte anwendet, welche mit einer tubulirten, mit gepulvertem Eis oder Schnee umgebenen Vorlage luftdicht verbunden und diese in der Tubulatur zur Entweichung der atmosphärischen Luft und der auftretenden Gasarten mit einer Gasleitungsrohre versehen ist. Der gebildete Aether verdampft zum Theil ohne äußere Erhitzung der Retorte und verdichtet sich in der abgefühlten Vorlage.

Thénard schreibt zur Gewinnung des Salpeteräthers durch Destillation folgendes Verfahren vor: Gleiche Theile Weingeist von 0,84 und Salpetersäure von 1,28 bis 1,30 spec. Gewicht in einer geräumigen tubulirten Retorte kalt zu vermischen und diese mit einem aus 5 Flaschen bestehenden Woulf'schen Apparat zu verbinden, welcher durch Eis oder Schnee kalt erhalten ward. Die erstere dieser Flaschen ist leer, während die übrigen vier zur Hälfte mit einer gesättigten Kochsalzlösung angefüllt sind. Die Retorte wird nun mit wenigen brennenden Kohlen erwärmt, die sogleich entfernt werden, sobald sich in der gemischten Flüssigkeit Gasentwicklung zu zeigen anfängt; die Mischung erhitzt sich dann von selbst, so daß mitunter die Retorte von Zeit zu Zeit mit einem nassen Schwamm abgekühlt werden muß. Die Operation geht rasch vor sich und ist beendigt, sobald das Kochen der Flüssigkeit in der Retorte von selbst aufhört. In den vorgelegten Flaschen findet man nun den Aether aufgesammelt, den meisten in der ersten und abnehmende Mengen in den folgenden. Die sämtlichen Aetherportionen werden gesammelt und nachher gereinigt. Westrumb destillirte von einem Gemische von 6 Theilen alkoholisirtem Weingeist mit 1 Theil rauchender Salpetersäure, die nur in sehr kleinen Portionen zu dem Weingeist gemischt werden darf, 2 Theile der Flüssigkeit ab und schüttelte das Destillat mit Kalkwasser.

Voigt wandte zuerst Salpeter und Schwefelsäure zur Darstellung des Salpeteräthers an und Bucholz, welcher diese Methode vortheilhaft fand, gab hierzu folgende Vorschrift: 16 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht werden unter gehörigen Vorsichtsmaßregeln mit 5 Th. concentrirter Schwefel-

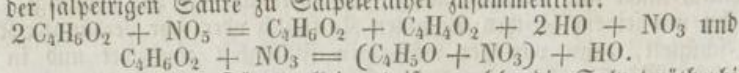
säure vermischt, worauf man die kalte Mischung in eine geräumige Retorte giebt, in welcher sich 8 Theile gereinigter und gröblich zerstückelter Salpeter befinden; an den Hals der Retorte ist eine geräumige tubulirte Vorlage gefittet, welche durch eine passend gebogene Glasröhre mit einer Woulf'schen Flasche verbunden ist, die etwas Wasser enthält, in welches die Glasröhre eintaucht; Vorlage und Flasche werden mit Schnee oder möglichst kaltem Wasser umgeben, worauf man den Inhalt der Retorte bei gelinder Wärme so weit abdestillirt, bis 12 Theile der Flüssigkeit übergegangen sind, und das aus Salpeteräther bestehende Destillat reinigt. — Auch durch Stehenlassen über trockenem salpetersaurem Kalk erhält man den Salpeteräther frei von Wasser und Weingeist.

Der auf die eine oder die andere Weise gewonnene Salpeteräther ist gewöhnlich sauer und weingeisthaltig, und wird auf die Art gereinigt, daß man ihn mit seinem gleichen Volumen Kalkmilch oder sehr verdünnter Kalilauge schüttelt, dann von der wässrigen Flüssigkeit abscheidet und in der gelindesten Wärme über eine kleine Menge Chlorcalcium und gebrannter Magnesia rectificirt, worauf man ihn in kleinen, völlig trocknen und luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Der gereinigte Salpeteräther nach den angegebenen Vorschriften ist jedoch kein reines salpetrigsaures Aethyloryd, sondern enthält immer wechselnde Mengen von Aldehyd beigemischt, der ihm nicht entzogen werden kann. Frei hiervon erhält man ihn nach der Angabe Liebig's in dessen Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie, wenn man reine salpetrige Säure, wie schon Bucholz, Gay-Lussac, Duflos u. A. vorgeschlagen hatten, auf Weingeist wirken läßt. Nach Liebig verfährt man dabei auf folgende Weise: an den Hals einer geräumigen, tubulirten Retorte wird ein 2 bis 3 Fuß langes und dann nach unten gebogenes Glasrohr mittels eines durchbohrten Korfes gesetzt, und der nach unten gebogene Theil des Rohrs in eine dreihalsige Woulf'sche Flasche bis an den Boden derselben geleitet und diese aus der entgegengesetzten Oeffnung mittels einer langen weiten Glasröhre mit dem Kühlapparat, wie er bei der Aetherbereitung beschrieben und abgebildet ist, verbunden und an diesen eine Vorlage gesetzt. Nun giebt man durch die mittlere, mit einem Stöpsel nachher zu verschließende Oeffnung der Woulf'schen Flasche eine Mischung von 2 Theilen 85procentigem Weingeist und 1 Th. Wasser und in die Retorte durch die Tubulatur 1 Th. Stärkmehl und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht. Die Retorte wird nun im Wasserbad erwärmt, wobei aus ihrem Inhalt reine salpetrige Säure entwickelt wird, die in den Weingeist einströmend sich augenblicklich mit dem Aethyloryd desselben zu Salpeteräther verbindet, welcher sich verflüchtigt, und in dem gehörig beschickten Kühlapparat verdichtet, in einem fortwährenden Strahle überdestillirt. Die aus der Retorte kommende Röhre muß während der Entwicklung der salpetrigen Säure durch umgelegtes nasses Papier abgekühlt werden, weil sonst das Gas zu mächtig auf den Weingeist wirkt und dieser bei einer gewissen Sättigung mit salpetriger Säure ins heftigste Sieden kommt, von welchem Moment an kein reiner Salpeteräther mehr überdestillirt. Das Destillat wird durch Schütteln mit Wasser von beigemischttem Weingeist und durch Stehenlassen über Chlorcalcium vom Wasser befreit. — J. W. Döbereiner führt in seiner Ausgabe der Bucholz'schen Theorie und Praxis pharmaceutisch-chemischer Arbeiten, Leipzig und Basel, 1831, S. 702 und 703 an, daß man eine sehr reichliche Menge des reinsten Salpeteräther erhalte, wenn man 20 Theile halb salpetrigsaures Bleioryd (erhalten durch Kochen von 100 Theilen

salpetersaurem Bleioryd und 80 Theilen Plumbiol oder Bleiblättchen mit hinreichendem Wasser, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist und beim Erkalten ein schuppiges, goldgelbes Salz niedersfällt) in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte mit einer kalten Mischung aus 7,5 Th. conc. Schwefelsäure und 12 Th. Weingeist von 0,94 spec. Gewicht übergießt und das Gemische mit möglichster Abkühlung der Vorlage bei der gelindesten Erwärmung destillirt, wobei man gegen 5 Th. Salpeteräther erhält, der wie oben gereinigt wird.

Erklärung. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist wird 1 Aequiv. desselben in 2 Aequiv. Wasser und 1 Aequiv. Aldehyd verwandelt, während die Salpetersäure zur salpetrigen Säure reducirt wird welche ein zweites Aequiv. Weingeist in Wasser und Aethyloryd zerlegt, das mit der salpetrigen Säure zu Salpeteräther zusammentritt:



Da nun die salpetrige Säure allein es ist, welche die Salpeterätherbildung bedingt, so ist es zweckmäßiger, diese im reinen Zustand auf den Weingeist wirken zu lassen, wodurch die Bildung von Aldehyd vermieden und die Ausbeute von Aether vergrößert wird.

Eigenschaften. Der gewöhnliche, d. h. aldehydhaltige Salpeteräther ist unter + 21° tropfbar, flüchtig, blaßgelb, und bei + 40 von 0,886 spec. Gewicht, hat einen höchst angenehmen ätherartigen Geruch nach reifen Reinette-Äpfeln und einen süßlichen, brennenden und etwas äpfelartigen Geschmack, siedet bei + 21° und wird selbst in verschlossenen Gefäßen beim Aufbewahren sauer, entwickelt dabei Stickstofforydgas und zersprengt deshalb leicht die Gefäße, worin er eingeschlossen ist; dieses Sauerwerden findet noch schneller beim Aufbewahren über Wasser oder bei Zutritt der Luft statt, und rührt theilweise davon her, daß sich der Aldehyd auf Kosten der salpetrigen Säure oxydirt und Aldehydsäure, Essigsäure und Ameisensäure gebildet wird; bei Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten giebt der gewöhnliche Salpeteräther Aldehydharz und die Flüssigkeit enthält salpetersaures, salpetrigsaures und ein anderes noch nicht untersuchtes Salz. Der reine Salpeteräther hat den Geruch des gewöhnlichen, verbunden mit dem nach Ungarweinen, siedet bei + 16,4°, hat bei + 15° ein spec. Gewicht von 0,947 und mischt sich mit einer geistigen Kalklösung ohne Bräunung, während sich der gewöhnliche hiermit unter Bildung von Aldehydharz dunkelbraun färbt. Der reine Salpeteräther ist nach der Formel $C_2H_5O + NO_3$ zusammengesetzt; er löst sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Aether und Weingeist (s. Nachfolgendes), nimmt Phosphor und Schwefel in geringer Menge und verhält sich im Uebrigen wie Aether im Allgemeinen.

Aether nitricus spirituosus.

Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus aethereus nitratus, Naphtha nitrica spirituosa, Acidum nitricum alcoolisatum, Spiritus Nitri dulcis; Salpeterätherweingeist, salpeterätherhaltiger Weingeist, versüßte Salpetersäure, versüßter Salpetergeist. Pharm. wirt., bavaric., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex medicament. hamburg.

Darstellung. Der Salpeterätherweingeist (über dessen Geschichte vergl. Salpeteräther) könnte am einfachsten durch Vermischung von 1 Th. reinem Salpeteräther und 4 bis 8 Theilen wasserfreiem Weingeist dargestellt

werden, da man hierdurch ein gleichmäßiges Präparat erhält. Gewöhnlich wird er aber durch Destillation eines Gemisches von Weingeist und Salpetersäure dargestellt; die Gewichtsverhältnisse beider und das spec. Gewicht des gereinigten Destillates sind nachstehende:

Pharm. wirt. 1 Th. rauchende Salpetersäure und 8 Th. höchstrectificirter Weingeist; Menge des Destillates und spec. Gewicht?

Pharm. bavar. 1 Th. Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht und 6 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gewicht; $4\frac{1}{2}$ Th. Destillat und 0,84 spec. Gewicht.

Pharm. Hass. vergl. unten die Duflos'sche Vorschrift. Spec. Gewicht = 0,8457.

Pharm. boruss. 6 Th. rohe Salpetersäure und 24 Th. höchstrectificirter Weingeist; 20 Th. Destillat und 0,84 bis 0,85 spec. Gewicht.

Pharm. slesv. hols. vergleiche die Duflos'sche Vorschrift; spec. Gewicht 0,84 bis 0,85.

Pharm. hannov. wie die preussische Pharmacopöe, aber reine Salpetersäure zu verwenden.

Pharm. austriac. vergleiche die Duflos'sche Vorschrift; spec. Gewicht = 0,85.

Pharm. saxon. wie die hannöversche Pharmacopöe.

Pharm. badens. wie die hannöversche Pharmacopöe, aber das Destillat nur mit kohlensaurer Kalklösung zu neutralisiren und die abgewonnene geistige Flüssigkeit von 0,84 bis 0,85 spec. Gewicht aufzubewahren.

Codex medicament. hamburg. wie die hannöversche Pharmacopöe; spec. Gewicht = 0,84 bis 0,85.

In diesen Gemischen ist die Salpetersäure so verdünnt, daß sie nicht mehr energisch auf den Weingeist einwirkt und derjenige Theil desselben, welcher sich in salpetrigsauren Aethyloryd verwandelt, von dem unzersehten Theil des Weingeistes aufgelöst wird. Die Destillation wird in einer Retorte mit geräumiger, gut abgekühlter und dicht ansetzender Vorlage bei gelindem Feuer, am besten im Wasserbad, vorgenommen und die vorgeschriebene Menge abdestillirt. Das Destillat wird über $\frac{1}{40}$ Kalkhydrat (Pharm. bavar.) oder gebrannte Magnesia (Pharm. boruss., hannov., saxon. und hamburg.) rectificirt und in kleinen, etwa zwei Unzen fassenden, gut verschlossenen Gläsern mit etwas gebrannter Magnesia aufbewahrt. Nach Gehlen's Vorschlag eignet sich zur Rectification und Entsäuerung am besten das neutrale weinsteinsaure Kali, indem die im Destillat enthaltene Säure, durch das Bestreben der Weinsteinsäure, mit Kali ein saures Salz zu bilden, sich mit einem Theil Kali verbindet, während bei der Rectification über Alkalien, alkalische Erden und Magnesia, wenn diese im Ueberschuß sind, ein Theil des salpetrigsauren Aethylorydes zerseht wird. Mohr wendet zur Entsäuerung das doppelt kohlensaure Natron an.

Duflos befolgte bei der Darstellung des Salpeterätherweingeistes ein anderes Verfahren: man soll nämlich 2 Th. gereinigten zerriebenen Salpeter mit 2 Theilen Schwefelsäure, welche mit Wasser bis zu einem spec. Gewicht von 1,63 verdünnt worden ist, und 10 Th. 95procentigem Weingeist aus einer Retorte in eine stark abgekühlte, tubulirte Vorlage abdestilliren, welche mit einem Gasleitungsrohr versehen ist, durch welches die auftretenden Gase in Wasser geleitet werden. Nach der Abdestillation bis fast zur Trodne des Retorteninhaltes wird das Destillat durch wenig Kalkhydrat von freier Säure und durch Rectification über 2 bis 3 Theile gut getrocknetem salpetersaurem Kalk vom Wasser befreit, wobei das zuerst Uebergehende,

ohngefähr $\frac{1}{20}$ vom Volumen des angewandten Weingeistes, wegen freier Säure besonders aufgesammelt, das Uebrige aber, in einer gut verschlossenen Flasche gegen Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt wird. — Dieses Verfahren ist im Wesentlichen von der Pharm. Hass., slesv. hols. und austriac. aufgenommen worden; man soll nämlich nach der:

Pharm. Hass. 1 Th. gereinigten Salpeter, $\frac{2}{3}$ Th. Nordhäuser Vitriolöl und 3 Th. höchstrectificirten Weingeist bis beinahe zur Trockne abdestilliren, das Destillat eine Woche hindurch stehen lassen, dann durch eine gehörige Menge gebrannte Magnesia entsäuern und bis zur Trockne rectificiren;

Pharm. slesv. hols. 1 Theil gereinigten Salpeter, 1 Th. englische Schwefelsäure und 3 Th. höchstrectificirten Weingeist bis beinahe zur Trockne abdestilliren und das Destillat über $\frac{1}{2}$ Th. gebrannte Magnesia rectificiren;

Pharm. austriac. 1 Theil gereinigten Salpeter, $\frac{1}{2}$ Th. englische Schwefelsäure und 3 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht destilliren, und das Destillat mit der gehörigen Menge gebrannter Magnesia neutralisirt rectificiren.

Zur vollkommenen Entwässerung des Salpeterätherweingeistes, wo dann dieser nicht mehr sauer wird, hat auch Duflos noch die Rectification über Chlorcalcium oder, noch besser, über trocknen weißen Bolus vorgeschlagen.

Der bei der Destillation eines Gemisches von Salpetersäure und Weingeist bleibende saure Rückstand enthält Dralsäure, die durch Sättigung mit kohlensaurem Kali, Fällung des in der Lösung bleibenden neutralen oralsäuren Kalis mit salpetersaurem Bleioryd und Zersetzung des oralsäuren Bleiorydes mit Schwefelsäure gewonnen werden kann.

Eigenschaften. Der Salpeterätherweingeist bildet eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, hat den eigenthümlichen durchdringenden Geruch und süßlich gewürzhaften Geschmack des Salpeteräthers, säuert sich nur langsam und, wenn er vollkommen wasserfrei ist, gar nicht an trockner Luft und läßt sich mit Wasser in allen Verhältnissen vermischen. Er hat im schwach sauren Zustand die eigenthümliche Eigenschaft, die Farbe mancher organischen Stoffe zu verändern; so wird Guajak blau und die Abkochung von Nelkenwurzel und China schmutzig grün gefärbt, es ist jedoch noch nicht untersucht, worauf diese bald früher bald später eintretende Erscheinung beruht.

Prüfung. Der Salpeterätherweingeist muß die angeführte Eigenschaft und das vorgeschriebene spec. Gewicht besitzen und sich beim gelinden Erwärmen vollständig verflüchtigen. Eine schwach saure Reaction, die oft aber auch nur an der Luft auf dem Lackmuspapier hervortritt, schadet zwar seiner Anwendung nicht, doch muß sie möglichst vermieden werden, was gewöhnlich durch Aufbewahren über gebrannter Magnesia bezweckt werden soll, das neutrale weinsteinsaure Kali oder doppelt kohlensaure Natron aber besser hierzu geeignet ist. Da er neben Salpeteräther auch Aldehyd enthält, dessen Menge je nach den Gewichtsverhältnissen zwischen Salpetersäure und Weingeist und nach dem bei der Destillation in Anwendung kommenden Wärmegrad verschieden ausfällt, dieser Stoff aber gewiß nicht ohne Einfluß auf die medicinischen Wirkungen des Präparates ist, so ist es unbedingt nothwendig, daß die geschnäuzte Vorschrift genau befolgt und die Destillation immer bei einer bestimmten Temperatur unternommen wird.

Anwendung. Der reine Salpeteräther wird wegen seiner ungemeinen Flüchtigkeit gar nicht oder nur selten medicinisch benutzt; der Salpeteräther-

weingeist wird als ein harn- und schweißtreibendes Mittel, welches von den Digestionsorganen noch besser als der Essigäther vertragen wird, in Tropfen und Mituren bei Katarrhal- und rheumatischen Fiebern und in hydropischen Nebeln angewendet; äußerlich soll er sich auch gegen den Lippenkrebs bewährt haben.

Aether carbonicus, kohlen-saures Aethyloryd, Kohlen-säureäther.

Diese Aetherart ist von Ettling entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß man in erwärmten reinen Drallsäureäther Kalium oder Natrium in Stücken so lange bringt, als noch Gasentwicklung stattfindet, dann so gut als möglich die freien Metallstücke entfernt, den gebildeten braunen Brei mit Wasser verdünnt und destillirt, wo sich der Kohlen-säureäther auf der Oberfläche des Destillates abscheidet; er wird abgenommen, eine Zeitlang mit Chlorcalcium in Berührung gelassen und dann so oft über frisches Alkalimetall rectificirt, bis eine Probe, mit Kalihydrat zerlegt, an dieses keine Drallsäure mehr abgibt. Die Bildung des Kohlen-säureäthers ist noch unerklärt; er stellt eine farblose, leicht bewegliche, ätherartige Flüssigkeit dar, ist bei $+ 19^{\circ}$ von 0,975, in Dampfform nach Cahours von 4,09 spec. Gewicht, nach Cahours bei 125° flüchtig, hat einen aromatischen, dem Draläther etwas ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack, ist schwer entzündlich, brennt mit blauer Flamme, löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser, wird durch eine weingeistige Lösung von Kali- oder Natronhydrat nach wenigen Augenblicken in Weingeist und kohlen-saures Alkali zerlegt und ist nach der Formel $C_4 H_3 O + CO_2$ zusammengesetzt. — Nach Cahours wird dieser Aether durch Chlor so zerlegt, daß 2 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten werden. Die gebildete Verbindung ist schwerer als Wasser, nicht in diesem, wohl aber in Weingeist löslich, ohne Zersetzung nicht flüchtig und geht bei der Einwirkung von Chlorgas im unmittelbaren Sonnenlicht in eine krystallinische Substanz über, welche nicht flüchtig und in der aller Wasserstoff des Kohlen-säureäthers durch Chlor vertreten ist.

Aether boracicus, borsäures Aethyloryd, Borsäureäther.

Dieses ganz neuerdings von Gbelmen entdeckte Aethylorydsalz bildet sich bei der Einwirkung von Borsäure auf Weingeist, stellt eine glasartige, aber weiche Masse dar, wird bei 40° sadenziehend, riecht schwach ätherartig, schmeckt brennend, wird bei 300° unter Entwicklung von ölbildendem Gas zerlegt, löst sich leicht in Weingeist und Aether, wird von Wasser zerlegt und selbst in der geistigen oder ätherischen Lösung dadurch krystallinische Borsäure abgeschieden, ist mit Weingeist flüchtig und nach der Formel $C_4 H_3 O + BO_6$ zusammengesetzt.

Aether silicicus, kiesel-saures Aethyloryd, Kiesel-säureäther.

Ist ebenfalls von Gbelmen entdeckt und durch Einwirkung von Chlorsilicium auf wasserfreien Weingeist dargestellt worden; er bildet eine farblose Flüssigkeit von 0,932 spec. Gewicht, siedet bei 162° , ist dabei flüchtig, hat einen ätherartigen Geruch und brennenden Geschmack, löst sich in Weingeist und Aether, wird durch Wasser, Alkalien und Säuren zerlegt und ist nach der Formel $C_4 H_3 O + SiO_2$ zusammengesetzt. — Ein saures kiesel-saures Aethyloryd $= C_4 H_3 O + 2 SiO_2$ bildet sich neben vorigem und geht erst bei 300° über; es ist farblos, von 1,035 spec. Gewicht, von schwachem Geruch und abweichendem Geschmack.

Aether aceticus.

Naphtha Aceti; essigsaures Aethyloryd, Essigsäureäther, Essigäther, Essignaphtha. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex medicam. hamburg.

Geschichte. Im Jahr 1759 machte der Graf Lauragais die Entdeckung, daß bei der Destillation gleicher Theile Weingeist und concentrirter Essigsäure, wie er sie durch die trockne Erhitzung des neutralen essigsauren Kupferoxydes gewonnen hatte, eine ätherähnliche Flüssigkeit erhalten werde, die er Essigäther benannte. Dieses Verfahren wurde von mehreren Chemikern, aber nicht immer mit glücklichem Erfolg, wiederholt, und Scheele erhielt nur dann aus obiger Mischung Essigäther, wenn er vor der Destillation etwas Schwefelsäure zusetzte, eine Erfahrung, die später von Bucholz, Schulze und Lichtenberg bestätigt wurde, während Hermbstädt und Ramler bei der Destillation von Essigsäure und Weingeist Essigäther erhalten haben wollten; Sehlen und Rose zeigten, daß sich der Essigäther auch bilde, wenn das Gemische nur eine geringe Spur von schwefeliger Säure enthalte, und J. W. Döbereiner beobachtete, daß die Bildung auch ohne Gegenwart irgend einer andern Säure stattfinde, wenn das Gemische in einem verschlossenen Gefäße unter einem Druck von 2 Atmosphären einige Stunden lang so im Sieden erhalten werde, daß der sich verflüchtigende Theil immer wieder zurückfließen müsse. Schon im Jahr 1781 gab aber Voigt ein vortheilhaftes Verfahren zur Essigätherbereitung an, nach welchem 8 Th. trocknes essigsaures Kali mit einem Gemische von 3 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist in einer Retorte übergossen und der Destillation unterworfen werden, und Fiedler wandte im Jahr 1784 zuerst das essigsaure Bleioryd, worauf schon Scheele hingedeutet hatte, an. Später wurden auch andere essigsaure Salze zur Bereitung des Essigäthers angewandt, von dem Dumas und Boullay im Jahr 1827 in ihrer Untersuchung über die Aetherarten nachwiesen, daß er aus gleichen Aequivalenten Aether und wasserfreier Essigsäure bestehe. Fertig gebildet findet sich der Essigäther in vielen französischen Weinen, in dem aus diesen gezogenen Cognac und fast in jedem gelagerten Essig; er entsteht immer, wenn Aethyloryd und Essigsäure, besonders aber im Momente des Freiwerdens, auf einander wirken.

Darstellung. Der Essigäther wird jetzt nur durch Destillation essigsaurer Salze mit einem Gemische von Schwefelsäure und Weingeist dargestellt, wozu von den Pharmacopöen folgende Vorschriften gegeben worden sind.

Pharm. wirt., 4 Th. vollkommen trocknes essigsaures Kali, 2 Th. concentrirte Schwefelsäure und 4 Th. höchstrectificirter Weingeist; 4 Th. Destillat; auf den Rückstand noch 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 2 Th. Weingeist gegossen und 2 bis 3 Th. abdestillirt. Das ganze Destillat mit $\frac{3}{4}$ bis 1 Th. kohlensaurer Kalilösung (Ol. Tartari per deliquium) geschüttelt und den Aether abgenommen.

Pharm. bavar., 2 Theile Bleizucker, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 1 Th. Weingeist von 0,84 spec. Gew., nach 24stündiger Digestion 1 Th. abdestillirt, das Destillat mit $\frac{1}{6}$ Kalkmilch geschüttelt und den abgeschiedenen Aether bei $+60^{\circ}$ rectificirt; spec. Gewicht = 0,85.

Pharm. Hass., 1 Th. essigsaures Kali, $\frac{1}{2}$ Th. Nordhäuser Vitriolöl; 1 Th. höchstrectificirter Weingeist; $\frac{5}{6}$ Th. Destillat mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali geschüttelt, den abgeschiedenen Aether mit der hinreichenden Menge salzsaurem Kalk unter Umschütteln mehrere Tage lang stehen lassen und dann abgenommen und rectificirt; spec. Gewicht = 0,88.

- Pharm. horuss., 6 Th. getrocknetes essigsaures Natron, 3 (besser $4\frac{1}{2}$) Th. rohe Schwefelsäure und 5 Th. alkoholisirter Weingeist abdestillirt, die übergegangene Flüssigkeit nochmals auf den Rückstand zurückgegossen und destillirt, so lange Aether übergeht, das Destillat mit einer zur Abscheidung des Aethers hinreichenden Menge kohlenaurer Kalklösung, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser vermischt worden ist, geschüttelt und den abgeschiedenen Aether über gebrannte Magnesia und Kohlenpulver rectificirt; spec. Gewicht = 0,885 bis 0,895.
- Pharm. slesv.-hols., 16 Th. Bleizucker, 8 Th. rohe Schwefelsäure und 8 Th. alkoholisirter Weingeist; 8 Theile abdestillirt, mit $1\frac{1}{3}$ Th. Kalkwasser geschüttelt und den abgeschiedenen Aether rectificirt; spec. Gewicht = 0,88 bis 0,89.
- Pharm. hannov., 12 Th. getrocknetes essigsaures Natron, 10 Th. rohe Schwefelsäure und 10 Th. höchstrectificirter Weingeist destillirt; Destillat = 12 bis 13 Th. mit der zur Abscheidung des Aethers erforderlichen Menge kohlenaurer Kalklösung, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, geschüttelt und den abgeschiedenen Aether über gebrannte Magnesia rectificirt; spec. Gewicht = 0,885.
- Pharm. austriac., 12 Th. getrocknetes essigsaures Natron, $4\frac{1}{2}$ Th. concentrirte Schwefelsäure und 9 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht fast bis zur Trockne abdestillirt, das erhaltene Destillat mit $\frac{1}{4}$ Kalkwasser geschüttelt und den abgeschiedenen Aether rectificirt; spec. Gewicht = 0,905.
- Pharm. saxon., nach Vorschrift der Pharm. horuss. zu bereiten; spec. Gewicht = 0,885—0,895.
- Pharm. badens., 48 Th. essigsaures Bleioryd werden bei gelinder Erhigung von allem Wasser befreit und mit 18 Th. concentrirter Schwefelsäure und $13\frac{1}{2}$ 80 bis 85procentigem Weingeist erhigt, so lange noch Aether überdestillirt, welcher mit Kalkhydrat neutralisirt, durch Chlorcalcium entwässert und im Wasserbad rectificirt wird; spec. Gewicht = 0,89 bei $+ 18^{\circ}$ C.
- Codex medicam. hamb., 40 Th. Bleizucker werden entwässert und gepulvert mit 2 Th. gut ausgetrocknetem schwefelsaurem Natron vermischt und mit 20 Th. englischer Schwefelsäure und 15 Th. höchstrectificirtem Weingeist bis zur Trockne abdestillirt, das Destillat mit der zur Sättigung der Säure erforderlichen Menge kohlenaurer Kalklösung geschüttelt und das Ganze rectificirt und das Destillat so lange gesammelt, als es hinreichend rein ist; spec. Gewicht = 0,88 bis 0,89.
- Die Bereitung des Essigäthers nach den angegebenen Vorschriften ist leicht und gefahrlos; das essigsaure Salz muß gehörig trocken und fein zerrieben und die Mischung der Schwefelsäure und des Weingeistes erkaltet sein, ehe sie auf das in einer Retorte oder einem Kolben mit Helm befindliche Salz gegossen wird. Das Destillirgefäß muß gehörig geräumig sein und darf von der ganzen festen und flüssigen Masse nicht über $\frac{1}{5}$ angefüllt werden. Die Erhigung geschieht in einem Sandbad und der sich entwickelnde Essigätherdampf wird entweder erst durch einen Kühlapparat geleitet oder in der an den Hals der Retorte oder den Schnabel des Helms angefügten Vorlage durch aufgegossenes kaltes Wasser oder Eis, Schnee verdichtet. Der ganze Destillirapparat wird luftdicht zusammengefügt und nur durch eine enge Glasröhre oder Federspule, welche in der Tubulatur der Vorlage oder in den Kitt zwischen Vorlage und Destillirgefäß eingesetzt ist, der Austritt der eingeschlossenen Luft gestattet. Das erhaltene Destillat wird dann durch

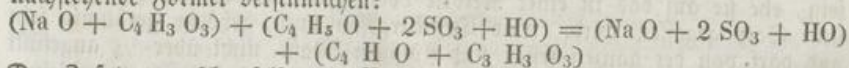
Kalkmilch oder kohlenfaure Kalklösung entfäuert und vom Weingeist befreit und ein etwaiger Geruch durch die Rectification über Kohlenpulver beseitigt. Ist der Essigäther sehr weingeisthaltig, so löst er sich beim Schütteln mit Wasser ganz darin auf und man muß dann seine Scheidung durch trocknes Kalihydrat oder geschmolzenen salzsauren Kalk bewerkstelligen; beide lösen sich im Weingeist zu einer Flüssigkeit auf, die sich von dem Aether trennt, so daß letzterer vollkommen sich abscheidet und oben aufschwimmt, wo er dann abgenommen und rectificirt wird.

Liebig giebt zur Darstellung des Essigäthers folgende Verhältnisse an: auf 16 Gewichtstheile wasserfreies essigsaures Bleioryd 5 Th. Schwefelsäurehydrat und $4\frac{1}{2}$ Th. wasserfreien Weingeist oder auf 10 Th. krystallisirtes essigsaures Natron 15 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. 80 procentigen Weingeist zu nehmen; das Destillat wird mit Kalkhydrat neutralisirt und mit einem gleichen Volumen Chlorcalcium, nachdem es damit einige Stunden gestanden hat, rectificirt, wobei man ein dem Weingeist gleiches Gewicht Essigäther erhält.

Die früher gebräuchliche Bereitungsmethode, nämlich Essigsäure, Weingeist und Schwefelsäure mit einander zu destilliren, wird auf die Weise ausgeführt, daß man 6 Th. concentrirten Essig mit 3 Th. 65 bis 70 procentigem Weingeist und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt, das Gemische aus einer Retorte bis beinahe zur Hälfte in eine gut abgekühlte Vorlage destillirt und das Uebergegangene noch einmal über den Rückstand in der Retorte abzieht, worauf man das Destillat mit einer verdünnten Auflösung von kohlenfaurem Kali schüttelt, wodurch sich $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Aether abscheiden. — Nach Lhenard soll man 100 Th. Weingeist von 0,83 spec. Gewicht, 63 Th. concentrirte Essigsäure und 17 Th. concentrirte Schwefelsäure mit einander vermischen, von dem Gemische 125 Th. abdestilliren und das Destillat ohngefähr $\frac{1}{2}$ Stunde mit 10 bis 12 Th. Kalihydrat in Berührung setzen, wodurch sich zwei Schichten bilden, von denen die obere der Essigäther, die untere eine Lösung von reinem und essigsaurem Kali in wässrigem Weingeist ist.

Der Essigäther kann auch auf die Weise dargestellt werden, daß man trocknes schwefelsaures Aethyloryd-Kali oder ein anderes dieser Doppelsalze mit starker Essigsäure im Wasserbad der Destillation unterwirft und das Destillat nach dem beschriebenen Verfahren reinigt.

Erklärung. Bei der Vermischung und Erhitzung von Weingeist und Schwefelsäure bildet sich (s. unter Aether) saures schwefelsaures Aethyloryd, welches sich mit dem gegenwärtigen essigsauren Kali, Natron oder Bleioryd in saures schwefelsaures Kali oder Natron oder in schwefelsaures Bleioryd und in essigsaures Aethyloryd zerlegt; z. B. essigsaures Natron und saures schwefelsaures Aethyloryd auf einander wirkend, lassen den Proceß durch nachstehende Formel versinnlichen:



Der Zusatz von schwefelsaurem Natron, wie ihn der Codex medicam. hamb. vorschreibt, scheint deshalb verordnet zu sein, damit etwa überschüssige Schwefelsäure von diesem zu einem sauren Salz gebunden wird und nicht mehr so energigisch auf die übrigen Theile einwirken kann, verhindert aber auch das zu starke Zusammenwirken des schwefelsauren Bleiorydes und erleichtert die Reinigung der Retorte beim Einweichen ihres Inhaltes mit Wasser.

Eigenschaften. Der Essigäther stellt eine sehr bewegliche farblose Flüssigkeit dar, ist nach Gehlen bei $+ 18^\circ$ von 0,882, nach Lhenard

bei $+ 7^{\circ}$ von 0,866 spec. Gewicht, siedet nach Dumas bei $+ 74^{\circ}$, ist unverändert flüchtig, hat einen angenehmen, ätherisch-säuerlichen Geruch und einen angenehmen, kühlend gewürzhaften Geschmack, reagirt weder sauer noch basisch und verändert sich nicht, wenn er mit Wasser in Berührung steht; er läßt sich leicht entzünden und verbrennt flammend mit saurem Geruch und mit Hinterlassung eines essigsäurehaltigen Wassers. Der Essigäther löst sich bei $+ 17^{\circ}$ in $7\frac{1}{2}$ Theilen Wasser, viel leichter in wässrigem Weingeist und läßt sich mit stärkerem Weingeist und Aether in allen Verhältnissen vermischen. Eine Mischung aus Weingeist und Essigäther ist officinell (s. unten). Zu Schwefel, Phosphor, Säuren, verschiedenen Salzen, Oelen und Harzen verhält sich der Essigäther wie der gewöhnliche Aether; beim anhaltenden Schütteln mit Chlorcalcium wird eine gewisse Quantität davon aufgelöst und erstarrt damit zu einem weißen krystallinischen Brei, aus welchem durch Zusatz von Wasser der Aether wieder abgeschieden wird. Der Essigäther ist nach Dumas und Boullay der Formel $C_4 H_5 O + C_4 H_3 O_3$ entsprechend zusammengesetzt; seine wässrige oder geistige Lösung zerfällt bei der Erhitzung mit den ätzenden Alkalien in Weingeist und essigsaures Alkali; mit Schwefelsäure erhitzt zerfällt er in Essigsäure und Aether, mit Salzsäure bildet er leichten Salzäther und mit Salpetersäure Salpeteräther, unter Freiwerden von Essigsäure. Malaguti wies zuerst nach, daß ein Theil des Wasserstoffes in Essigäther durch Chlor vertreten werden könne; die neue Verbindung, gechlorter Essigäther benannt, ist nach der Formel $C_8 H_6 Cl_2 O_4$ zusammengesetzt; Leblanc wies später nach, daß der Wasserstoff noch weiter stufenweise durch das Chlor ersetzt werden könne und ölige Flüssigkeiten erhalten werden, die nach den Formeln $C_8 H_5 Cl_3 O_4$, $C_8 H_4 Cl_4 O_4$, $C_8 H_3 Cl_5 O_4$, $C_8 H_2 Cl_6 O_4$ und $C_8 H Cl_7 O_4$ zusammengesetzt seien und daß endlich bei sehr langer Einwirkung von Chlor aller Wasserstoff verdrängt und eine Verbindung von $C_8 Cl_8 O_4$ erhalten werde, die in der Einwirkung von concentrirter Kalilauge augenblicklich in Chlorcalcium und chloressigsaures Kali verwandelt wird und bei der Erwärmung auf 120° durch einströmendes Chlorgas im direkten Sonnenlicht in eine weiße, flüssige, krystallinische, nach der Formel $C_2 Cl_3$ zusammengesetzte Substanz verwandelt wird.

Prüfung. Der Essigäther muß die angeführten Eigenschaften und das spec. Gewicht besitzen, darf nicht sauer reagiren, sich nicht leichter als in 7 Theilen Wasser lösen und nicht durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden und muß sich vollständig verflüchtigen lassen.

Anwendung. Der Essigäther ist ein vorzügliches analeptisches Mittel, wirkt erquickend, belebend und flüchtig erregend, jedoch weniger durchdringend als der gewöhnliche Aether, und verursacht erst bei lange fortgesetztem Gebrauch auf die Digestionsorgane Nachtheile; man giebt ihn in Tropfen und Mixturen in typhösen, gastrisch-nervösen, fauligen Fiebern, bei sehr gereiztem Zustand der Verdauungsorgane, hysterischen Krämpfen, hysterischen Kopf- und Zahnschmerzen, Kardialgien, nervösen Ohnmachten und als Palliativmittel gegen Nervenzufälle der Schwangeren. Sonst wird er zur Bereitung einiger pharmaceutischer Präparate und künstlicher spirituöser Getränke, wie Coignac, Arak u. s. w. benützt.

Aether aceticus spirituosus.

Aether aceticus alcoholisatus, Spiritus acetico-aethereus, Spiritus Aceti dulcis, Acetum dulcificatum, Liqueur anodynus vegetabilis; Essigäther-

Weingeist; schmerzstillender, vegetabilischer Liquor. Pharm. boruss., hannov., saxon. et badens.

Allgemeines. Dieses Präparat wird nach den angegebenen Pharmacopöen durch Vermischung 3 Th. Essigäther und 12 Th. höchstrectificirtem Weingeist (nach der Pharm. boruss. eigentlich farblosem Spirit) dargestellt werden; nur die Pharm. hannov. verordnet, von dem Gemische nach Stägigem Stehen 15 Theile abzudestilliren. Nach van Mons soll man 8 Th. essigsaures Kali mit 18 Th. höchstrectificirtem Weingeist und $7\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure so weit destilliren, als noch spirituöse Theile auftreten. Eine durchsichtige, farblose, wie Essigäther riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche nach der Pharm. boruss. und badens. von 0,885—0,895, nach der Pharm. saxon. von 0,851 bis 0,861 und nach der Pharm. hannov. von 0,846 spec. Gewicht sein soll. Die Prüfung ist wie die des Essigäthers, nur daß sich der Essigätherweingeist mit Wasser vermischen läßt. Seine Wirkungsweise verhält sich dem Essigäther analog, etwa wie der Aetherweingeist zum reinen Aether.

Aether sub-aceticus, basisches essigsaures Aethyloryd $= 3 C_4 H_5 O + C_4 H_3 O_3$; als eine solche Verbindung betrachtet Berzelius den oben beschriebenen Acetal.

Aether benzoicus, Naphtha benzoica; benzoylsaures Aethyloryd, Benzoesäureäther.

Dieser von Scheele entdeckte Aether wird erhalten, wenn man ein Gemenge von 4 Theilen Weingeist von 0,83 spec. Gewicht, 2 Th. krystallisirter Benzoesäure und 1 Th. concentrirter Salzsäure der Destillation unterwirft, die Vorlage wechselt, sobald sich das Destillat mit Wasser trübt, das nun Uebergehende besonders aufammelt und durch Kochen mit Bleioryd und Wasser von übergegangener Benzoesäure und durch Stehenlassen über Chlorcalcium von Wasser befreit. Oder man vermischt gleiche Volumentheile Benzoylchlorid und wasserfreien Weingeist, und erhitzt das Gemische gelinde, wobei sich Salzsäure entwickelt und Benzoesäure bildet, der sich nachher bei Zusatz von Wasser abscheidet. Letzterer Prozeß wird verstanden durch die Formel $C_{14} H_5 Cl O_2 + (C_4 H_5 O + HO) = (C_4 H_5 O + C_{14} H_5 O_3) + HCl$. Der Benzoesäureäther stellt eine farblose, wenig bewegliche, öartige Flüssigkeit dar, ist bei 10° von 1,0539 spec. Gewicht, siedet nach Dumas und Boullay bei 2090 , ist unverändert flüchtig, hat einen schwachen, aromatisch-obstartigen Geruch und einen scharfen, stechend aromatischen Geschmack, löst sich nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Weingeist und Aether, nimmt Benzoesäure auf und geseht dann unter $+ 21^\circ$, wird durch längere Berührung mit Kalilauge zersezt und bildet nach Malaguti mit Chlor unter anderen Zersezungspodukten auch Benzoylchlorid. Seine Zusammensetzung $= C_4 H_5 O + C_{14} H_5 O_3$ ist durch die gleichstimmenden Analysen von Dumas und Boullay, Wöhler und Liebig festgestellt worden.

Aether chinicus; chinasaures Aethyloryd, Chinasaureäther, ist von Henry und Plisson dargestellt worden; man weiß nur so viel, daß es von fester Beschaffenheit ist.

Aether citricus, Naphtha citrica, citronensaures Aethyloryd, Citronensäureäther.

Dieser Aether wurde von Thenard entdeckt und ist später von Malaguti genauer untersucht worden. Nach letzterem wird er auf die Weise dargestellt, daß man ein Gemische von 90 Th. krystallisirter Citronensäure, 110 Th. Weingeist von 0,814 spec. Gewicht und 50 Th. Schwefelsäurehydrat in einer Retorte mit Vorlage so weit erhitzt, bis gewöhnlicher Aether übergeht,

worauf man die Erhitzung unterbricht und den Rückstand in der Retorte mit Wasser vermischt, wodurch sich der Citronensäureäther als eine öartige Flüssigkeit abscheidet; er wird durch Waschen mit Wasser von freier Säure und durch Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit Blutkohle von färbenden Materien befreit. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung hinterbleibt der reine Aether; er bildet eine schwach gelbliche, öartige Flüssigkeit, ist von 1,142 spec. Gewicht, hat einen schwachen, dem Olivenöl ähnlichen Geruch und unangenehmen bitteren Geschmack, färbt sich bei 270° und kommt bei 283° ins Sieden, wobei ein großer Theil zerfällt wird, neben unzerfetztem Citronensäureäther ein brauner öartiger Körper (Pyrocitronensäure), Weingeist und brennbare Gasarten übergehen und Kohle im Rückstand bleibt. Er löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether; die wässrige Lösung zerfällt allmählig, besonders unter Mitwirkung von Wärme, in Weingeist und Citronensäure; von kalter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird er aufgelöst und durch Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden; beim Erwärmen mit diesen Säuren tritt Zersetzung ein. Alkalisches zerlegen ihn in citronensaure Alkalien und Weingeist; durch Chlor und Brom erleidet er keine merkliche Veränderung und mit Jod scheint er eine chemische Verbindung zu bilden. Malaguti fand ihn nach der Formel $C_4 H_5 O + C_4 H_2 O_4$, Dumas aber nach der Formel $3 C_4 H_5 O + C_{12} H_5 O_{11}$ zusammengesetzt, welche letztere mit der Ansicht über die mehrbasische Natur der Citronensäure übereinstimmt.

Aether pyrocitricus, Brenzcitronensaures Aethyloryd, Brenzcitronensäureäther.

Dieser ist von Malaguti auf die Weise dargestellt worden, daß man 1 Th. Brenzcitronensäure in 4 Th. Weingeist löst, die Lösung im Wasserbad der Siedhize des Weingeistes ansetzt und trocknes salzsaures Gas hindurchleitet; wenn die Hälfte Weingeist überdestillirt ist, wird der Rückstand mit Wasser vermischt und der sich abscheidende Aether mit Wasser gewaschen. Er bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, ist bei 18,5° von 1,04 spec. Gewicht, hat einen aromatischen, dem Kalmus ähnlichen Geruch und einen durchdringend bitteren Geschmack, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzündlich, brennt in Dampfform mit weißer Flamme, ist nicht flüchtig, kommt bei + 225° ins Aufwallen und wird unter freiwilliger Erhöhung der Temperatur zerfällt. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, verhält sich gegen Alkalien wie die übrigen zusammengesetzten Aetherarten und wird von concentrirter Schwefelsäure unter Abzug von Kohle zerfällt. Seine Zusammensetzung wird nach Malaguti durch die Formel $C_4 H_5 O + C_5 H_2 O_3$ ausgedrückt.

Aether malicus, Naphtha malica, äpfelsaures Aethyloryd, Äpfelsäureäther.

Dieser Aether wurde von Thenard entdeckt und wie der Citronensäureäther dargestellt; er bildet eine gelbe öartige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser und in seinen Eigenschaften dem Citronensäureäther gleicht. Wird ein Gemische von saurem äpfelsaurem Ammoniak, Weingeist und Schwefelsäure bis zum Schwarzwerden des Rückstandes destillirt, so erhält man nach einer Angabe in Liebig's organischer Chemie ein höchst angenehm riechendes Destillat, aus welchem durch Wasser fumarisaures Aethyloryd in Gestalt einer ätherartig-öiligen Flüssigkeit abgeschieden wird; man erhält diesen letzteren Aether auch, wenn man eine Auflösung von Äpfelsäure in starkem Weingeist mit Salzsäuregas sättigt und dann bis zur Trockne abdestillirt, wobei zuerst ein salzsäurehaltiger Weingeist und dann eine schwere,

öartige, saure Flüssigkeit übergeht, die bei der Vermischung mit Wasser fumarisches Aethyloryd abscheidet. Dieses erhält man auch nach Hagen durch Sättigen einer weingeistigen Lösung von Fumarsäurehydrat mit Salzsäuregas und Destillation zur Trockne, wobei zuerst Weingeist und Salzsäure, dann der Fumaräther als eine öartige, schwach aromatisch riechende, im Wasser unter sinkende Flüssigkeit übergeht.

Aether oxalicus, Naphtha oxalica, oralsäures oder klee-säures Aethyloryd, Dralsäure-Aether oder Naphtha, Klee-säure-Aether oder Naphtha.

Der Draläther wurde schon von Bergman bei der Destillation von Dralsäure mit Weingeist beobachtet, ist aber eigentlich erst von Thenard entdeckt worden, welcher ihn durch Erhitzung von 15 Th. Dralsäure mit 18 Th. Weingeist und 5 Th. Schwefelsäurehydrat darstellte; sobald etwas Aether übergeht, wird die Erhitzung unterbrochen und der erkaltete Rückstand in der Retorte mit Wasser vermischt und der abgeschiedene Draläther erst mit schwacher Kalilauge und dann mit kaltem Wasser gewaschen. Dumas und Boullay, welche die Zusammensetzung des Draläthers erforschten, stellten ihn durch Destillation von 1 Th. saurem oralsäurem Kali (sog. Sauerkleesalz) mit 1 Th. Weingeist und 2 Th. Schwefelsäurehydrat und wiederholte Rectification des Destillates über den Rückstand dar. Bauhof destillirte so oft 8 Theile wasserfreien Weingeist über 1 Theil Dralsäure ab, bis diese nicht mehr krystallisirte, und erhitzte dann die öartige Flüssigkeit weiter, wo Draläther übergeht. Nach Ettling übergießt man 4 Th. saures oder neutrales oralsäures Kali mit einem Gemische von 5 Th. Schwefelsäurehydrat und 4 Th. 90procentigem Weingeist, destillirt bei raschem Feuer, wechselt die Vorlage, sobald das Uebergehende von Wasser getrübt, erhitzt nun weiter ohne Abkühlung der Vorlage, vermischt das Destillat möglichst schnell mit seinem vierfachen Volumen Wasser, schüttelt den sich abscheidenden Aether so oft mit frischem Wasser, bis dieses nicht mehr sauer wird, rectificirt den Aether in einer kleinen, bis zu $\frac{9}{10}$ davon angefüllt werdenden Retorte, wechselt die Vorlage, sobald das Destillat klar und farblos ist und der Inhalt der Retorte nicht mehr stoßweise, sondern ruhig siedet, und sammelt nun das Uebergehende für sich auf. Es ist reiner Draläther, welcher eine farblose, wasserhelle, öartige Flüssigkeit von 0,093 bei $+7,5^{\circ}$ darstellt, bei 184° siedet, einen eigenthümlichen aromatischen, zugleich knoblauch- und phosphorartigen Geruch besitzt, sich nur wenig in Wasser löst und von diesem, wenn er ganz rein, nur nach längerem Stehen bei einem geringen Säure- oder Weingeistgehalt, so wie auch von Alkalien und alkalischen Erden sehr schnell in Weingeist und Dralsäure zerlegt wird, mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar und nach Dumas und Boullay der Formel $C_4H_5O + C_2O_3$ entsprechend zusammengesetzt ist. — Wird wässriges Ammoniak mit Draläther vermischt, so bildet sich ein Niederschlag, der zuerst von Bauhof beobachtet, von Liebig aber seiner Natur nach erkannt wurde, nämlich $Dramid = C_2O_2 + H_2N$, und Weingeist; wird hingegen wasserfreier, mit trockenem Ammoniakgas gesättigter Weingeist mit Draläther vermischt, so bildet sich neben Dramid eine andere Verbindung, die von Liebig als oralsäures Aethyloryd-Ammoniumoryd minus 2 Aequiv. Wasser betrachtet, von Dumas aber, der sie Dramethan, und von Mitscherlich, der sie Aetheroramid nannte, als eine Verbindung von 1 Aequiv. $Dramid = C_2O_2 + H_2N$, 1 Aequiv. Aether $= C_4H_5O$ und 1 Aequiv. Dralsäure $= C_2O_3$ erkannt und von Berzelius deshalb oralsäures Aethyloryd-Dramid benannt wurde. Dieses bildet farblose, fettglänzende, durchsichtige Blättchen oder Prismen,

schmilzt nahe bei 100° , destillirt bei 220° unverändert in strahligen Blättern über, ist neutral, leicht löslich in Wasser und Weingeist und ist in der wässerigen Lösung ohne Wirkung auf Kalk- und Bleisalze; die wässerige Lösung zerfällt beim Sieben in Weingeist und saures oxalsaures Ammoniak; durch wässeriges Ammoniak wird es schnell in Oxamid und Weingeist verwandelt.

Aether succinicus, Naphtha succinica; bernsteinsaures Aethyloryd, Bernsteinäther.

Der Bernsteinäther ist von Felix d'Arcet entdeckt worden; er wird erhalten, wenn man 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Weingeist und 5 Th. concentrirte Salzsäure destillirt und das Destillat mehrere Male über den Rückstand abzieht, bis zuletzt in der Retorte eine öartige, stark braun gefärbte Flüssigkeit bleibt, die nun mit Bleioryd versetzt weiter abdestillirt wird. Oder man löst Bernsteinsäurehydrat in Weingeist und sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoffgas, wo sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und bei Zusatz von Wasser der Aether abscheidet, der auch mit Wasser gewaschen, durch Kochen mit Bleioryd und Wasser von Bernsteinsäure befreit und durch Stehenlassen über Chlorcalcium entwässert wird. Er bildet eine öartige, aber bewegliche, farblose Flüssigkeit, ist von 0,36 spec. Gewicht, siedet bei $+ 214^{\circ}$, hat einen schwach aromatischen Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack, wird wie die übrigen Aetherarten durch die Alkalien, aber auch auf eine eigenthümliche Weise von Chlor und von Ammoniak zersetzt und ist nach der Formel $C_4H_5O_4 + C_4H_2O_3$ zusammengesetzt. — Nach Malaguti wird durch Chlor 1 Aequiv. Wasserstoff verdrängt und ein der Formel $C_8H_6ClO_4$ entsprechendes zusammengesetztes Körper gebildet, welcher nach Cahours durch weitere Einwirkung von Chlor am Sonnenlicht in eine krystallinische nach der Formel $C_{16}HCl_3O_8$ zusammengesetzte Substanz verwandelt wird. — Die durch Einwirkung von Ammoniak entstehende Substanz, Succinamid benannt, ist von Fehling untersucht worden; es ist krystallisirbar, leicht in heißem, wenig in kaltem, gar nicht in Weingeist und Aether löslich, schmilzt bei rascher Erwärmung auf 360° und ist nach der Formel $C_8H_8N_2O_4$ zusammengesetzt.

Aether tartaricus, Naphtha tartarica; weinsteinsaures Aethyloryd, Weinsäureäther.

Thénard wollte diesen Aether dargestellt haben; aber spätere Versuche haben dargethan, daß dieser Aether ein Gemische von schwefelsaurem und weinsteinsaurem Aethyloryd-Kali war; die neutrale Verbindung zwischen Aethyloryd und Weinsäure ist bis jetzt noch nicht ohne Vereinigung mit Weinsäure oder irgend einem weinsteinsäuren Salz dargestellt worden.

Aether pyrotartaricus; brenzweinsteinsaures Aethyloryd, Brenzweinsäureäther.

Dieser Aether ist von Bruner entdeckt und von Malaguti genauer untersucht worden; man erhält ihn dadurch, daß man in eine Auflösung von 1 Th. Pyroweinsäure in 2 Th. Weingeist getrocknetes salzsaures Gas so lange einleitet, bis die Flüssigkeit beim Vermischen mit Wasser eine reichliche Menge des gebildeten Aethers fallen läßt, der durch Waschen mit Wasser und Digestion von Bleioryd von der Säure befreit wird. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,016 spec. Gewicht bei $+ 15^{\circ}$, hat einen Kalms-ähnlichen Geruch und einen scharf bitteren Geschmack, löst sich nur wenig in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether, siedet bei $+ 218^{\circ}$ und wird dabei unter freiwilliger Temperaturerhöhung zerlegt, läßt sich nicht entzünden, wird durch gasförmiges Chlor oder Ammoniak nicht zerlegt, löst sich in

falter Schwefelsäure und Salzsäure ohne Zersetzung, verwandelt sich bei Berührung mit Alkalien oder bei lang andauernder Einwirkung von Wasser in Weingeist und Pyroweinsteinssäure und ist nach Malaguti der Formel $C_4H_5O + C_3H_3O_3$ entsprechend zusammengesetzt.

Aether stearicus, stearinsaures oder talgsaures Aethyloryd, Stearinsäure- oder Talgsäureäther.

Dieser von Lassaigue entdeckte Aether wird leicht auf die Weise erhalten, daß man 10 Th. Stearinsäure mit 4 Th. 90procentigem Weingeist und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure 20 bis 25 Minuten lang kocht, wobei er sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet und durch Waschen mit warmem Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, gereinigt wird. Er bildet eine weiße, feste, dem gebleichten Wachs ähnliche Masse oder, aus Weingeist krystallisirt, feine seidenglänzende Nadeln, hat einen schwachen ätherartigen Geruch und ist geschmacklos, schmilzt bei $+ 27^\circ$ und kocht bei $+ 165^\circ$, wobei er nur mit Rücklassung von etwas Kohle unverändert überdestillirt, löst sich nicht im Wasser und wird selbst beim Kochen damit nicht verändert; von heißem Weingeist wird er in größerer Menge als von kaltem und von Aether sehr leicht gelöst. Er wird beim Kochen mit wässerigen Alkalien zersetzt und ist nach Lassaigue der Formel $2C_2H_5O + C_{70}H_{67}O_5$, nach Redtenbacher aber, und mit der neuerdings gefundenen Zusammensetzung der Stearinsäure übereinstimmend, der Formel $C_4H_5O + C_{68}H_{66}O_5 + HO$ entsprechend zusammengesetzt.

Ein saures stearinsaures oder talgsaures Aethyloryd, Aethertalgsäure oder Weintalgsäure, Acidum aethero-stearicum s. vino-stearicum, bildet sich nach Redtenbacher, wenn eine Auflösung des Talgsäureäthers in Weingeist mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, wobei sich die saure Verbindung abscheidet.

Aether margaricus, margarinsaures Aethyloryd, Margarinsäureäther.

Dieser von Laurent entdeckte Aether wird durch Sättigen einer weingeistigen Margarinsäurelösung mit Chlorwasserstoffgas und Waschen der sich abscheidenden Aethylorydverbindung mit kochendem Wasser erhalten; er ist fest, krystallisirt in langen, perlmutterglänzenden, vierseitigen Nadeln, schmilzt bei $+ 22^\circ$ und wird nach Berzelius' Angabe durch Destillation und wässrige alkalische Lösungen nicht zersetzt, während Liebig anführt, daß er in diesen Fällen und selbst durch kohlen saure Alkalien zersetzt wird. Nach Redtenbacher ist er der Formel $2C_4H_5O + C_{66}H_{66}O_6$ entsprechend zusammengesetzt.

Aether oleacus, elainsaures Aethyloryd, Elainsäureäther, Oelsäureäther.

Dieser Aether wird nach Laurent auf die Weise erhalten, daß man 2 Th. Elainsäure, 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 4 Th. Weingeist mehrere Stunden lang einer dem Sieden nahen Temperatur aussetzt und den Rückstand in der Retorte durch siedendes Wasser von freier Schwefelsäure, durch Behandlung mit schwacher Kalilauge von freier Elainsäure und durch Stehenlassen über Chlorcalcium vom Wasser befreit. Er bildet eine farblose, öltartige Flüssigkeit, ist bei 18° von 0,871 spec. Gewicht, ist ohne Geruch, siedet und destillirt in hoher Temperatur unzersezt über, wird nicht durch wässrige Alkalien, wohl aber durch eine weingeistige Kalilösung zersetzt und durch Behandlung mit salpetersaurem Quecksilberorydul in elaidinsaures Aethyloryd verwandelt und kann als ein nicht erstarrendes Del zum Schmieren von Uhrwerken benutzt werden.

Aether sebacious, fettsaures Aethyloryd, Fettsäureäther.

Ist von Redtenbacher durch Einleiten von Salzsäuregas in eine weingeistige Lösung von Fettsäurehydrat dargestellt worden, wobei sich der Fettsäureäther abscheidet, der, auf gewöhnliche Weise gereinigt, eine ölarartige, farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit darstellt, leichter als Wasser ist, bei -90 fest und krystallinisch wird, über 100° siedet und ohne Zersetzung flüchtig ist, einen sehr angenehmen Melonengeruch besitzt und nach Redtenbacher der Formel $C_4H_5O + C_{10}H_{15}O_2$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Aether elaidicus, elaidinsaures Aethyloryd, Elaidinsäureäther.

Wurde zuerst von Laurent durch Erwärmen einer Mischung von Elaidinsäure, Schwefelsäure und Weingeist als eine ölähnliche, gelbe Flüssigkeit von 0,868 spec. Gewicht erhalten, welche bei $+370^{\circ}$ siedet und unverändert überdestillirt, durch wässrige Alkalien nicht zersezbar ist und sich in concentrirter Schwefelsäure löst. Nach Mayer erhält man diesen Aether am besten nach der beim Fettsäureäther angegebenen Methode; er ist schwer löslich in Weingeist und kann daher dadurch von beigemischter freier Elaidinsäure befreit werden; nach Meyer wird er durch wässrige Alkalien und Destillation zersez. Dieser Aether bildet sich auch nach Laurent, welcher ihn der Formel $C_4H_5O + C_{35}H_{33}O_2$ entsprechend zusammengesetzt fand, bei der Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf elaidinsaures Aethyloryd.

Aether cocinicus, cocinsaures Aethyloryd, Cocinsäureäther.

Wird nach Bromeis auf die Weise dargestellt, daß man eine weingeistige Lösung von Cocinsäure mit Salzsäuregas sättigt und den sich abscheidenden Aether erst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron schützt, dann mit Wasser wäscht und endlich über Chlorcalcium destillirt oder längere Zeit stehen läßt; er ist farblos, dünnflüssig und von angenehmem Geruch nach Nepseln; nach der von Bromeis angestellten Untersuchung läßt sich mit einer kleinen Correction der Resultate für die Zusammensetzung dieses Aethers die Formel $C_4H_5O + C_{27}H_{26}O_2$ aufstellen.

Aether butyricus, buttersaures Aethyloryd, Buttersäureäther.

Dieser Aether wurde zuerst von Simon durch Destillation von Buttersäurehydrat mit Weingeist und Schwefelsäure, wahrscheinlich aber nicht im reinen Zustand dargestellt. Nach Lerch erhält man ihn rein beim Kochen von buttersaurem Baryt mit Weingeist und Schwefelsäure und nach Pelouze und Gellé wird die Buttersäure schon durch mit Wasser verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart von Weingeist leicht in Aether verwandelt. Der Butteräther bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, siedet bei $+110^{\circ}$, hat einen eigenthümlichen ätherartigen, nach Simon altem Käse ähnlichen, nach Pelouze aber ananasartigen Geruch, ist leicht entzündlich, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Holzgeist, wird von Alkalien selbst in der Siedhitze nur wenig zersez und ist nach Lerch der Formel $C_4H_5O + C_8H_7O_2$ entsprechend zusammengesetzt. Der Butteräther dient jetzt häufig zur Nachkünstelung des Rums, zu welchem Zweck man ihn nach Wöhler auf die Weise bereitet, daß man Butter mit concentrirter Kalilauge verseift, die gebildete Seife in möglichst wenig starkem Weingeist auflöst, die Lösung mit einem Gemische von Schwefelsäure und Weingeist bis zur starken sauren Reaction vermischt und dann so lange in einer Retorte erhitzt, als das Destillat noch obstartig riecht, welches als Auflösung von Buttersäureäther in Weingeist für die Rumfabrikation brauchbar ist.

**Aether capronicus, capronsäures Aethyloryd, Capron-
säureäther.**

Ist von Berch wie der Buttersäureäther dargestellt worden, schmeckt stärker aber weniger fein als dieser, kocht bei $+ 120^{\circ}$ und ist nach der Formel $C_6H_{10}O + C_{12}H_{22}O_2$ zusammengesetzt.

**Aether myristinicus, Myristinsäure-Aether, myristin-
säures Aethyloryd.**

Dieser Aether wurde von Blayfair dargestellt; er stellt eine durchsichtige, farblose, öartige Flüssigkeit dar, ist von 0,864 spec. Gewicht, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, und ist der Formel $C_4H_8O + 2C_{28}H_{27}O_3 + HO$ entsprechend zusammengesetzt.

**Aether oenanthicus, önanthsäures Aethyloryd, Denanth-
säureäther.**

Dieser Aether wurde von Liebig und Pelouze im Wein entdeckt und kann auf die Weise erhalten werden, daß man Weinhefe mit ihrem halben Volumen Wasser vermischt der Destillation unterwirft und den dabei erhaltenen Weingeist von 0,96 spec. Gewicht nochmals rectificirt, wo gegen das Ende der Destillation, wenn das Untergehende ein spec. Gewicht von 0,96 hat, das Destillat durch den mit übergehenden Aether trübe wird; von diesem Zeitpunkt an wird das Destillat, welches freie Denanthsäure und Kupferoryd aufgelöst enthält, für sich aufgesammelt, mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron bis zum Sieden erhitzt und der sich hierbei auf die Oberfläche der Flüssigkeit begebende Aether rectificirt, wodurch man ihn farblos und in den letzten Antheilen wasserfrei erhält. Man kann ihn auch durch Destillation von saurem schwefelsaurem Aethyloryd mit Denanthsäurehydrat darstellen. Der Denanthsäureäther bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, hat ein spec. Gewicht von 0,862 im flüssigen und von 10,4769 im gasförmigen Zustand, siedet bei $+ 225$ bis 230° , ist aber schon mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig, hat einen scharfen, unangenehmen Geschmack und einen starken, in der Nähe betäubenden Geruch nach Wein, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Aether und Weingeist, selbst in sehr verdünntem, wird durch ätzende Alkalien leicht, aber nicht durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien zerlegt und ist nach Liebig und Pelouze, so wie auch nach Mulder der Formel $C_6H_{10}O + C_{14}H_{13}O_2$ entsprechend zusammengesetzt. Dieser Aether bedingt den Geruch aller Weine, der sich sogleich in leeren Flaschen oder Fässern zu erkennen giebt, die früher mit Wein angefüllt waren; die sog. Weinblume hat einen von diesem Aether abweichenden Geruch und darf nicht damit verwechselt werden.

**Aether veratricus, veratrumsäures Aethyloryd, Vera-
trumsäureäther.**

Dieser Aether wird auf die Weise dargestellt, daß man eine nicht zu concentrirte Auflösung von Veratrumsäure (s. Anmerkung) in Weingeist mit Salzsäuregas sättigt, dann die Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen salzsauren Gases und des Chlornasserstoffäthers erwärmt, und hierauf mit Wasser verdünnt, wobei sich der gebildete Aether als eine dicke, öartige, nach und nach krystallinisch erstarrende Flüssigkeit abscheidet, die durch Waschen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und Wasser gereinigt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wird. Der Veratrumsäureäther bildet eine strahlig krystallinische, leicht zerreibliche Masse, ist von 1,41 spec. Gewicht, schmilzt bei 42° , ist unter theilweiser Zerlegung flüchtig, verbrennt mit gelber, leuchtender Flamme, ist fast geruchlos, hat einen bitterlichen, schwach aromatischen Geschmack, löst sich kaum im Wasser, leicht in

Weingeist, wird durch Aetzkali, aber nicht durch Ammoniak zersezt und ist nach Will der Formel $C_4H_5O + C_{18}H_9O_7$ entsprechend zusammengesetzt.

Anmerkung. Die Veratrumsäure selbst ist von Merck als ein Bestandtheil des Sababillsamens entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß er den Samen mit Wasser und Schwefelsäure von allen löslichen Stoffen befreite, den weingeistigen Auszug mit Kalihydrat versetzte, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Destillation vom Weingeist befreite und den concentrirten wässerigen Rückstand mit überschüssiger Salzsäure zersezte; die sich hierbei abscheidende Veratrumsäure wurde mit kaltem Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und diese Lösung mit kalfreier, thierischer Kohle behandelt. Beim Verdunsten des Filtrates hinterbleibt die reine Veratrumsäure; sie krystallisirt in kurzen, feinen, farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen, verliert bei 100° Krystallwasser und wird milchweiß, schmilzt in höherer Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt ohne Rückstand, hat einen schwach sauren Geschmack, ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser und noch leichter in heißem Weingeist löslich, wird von Schwefelsäurehydrat und rauchender Salpetersäure nicht zerstückt, durch eine Mischung beider aber gelb gefärbt und ist bei 100° getrocknet nach Schröder der Formel $C_{18}H_9O_7 + HO$ entsprechend zusammengesetzt. Sie bildet mit den Alkalien in Wasser und Weingeist lösliche Salze, welche auf die Salze von Silber und Blei fallend wirken; die Niederschläge sind in Weingeist löslich und die Silberoxydverbindung wird auch etwas von Wasser gelöst.

Aether valerianicus, baldriansaures Aethyloryd=Dryd, Baldriansäureäther.

Dieser Aether wird erhalten, wenn man eine weingeistige Lösung der Baldriansäure oder eines baldriansauren Salzes mit Schwefelsäure der Destillation unterwirft und das Destillat mit Wasser vermischt, wo er sich abscheidet und auf gewöhnliche Weise gereinigt wird. Er bildet eine farblose ölartige Flüssigkeit, ist im flüssigen Zustand von 0,894, im gasförmigen Zustand von 4,534 spec. Gewicht, hat einen durchdringenden Obst- und Baldriangeruch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen, und ist nach Otto und Grote der Formel $C_8H_5O + C_{10}H_9O_3$ entsprechend zusammengesetzt.

Aether formicicus, Naphtha formicica, ameisenfaures oder formylsaures Aethyloryd, Formylsäureäther, Ameisensäureäther, Ameisensäurenaphtha.

Der Ameisenäther wurde bereits im Jahre 1777 von Johann Afzelius entdeckt und nachher von Bucholz und Gehlen näher beschrieben; Letztere stellten ihn durch Destillation eines Gemisches von concentrirter Ameisensäure und Weingeist dar. Leichter und in größerer Menge gewinnt man ihn aber nach J. W. Döbereiner, wenn man in einer vollkommen trocknen, mit dicht angelegtem Kühlapparat versehenen Retorte 7 Th. staubig trocknes ameisenfaures Natron mit einer Mischung von 10 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. 90prozentigem Weingeist oder 15 Th. ameisenfaures Bleioxyd mit einer Mischung aus 6 Th. Schwefelsäurehydrat und 7 Th. Weingeist übergießt; hierbei erhitzt sich das Gemische so heftig, daß ohne äußere Erwärmung schon ein großer Theil des gebildeten Ameisenäthers überdestillirt; ist die erste Einwirkung vorbei, so unterstützt man die Destillation durch Erwärmung der Retorte und sezt jene bis zum Trockenwerden ihres

Inhaltes fort. Das Destillat wird mit seinem gleichen Volumen Kalkmilch vermischt und geschüttelt und der sich abscheidende Aether in einem verschlossenen Glas so oft mit grob zerstückeltem Chlorcalcium in Berührung gesetzt, als dieses noch feucht wird, worauf man ihn über frischem Chlorcalcium rectificirt. — Der Ameisenäther ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,912 specifischem Gewicht, siedet bei $53,4^{\circ}$, brennt mit blauer, an der Spitze und den Rändern hellgelber Flamme, hat einen starken und angenehmen Geruch nach Pfirsichkernen und einen gleichen, hintennach stark ameisenartigen Geschmack (nach Liebig einen durchdringend gewürzhaften Geruch nach Arrak und stark gewürzhaften Geschmack), löst sich in 9 Theilen Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether, zerfällt bei längerer Berührung mit Wasser in Ameisensäure und Weingeist, erleidet durch trocknes Ammoniakgas keine Veränderung, wird aber durch wässeriges Ammoniak zerlegt und ist nach der Formel $C_4H_5O + C_2HO_3$ zusammengesetzt. Er ist ein Bestandtheil des Ameisenspiritus, und J. W. Döbereiner schlägt seine Lösung in Weingeist, welche an der Luft keine Veränderung erleidet, unter dem Namen Ameisenätherweingeist, Aether formicicus spirituosus oder Spiritus formicico-aethereus, als Heilmittel vor.

Aether lacticus, milchsaures Aethyloryd, Milchsäureäther.

Dieser Aether ist von Lepage auf die Weise dargestellt worden, daß er 2 Th. trocknen milchsauren Kalk mit $2\frac{1}{2}$ Th. Weingeist und $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure der Destillation unterwarf, bis der Retorteninhalte sich zu bräunen anfing, das Destillat 24 Stunden lang über Chlornatrium stehen ließ und dann rectificirt. Der Milchsäureäther bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 0,866 spec. Gewicht bei $9^{\circ}C.$, ist an der Luft unveränderlich, siedet bei 77° , ist neutral, hat einen Rumgeruch, ist in allen Verhältnissen mit Wasser (?), Weingeist und Aether mischbar und wird durch Alkalien und Kalkhydrat in milchsaure Salze und Weingeist zerlegt. Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich analog der der übrigen zusammengesetzten Aetherarten und durch die Formel $C_4H_5O + C_6H_5O_5$ auszudrücken.

Aether salicylicus, salicylsaures Aethyloryd, Salicylsäureäther.

Ist von Cahours entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß er $1\frac{1}{2}$ Th. krystallisirte Salicylsäure mit 2 Th. wasserfreiem Weingeist und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirte, wobei zuerst nur Weingeist, zuletzt aber mit diesem eine große Menge des neuen Aethers austritt. Durch Waschen mit ammoniakhaltigem und dann mit reinem Wasser, Entwässern mit Chlorcalcium und zweimalige Rectification gereinigt, bildet der Salicylsäureäther eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, siedet bei $+ 225^{\circ}$ und hat einen angenehmen Geruch wie das Gaultheriaöl, aber minder stark; er giebt mit Kali, Natron und Baryt krystallisirbare Verbindungen, aus welchen er durch Säuren unzerlegt wieder abgeschieden wird, zerfällt beim längeren Kochen mit Ammoniak in Weingeist und Salicylamid, erhitzt sich stark mit Aetzbaryt und giebt damit bei trockner Destillation ein Produkt, in welchem Aetzkalilauge ein aromatisches Del ungelöst läßt, wird von rauchender Salpetersäure gelöst und in indigsauren Aether (s. Nachstehendes), zuletzt in Kohlenstoffsaure verwandelt, bildet mit Chlor und Brom unter Substitution des Wasserstoffs krystallisirbare Verbindungen und ist nach der Formel $C_7H_5O + C_{14}H_5O_5$ zusammengesetzt.

Der gebromte Salicylsäureäther wird nach Cahours erhalten, wenn man Brom längere Zeit auf den Aether wirken läßt; anfangs bildet

sich eine in feinen Nadeln krystallisirende, in Weingeist leicht lösliche Verbindung, dann unter Bromwasserstoffentwicklung der gebromte Aether, welcher aus der heiß bereiteten Lösung in Weingeist beim Erkalten in großen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt; er ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten in Würfeln, ist bei vorsichtiger Erhitzung fast ohne Zersetzung flüchtig, wird von Kalilauge ohne Zersetzung gelöst, bildet mit Ammoniak ein bromhaltiges Amid und ist nach der Formel $C_{18}H_8Br_2O_6$ zusammengesetzt, also Salicylsäureäther = $C_{18}H_{10}O_6$, in welchem 2 Aequiv. Wasserstoff durch eine gleiche Zahl Bromäquivalente vertreten sind.

Aether anilicus, indigsaures Aethyloryd, Indigsäureäther.

Dieser von Cahours entdeckte Aether bildet sich beim Auflösen des Salicylsäureäthers in rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser aus der Flüssigkeit flüchtig abgeschieden, augenblicklich aber fest, so wie man einige Tropfen Ammoniak zusetzt. Beim Kochen mit Wasser schmilzt er und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; nach mehrmaligem Kochen mit Wasser krystallisirt er aus Weingeist in gelblichen Nadeln; er bildet mit Kali und Natron krystallisirbare Verbindungen, die sich beim Kochen in Weingeist und indigsaure Salze zerlegen, wird durch längere Einwirkung von Ammoniak in Weingeist und Nilamid verwandelt und ist nach der Formel $C_4H_5O + C_{14}H_9NO_9$ zusammengesetzt; durch längere Einwirkung von Salpetersäure geht er in Kohlenstickstoffsäure über.

Aether camphoricus, camphorsaures Aethyloryd, Camphorsäureäther.

Dieser Aether wurde von Malaguti entdeckt und untersucht; er bildet sich bei der Destillation des sauren camphorsauren Aethylorydes; wird das Destillat in heißem Weingeist gelöst, so setzt sich wasserfreie Camphorsäure in Krystalle ab und beim Verdampfen der Mutterlauge, bis sie beim Erkalten keine Krystalle mehr abscheiden, und Vermischen mit Wasser scheidet sich der Camphorsäureäther als ein schwerer ölartiger Körper ab, der durch Kochen mit schwacher Kalilauge, Waschen mit Wasser, Stehenlassen über Chlorcalcium und Rectification gereinigt wird; er ist flüchtig, ölartig, von etwas dunkler Farbe, von 1,029 spec. Gewicht bei $16^\circ C.$, siedet bei $+ 285$ bis 287° , wobei ein kleiner Theil zersetzt wird, ist schwer entzündlich, verbrennt mit ruhender Flamme, hat einen eigenthümlichen, in Dampfgestalt unerträglich edelhaften Geruch und einen höchst unangenehmen bitteren Geschmack, ist neutral, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, nimmt Brom, Jod und Ammoniakgas in großer Menge auf, ohne daß diese eine zersetzende Wirkung auszuüben scheinen und ist nach der Formel $C_8H_8O + C_{10}H_7O_3$ zusammengesetzt. Wird er mit Chlor behandelt, so verwandelt er sich in gechlorten Camphorsäureäther oder Chlorcamphorsäureäther, welcher nach Malaguti der Formel $C_{14}H_{10}Cl_2O_4$ entsprechend zusammengesetzt, also Camphorsäureäther = $C_{14}H_{12}O_4$ ist, in welchen 2 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind.

Aether mucicus und Aether pyromucicus (s. Schleimsaures Aethyloryd S. 890 d. Vds.), Aether subericus (s. forttsaures Aethyloryd S. 903).

Aether anisicus, anisfaures Aethyloryd, Anisäureäther.

Dieser Aether wird nach Cahours erhalten, wenn eine Mischung aus Anisäure und Weingeist mit trockenem salzsaurem Gas gesättigt und dann destillirt wird, wo zuerst Aethylchlorür, dann Weingeist und zuletzt der Aether als ein schweres Del übergeht, welches durch Waschen mit

Kohlensaurem Natron und Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt wird. Der Anisäther ist farblos, schwerer als Wasser, in verschlossenen Gefäßen beständig, wird an der Luft bald sauer, ist flüchtig, von anisartigem Geruch und aromatischem und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether und nach der Formel $C_8H_5O + C_{16}H_7O_5$ zusammengesetzt. Er wird durch länger dauernde Einwirkung von Ammoniak in einen krystallinischen Körper (Anisamid?) verwandelt. Beim Eintropfen von Brom in den wasserfreien Aether bildet sich unter Erhitzung und Entwicklung von Bromwasserstoffsäure eine feste Verbindung, bromanisäures Aethyloryd = $C_8H_5O + C_{16}H_6BrO_5$, welches in weißen Nadeln krystallisirt, in einer ziemlich niedrigen Temperatur schmelzbar und dann flüchtig ist und sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst.

Aether nitroanisicus, nitroanisäures Aethyloryd, Nitroanisäureäther.

Dieser Aether scheidet sich nach Cahours beim Einleiten von salzsaurem Gas in eine weingeistige Lösung der Nitroanisäure in Flocken ab und stellt nach der Reinigung schöne, große, glänzende Tafeln dar, schmilzt bei 98 bis 100°, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heißem Weingeist, ohne Zersetzung in Schwefelsäure und ist nach der Formel $C_8H_5O + C_{16}H_6NO_9$ zusammengesetzt.

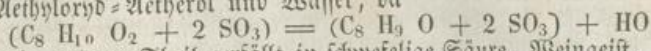
Produkte tiefer eingreifender Wirkung von Schwefelsäure auf Weingeist und Aether.

Schwefelsaures Aethyloryd = Aetherol, ätherschwefelsaures Aetherol, schweres oder schwefelsäurehaltiges Weinöl.

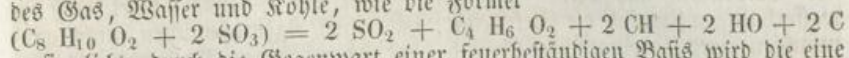
Dieser Körper ist zwar schon längst bekannt, aber erst von Hennel beschrieben und von Serullas näher untersucht worden. Er bildet sich bei der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethylorydes in höherer Temperatur, als zur Aetherbildung nothwendig ist, also auch bei der trocknen Destillation der schwefelsauren Aethylorydsalze, besonders wenn diese mit einem Ueberschuß von Basis verbunden sind. Es bildet sich auch schwefelsaures Aethyloryd = Aetherol schon bei der Vermischung von Weingeist oder, in noch größerer Menge, von Aether mit Schwefelsäure.

Man erhält das schwefelsaure Aethyloryd = Aetherol, wenn man $2\frac{1}{2}$ Th. concentrirte Schwefelsäure mit 1 Th. Weingeist von 0,833 der Destillation unterwirft; zunächst geht etwas Aether, dann aber eine gelbliche öartige Flüssigkeit, vermischt mit einer farblosen, leichter beweglichen, über; erstere ist, je nach der Menge der aufgenommenen schwefeligen Säure oder des gelösten Aethers, bald leichter bald schwerer und wird nach dem Waschen mit wenig Wasser im luftleeren Raum neben Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet (wobei das Auspumpen nicht zu rasch statt finden darf, indem sonst ein Theil des Weinöles durch das schnelle Entweichen der schwefeligen Säure und des Aethers herausgeworfen wird). Nach Liebig wird im luftleeren Raum vollkommen entwässertes schwefelsaures Aethyloryd = Kali oder Kalk mit seinem gleichen Gewicht gebranntem Kalk vermengt oder basisches schwefelsaures Aethyloryd = Bleioryd bei einer + 280° nicht übersteigenden Temperatur der trocknen Destillation unterworfen und das Destillat von dem gleichzeitig gebildeten Weingeist durch Verdunsten im luftleeren Raum befreit. Der Proceß der Zersetzung ist aber nach Liebig doppelter Art: es entsteht nämlich neutrales schwefelsaures Aethyloryd = $C_8H_{10}O_2 + 2SO_3$;

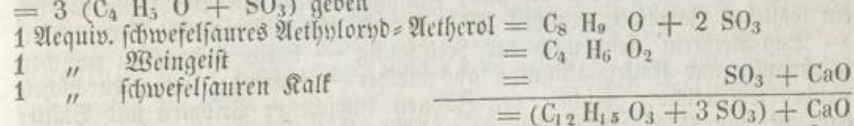
dieses kann aber für sich nicht bestehen; ein Theil desselben zerfällt in schwefelsaures Aethyloryd = Aetherol und Wasser, da



ist, und ein anderer Theil zerfällt in schwefelige Säure, Weingeist, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle, wie die Formel



versinnlicht; durch die Gegenwart einer feuerbeständigen Basis wird die eine dieser Zerfetzungsweisen vermieden, indem schwefelsaures Aethyloryd = Aetherol und ein Hydrat entsteht, welches letztere sich mit einem Aequivalent schwefelsaurem Aethyloryd in schwefelsaures Salz und Weingeist verwandelt; mit 1 Aequivalent Kalk vermischte 3 Aequivalente schwefelsaures Aethyloryd = 3 (C₄ H₅ O + SO₃) geben



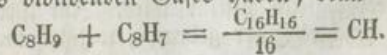
Das schwefelsaure Aethyloryd = Aetherol bildet eine farblose oder grüne, ölartige Flüssigkeit von 1,133 spec. Gewicht, siedet bei + 280°, läßt sich im wasserfreien Zustand ohne Veränderung destilliren, hat einen durchdringenden, aromatisch-ätherartigen Geruch und einen ähnlichen, erfrischenden, an Pfefferminze erinnernden Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser niedergeschlagen, zersetzt sich beim längeren Aufbewahren unter Wasser oder beim Kochen damit in saures schwefelsaures Aethyloryd, welches sich im Wasser auflöst, und in Aetherol, was auch und schneller durch die Einwirkung wässriger Alkalien statt findet, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Kalium, während sich bei Temperaturerhöhung schwefelsaures Kali, Schwefelkalium, Kohlenwasserstoffgas und Kohle bilden, und wird beim Erwärmen mit Schwefelkalium nach Zeise in Mercaptan und einen schweren, ölartigen, schwefelhaltigen Körper verwandelt. Es besteht nach den übereinstimmenden Analysen von Serullas, Liebig und Marchand aus 54,9 Th. Schwefelsäure, 33,5 Th. Kohlenstoff, 6,2 Th. Wasserstoff und 5,4 Th. Sauerstoff, wonach seine Formel = C₈ H₉ O + 2 SO₃ ist. Dumas betrachtete das schwefelsaure Weinöl in Folge der Ansicht, daß der Kohlenwasserstoff das eigentliche Basische im Aether sei, als eine Verbindung von 2 (C₄ H₄ SO₃) + HO, Liebig aber, und mit ihm die meisten Chemiker, als eine Verbindung von neutralem schwefelsaurem Aethyloryd = C₄ H₅ O + SO₃, mit der schwefelsauren Verbindung eines Kohlenwasserstoffes = C₄ H₄ + SO₃, welcher die Rolle einer Basis spielt, die durch andere stärkere Basen ausgetrieben werden kann und Aetherol benannt worden ist.

Das Aetherol wird am besten auf die Weise aus dem schwefelsauren Aethyloryd = Aetherol geschieden, daß man dieses in einer Schale mit Wasser gelinde erwärmt, wobei es sich in saures, schwefelsaures Aethyloryd und in Aetherol zerlegt; letzteres schwimmt oben auf, wird mittels einer Saugröhre abgenommen und in einer Schale an einen kalten Ort gestellt, wo es sich, wie die ätherischen Oele, in einen flüssig bleibenden und in einen krystallinischen Körper zerlegt, wovon der erstere das reine Aetherol oder leichte Weinöl, der letztere aber den Weinölcampyor oder das Aetherin darstellt; mitunter scheidet sich letzteres in so großer Menge aus, daß das Aetherol sogleich unklar wird. Zur Trennung beider wird das Gemische auf ein feuchtes Filter gebracht, welches man durch Umgebung

des Trichters mit Eis auf 0° erhält, die freie Säure mit Wasser wegzuwaschen und das Filter dem Trocknen überlassen, worauf das Aetherol durchgeht. Dieses ist ein schwach gelbliches, etwas dickflüssiges Liquidum vom Ansehen des Baumöls, von 0,921 spec. Gewicht, wird bei — 25° dick wie Terpenthin und bei — 35° fest, siedet bei + 280°, leitet bloß im wasserhaltigen Zustand die Electricität, hat einen eigenthümlichen, nicht ganz unangenehmen, aromatischen Geruch, der sich nach dem Entleeren des Gefäßes noch lang darin erhält, löst sich in Weingeist und Aether leicht, in wässrigem Weingeist schwierig, wird von concentrirter Schwefelsäure unzersezt aufgelöst und durch Wasser wieder abgetrennt und verbindet sich mit wasserfreier Schwefelsäure unter Bräunung: Wasser schlägt aus dieser Verbindung nichts nieder und die saure Flüssigkeit giebt mit Baryt neutralisirt, ein lösliches Barytsalz, welches Marchand für äthersauren Baryt hält.

— Das Aetherin stellt nach der Reinigung — durch Auspressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisation aus Aether — glänzende, lange, durchscheinende, zerreibliche, zwischen den Zähnen knirschende Prismen und Blätter dar, ist von 0,980 spec. Gewicht, schmilzt bei + 110°, wobei es einen schwach aromatischen Geruch verbreitet, ist sonst geruch- und geschmacklos, siedet bei 260°, ist unzersezt flüchtig und löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und noch leichter in Aether. Nach den von Hennel und Serullas angestellten Versuchen haben das Aetherol und das Aetherin eine gleiche procentische Zusammensetzung und sind mit dem ölbildenden Gas = CH isomer; wahrscheinlich ist ihre rationelle Formel = C₂H₄, da sie in diesem Verhältniß in dem schwefelsauren Aethyloryd-Aetherol entstanden sind.

Mit dem Namen Weinöl, *Oleum vini*, wurde von den älteren Chemikern ein Körper bezeichnet, der bei der Rectification des nach den älteren Methoden dargestellten Aethers mit Kalkmilch, und auch bei der Bereitung des ölbildenden Gases aus Weingeist und Schwefelsäure erhalten wird, wenn man das Gas durch ein künstliches stark abgekühltes Glasgefäß leitet, worin sich das Weinöl in Aether gelöst condensirt. Nach der Entfernung des Aethers ist es ein gelbes, dickflüssiges Del von 0,9174 spec. Gewicht bei 10,5° nach Dumas und Boullay, unverändert flüchtig, hat einen aromatischen Geruch, verändert sich an der Luft, indem es eine terpenhinähnliche Beschaffenheit annimmt, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether, wird durch Chlor unter Bildung von Salzsäure weiß und harzähnlich, durch Kalilauge braun, durch concentrirte Schwefelsäure schwarz gefärbt und aus beiden letzteren durch Wasser farblos abgetrennt; entzündet sich mit concentrirter Salpetersäure und hinterläßt einen nach Moschus riechenden Rückstand; das rohe Del fanden Dumas und Boullay aus 88,52 Th. Kohlenstoff und 11,42 Th. Wasserstoff, Liebig aus 87,72 Th. Kohlenstoff und 11,60 Th. Wasserstoff bestehend, wofür von Ersteren die Formel C₄H₃, von Letzterem die Formel C₁₀H₁₅ aufgestellt wird. Jedenfalls ist dieses Del aber ein Gemenge, nach Liebig wahrscheinlich aus den beiden Kohlenwasserstoffen, welche sich nach Masson und Dumas bilden, wenn bei der Aetherbildung aus Weingeist durch geschmolzenes Chlorzink dieses überwiegend ist und die Temperatur auf 160 bis 200° gesteigert wird, wo neben Wasser ein bei 100° und ein bei 300° siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff entsteht und ersterer die Zusammensetzung der Formel C₈H₉, letzterer die der Formel C₈H₇ zeigt, beide zusammen aber die Zusammensetzung des ölbildenden Gases haben, denn



Das ölbildende Gas, sonst auch Kohlenwasserstoff im Minimum, Doppelt-Kohlenwasserstoffgas, Hydrogenium percarbonatum, benannt, ist ein constantes Zerfetzungsprodukt des Weingeistes bei Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure in der Wärme. Es entwickelt sich bei der Bereitung des Aethers oder vielmehr beim fortgesetzten Erhitzen des Rückstandes von der ätherbildenden Mischung in so großer Menge neben Kohlenäuregas und schwefeligsaurem Gas, daß es die Destillationsgefäße zersprengt, wenn man ihm keinen Ausgang gestattet, und wurde zuerst von den holländischen Chemikern Deiman, van Trostwyk, Laawrenburg und Boobt zu Amsterdam im Jahr 1795 entdeckt, besonders in Beziehung auf sein Verhalten gegen Chlor untersucht und Gas oléiant (daher unsere Bezeichnung ölbildendes oder ölerzeugendes Gas), wegen der hierdurch entstehenden ölartigen Verbindung, benannt; Theod. Saussure ermittelte zuerst seine Zusammensetzung. Es bildet sich auch bei der trocknen Destillation solcher Substanzen, welche reich an Kohlenstoff und Wasserstoff sind, wohin die fetten Oele, Harze, Wachs, Theer und dergl. gehören, und macht den Hauptbestandtheil des sog. Leuchtgases aus.

Man erhält das ölbildende Gas rein, wenn man in einer geräumigen Retorte 1 Theil Weingeist und 6 bis 7 Theile concentrirte Schwefelsäure erhitzt, wobei anfänglich Aether, dann schwefelsaures Aethyloryd-Aetherol übergeht, und später unter Schwärzung der gallertartig werdenden Mischung ein Gemenge von gleichen Raumtheilen schwefeligsaurem und ölbildendem Gas auftritt. Behufs der Reinigung von schwefeliger Säure wird das Gas zuerst durch Kalkmilch und zur Entfernung der das Gas begleitenden Dämpfe von Wasser, Weingeist und Aether durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, als Gas entwickelt wird und bis der Retorteninhalt zu einer kohligen Masse erstarrt.

Das ölbildende Gas hat nur im unreinen Zustand einen schwachen ätherartigen Geruch, ist farblos, 14mal schwerer als Wasserstoffgas und höchst brennbar mit glänzend weißer Flamme, wobei es das Dreifache seines Volumens Sauerstoffgas absorbiert und 2 Volumina Kohlenäuregas und Wasser gebildet werden; es ist in Wasser, concentrirter Schwefelsäure, Weingeist und Aether nur in sehr geringer Menge löslich, verbindet sich mit seinem gleichen Volumen Chlor zu einer ölähnlichen, ätherartigen Flüssigkeit, verbrennt, wenn es mit seinem doppelten Volumen Chlorgas in einem offenen Gefäß vermischt und rasch durch einen brennenden Körper entzündet wird, mit rother Flamme ohne Explosion, wobei Salzsäure gebildet und Kohle in dicken Flocken als Kienruß abgeschieden wird; es verbindet sich auch mit Brom, Jod und wasserfreier Schwefelsäure.

Ueber die chemische Constitution der Verbindungen des ölbildenden Gases mit den genannten Stoffen herrschen zwei Ansichten. Berzelius betrachtet sie nämlich als unmittelbare Verbindungen eines mit dem ölbildenden Gas gleich zusammengesetzten Radikals, Clayl benannt, dessen rationelle Zusammensetzung durch die Formel C_4H_4 ausgedrückt wird, Regnault und Liebig aber als Aldehyden- oder Acetylverbindungen, und letzterer nimmt selbst das ölbildende Gas als eine Wasserstoffverbindung des Acetyls an, weshalb er es auch Acetylwasserstoff oder Hydracetyl benennt und seine rationelle Zusammensetzung durch die Formel $C_4H_3 + H$ ausdrückt. Was Berzelius mit Claylchlorür = $C_4H_4Cl_2$ bezeichnet, ist nach Liebig Chlorkohlwasserstoffsaures Acetylchlorür = $C_4H_3Cl + HCl$, und was dieser mit Acetyl-Unterschwefelsäure = $C_4H_3 + S_2O_5 + HO$ bezeichnet, ist nach Berzelius schwefelsaures Clayl = $C_4H_4 + 2SO_3$.

Der Acetylchlorür = C_2H_3Cl wird erhalten, wenn chlorwasserstoffsaures Acetylchlorür mit einer weingeistigen Kalilösung einige Tage bei niedriger Temperatur sich selbst überlassen bleibt; es scheidet sich Chlorcalcium krystallinisch ab und aus der weingeistigen Flüssigkeit wird das gebildete Acetylchlorür bei gelinder Erwärmung entwickelt und von den begleitenden Wasser- und Weingeistleitern durch Einleiten in concentrirte Schwefelsäure befreit. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von 2,166 spec. Gewicht, hat einen knoblauchartigen Geruch, ist schwer entzündlich und brennt mit trüber, rother, grünesäumter Flamme, verdichtet sich bei -17° zu einer wasserhellen Flüssigkeit und wird durch Kalium beim Erhitzen zerlegt, wobei sich Chlorcalcium und Naphthalin bilden und Kohle abgeschieden wird. Von Antimonsuperchlorid wird das gasförmige Acetylchlorür beim Durchleiten vollständig absorbiert und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine ätherartige Flüssigkeit ab, welche ein Gemenge von Acetylchlorür-Chlorwasserstoff und einer neuen Verbindung ist, welche von ersterem durch Erhitzung bis auf 150° , wo es vollständig überdestillirt ist, getrennt und durch weitere Destillation rein erhalten wird; diese neue Verbindung ist farblos, dünnflüssig, von 1,422 spec. Gewicht in flüssiger, von 4,75 in Dampfform und ist nach der Formel $C_2H_3Cl_3$ zusammengesetzt, also Essigsäure, in welcher alle 3 Aequiv. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind. Wird diese Verbindung mit einer weingeistigen Kalilösung der Destillation unterworfen, so wird sie wiederum, neben stattfindender Bildung von Chlorcalcium und Wasser, in eine neue, bei 30° siedende, flüchtige Flüssigkeit verwandelt, welche nach der Formel $C_2H_2Cl_3$ zusammengesetzt ist und als Formylchlorür = C_2HCl betrachtet werden kann. Die Entstehung dieses Körpers aus der Verbindung $C_2H_3Cl_3$ zeigt an, daß diese nicht als Acetylchlorid betrachtet werden kann, sondern sie $C_2H_2Cl_2 + HCl$, also chlorwasserstoffsaures Formylchlorür ist. Als ein wirkliches Acetylchlorid läßt sich der Körper betrachten, der sich aus einer mit dem chlorwasserstoffsauren Acetylchlorür isomeren Verbindung (s. Nachstehendes) durch Einwirkung von Chlor bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Acetylchlorür, Acetylchlorür-Chlorwasserstoff = $C_2H_3Cl + HCl$, Claychlorür, Chlorelayl = $C_2H_2Cl_2$, auch Chlorätherin, Chloräther, Chlorkohlenwasserstoff, Del des ölbildenden Gases, Del der holländischen Chemiker, chlorwasserstoffsaures Chloraldehyden nach Regnault benannt, wird gewöhnlich auf die Weise erhalten, daß man ölbildendes Gas und feuchtes Chlorgas in einer geräumigen, gegen den unmittelbaren Zutritt des Tageslichtes geschützten Flasche auf einander wirken läßt. Bequemer erhält man aber diese Verbindung nach Wöhler, wenn man durch bei gelinder Wärme geschmolzene Spießganzbutter so lange trocknes Chlorgas leitet, bis dieses selbst bei starker Abkühlung nicht mehr absorbiert wird, in das gebildete Antimonsuperchlorid dann so lange ölbildendes Gas einleitet, als noch eine Aufnahme bemerkbar ist, und die gesättigte Flüssigkeit so lange der Destillation unterwirft, als noch beim Vermischen des Uebergehenden mit Wasser eine ätherartige Flüssigkeit abgeschieden wird. Diese ätherartige Flüssigkeit wird dann zur weiteren Reinigung mit Wasser rectificirt, das ätherische Destillat vom Wasser geschieden, mit Schwefelsäure geschüttelt und so oft mit Schwefelsäure rectificirt, bis diese im Rückstand nicht mehr schwarz und während der Destillation keine Salzsäure mehr entwickelt wird, worauf man die ölarartige Flüssigkeit mit Wasser wäscht und durch ruhiges Stehen über Chlorcalcium entwässert.

Das chlorwasserstoffsaure Acetylchlorür stellt eine ätherartige, ölähnliche, farblose Flüssigkeit dar, ist in flüssiger Form von 1,237, als Dampf von 3,4484 spec. Gewicht, siedet bei $82,4^{\circ}$ nach Liebig, bei 86° nach Dumas, hat einen eigenthümlichen, angenehm ätherartigen Geruch und einen süßlichen, aromatischen Geschmack, brennt mit leuchtender, grünesäumter, rußender Flamme, wird durch Destillation mit Schwefelsäure oder über Kalihydrat nicht zerlegt, zerfällt beim Durchstreichen durch glühende Porcellanröhren in Salzsäure, ölbildendes Gas, Wasserstoff und Kohle, löst sich nicht bemerklich in Wasser, ertheilt ihm aber Geruch, leicht in Weingeist und Aether, wird bei der Verdampfung in Ammoniakgas in Salmiak, Stickgas und ein noch nicht weiter untersuchtes brennbares Gas verwandelt und zerfällt bei lange andauernder Einwirkung einer geistigen Kalilösung in Chlorkalium und Acetylchlorür und beim Erwärmen mit Kalium in dieselben Produkte und in Wasserstoffgas. — Es löst in ziemlicher Menge Chlorgas auf, wird dadurch grünlich gelb und erhält einen stinkenden Geruch; Wasser und Alkalien ziehen das Chlor aber wieder aus; läßt man aber in der Wärme Chlorgas darauf wirken, so bilden sich unter Salzsäureentwicklung chlorreichere Verbindungen. Wird es lange Zeit bei steigender Erwärmung der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, so geht bei der nachherigen Destillation anfangs unveränderter Acetylchlorür-Chlorwasserstoff über, bei 115° aber die oben beschriebene Verbindung $C_2H_3Cl_3$ und bei 135° ein neuer Körper, der nach der Formel $C_2H_2Cl_4$ zusammengesetzt ist und als Doppelchlorformyl = $C_2H + 2Cl$ betrachtet werden kann. Dieser geht bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor unter Mithilfe des Sonnenlichtes in Chlorkohlenstoff über, indem aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt und C_2Cl_6 gebildet wird.

Wird Aethylchlorür = C_2H_5Cl in einem passenden Apparat mit Chlorgas dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird nach Regnault jenes unter Salzsäureentwicklung in eine neue eigenthümliche Flüssigkeit verwandelt, welche in ihren Eigenschaften, Geruch u. s. w. dem Acetylchlorür-Chlorwasserstoff sehr ähnlich ist, auch dieselbe Zusammensetzung und das specifische Gewicht desselben im Gaszustand hat, aber in den chemischen Eigenschaften gänzlich davon abweicht, bei $+ 65^{\circ}$ siedet, über Kalium und eine weingeistige Kalilösung unverändert destillirbar ist und bei der weiteren Einwirkung von Chlor 1) in $C_2H_3Cl_3$ oder Acetylchlorid, welches bei $+ 75^{\circ}$ siedet, und in Dampfform von 4,61 spec. Gewicht ist, 2) in $C_2H_2Cl_4$, welches bei $+ 102^{\circ}$ siedet und in Dampfform von 5,79 spec. Gewicht ist, 3) in C_2HCl_5 und endlich 4) in C_2Cl_6 verwandelt wird.

Das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Weingeist sich bildende ölerzeugende Gas enthält immer etwas Kohlenoxydgas beigemischt, weshalb die Einwirkung des Chlors mit der Bildung von Chlorkohlenoxyd und bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser mit dem Entstehen von Salzsäure und Kohlenäure verbunden ist; ist zugleich Aether- und Weingeistdampf in dem ölbildenden Gas aufgelöst, so ist die Bildung des weiter unten zu beschreibenden Acetylorchlorides unvermeidlich, welches aber bei der Destillation mit Wasser in Salzsäure, Essigsäure und Essigäther übergeht.

Das Acetyl bromür = $C_2H_3 + Br$ wird wie das Acetylchlorür dargestellt, ist bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls gasförmig, ist von 3,91 spec. Gewicht, hat einen ähnlichen Geruch und Eigenschaften, wird aber bei einem niederen Kältegrade flüssig als das Acetylchlorür.

Das bromwasserstoffsaure Acetyl bromür, Acetyl bromür-Bromwasserstoff = $C_2H_3Br + HBr$, Äthyl bromür, Bromäthyl = C_2H_5Br , Bromätherin, Bromäther, Bromkohlenwasserstoff,

ist von Serullas entdeckt und von Regnault genauer beschrieben worden. Man erhält es aus dem ölbildenden Gas durch Einwirkung von Brom und reinigt es wie das chlorwasserstoffsaure Acetylchlorür. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von 2,164 spec. Gewicht bei 21°, wird bei — 15° krystallinisch, fest und camphorartig, siedet bei 129,5°, hat einen angenehmen, ätherischen Geruch und süßlich fühlenden Geschmack und verhält sich chemisch wie die Chlorverbindung, nur daß sich nicht daraus durch überschüssiges Brom Bromkohlenstoff darstellen läßt.

Das jodwasserstoffsaure Acetyljodür, Acetyljodür = Jodwasserstoff, Clajljodür = Jodelajl, Jodätherin, Jodkohlenwasserstoff, wurde von Faraday entdeckt und von diesem und Regnault näher untersucht. Man erhält es am besten nach letzterem auf die Weise, daß man Jod in einem passenden Gefäße bis auf 50 bis 60° erwärmt und ölbildendes Gas hineinleitet, bis alles Jod in einen gelben oder weißen pulverförmigen Körper verwandelt ist, welcher durch Waschen mit Kalilauge von überschüssigem Jod befreit wird. Die reine Verbindung ist farblos, krystallinisch, schwerer als concentrirte Schwefelsäure, schmilzt bei 79° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus gelblichen Nadeln bestehenden Masse, wird an der Luft oder im luftleeren Raum unter Freiwerden von Jod zersezt, läßt sich aber in einem Strom von ölbildendem Gas sublimiren, wird beim Aufbewahren durch Zersezung gelb, ist schwer verbrennlich, hat einen durchdringenden, ätherartigen, Kopfweh verursachenden Geruch und einen süßlichen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme zersezt, durch Chlor und Brom unter Bildung von Chlor- oder Bromjodid und die entsprechende Chlor- oder Bromacetylverbindung verwandelt und durch concentrirte Kalilauge in der Wärme zersezt; mit Kalihydrat und Weingeist erwärmt entwickelt ölbildendes Gas und es entstehen neben Jodsalium noch andere nicht näher untersuchte Produkte. Diese abweichenden Erscheinungen lassen es zweifelhaft, ob diese Verbindung nach der Formel $C_2H_3J + HJ$, oder $C_2H_4 + 2J$ zusammengesetzt ist.

Als Chlorätheral beschreibt D'Arcet eine Verbindung, welche er bei der Einwirkung von Chlorgas auf ölbildendes Gas erhielt, das Weingeist- und Aetherdämpfe aufgelöst enthielt; sie wird durch fortgesetzte Rectification des gebildeten Oeles erhalten, und die Verbindung geht rein über, wenn die Temperatur in der Retorte bis auf 180° gestiegen ist. Die Verbindung stellt ein farbloses, leichtflüssiges Fluidum dar, ist entzündlich und brennt mit grüner, leuchtender Flamme, hat einen eigenthümlichen, süßlichen ätherartigen Geruch, fast wie das Weindöl, aber von dem Acetylchlorür = Chlorwasserstoff verschieden und wird durch Wasser, Alkalien und Schwefelsäure zersezt. Zusammensetzung ist nach D'Arcet = C_2H_4ClO , und Berzelius betrachtet sie hiernach als eine Verbindung von Clajlorhyd = C_2H_2O mit Clajlchlorür = C_2H_2Cl , Liebig aber als eine Verbindung von Acetyloryd = Hydrat = $C_2H_4O + HO$ mit Acetylchlorür = Chlorwasserstoff = $C_2H_4Cl + HCl$, giebt aber auch an, daß es eine Verbindung von Aethyloryd = C_2H_5O mit dem von Malaguti entdeckten Acetylorychlorür = $C_2H_3O + 2Cl$ sein könne. Diese Verbindung, nämlich das Acetylorychlorür, bildet sich nach Malaguti bei der Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Aether, anfänglich bei starker Abkühlung, zuletzt bei gelinder Erwärmung, und wird von anderen gleichzeitig gebildeten chlorhaltigen Körpern dadurch getrennt, daß man es einige Tage mit häufig zu wechselndem Wasser in Berührung läßt und dann im luftleeren Raum über concentrirter Schwefel-

säure und gebranntem Kalk entwässert und reinigt; es bildet dann eine farblose, öartige Flüssigkeit, welche neutral und schwerer als Wasser ist, einen durchdringenden, eigenthümlichen, fenchelartigen Geruch besitzt, bei 140° siedet und dabei zerfällt und sich besonders dadurch auszeichnet, daß sie bei längerer Berührung mit Wasser, oder damit erwärmt, oder durch Einwirkung von Alkalien, und in diesem Falle augenblicklich, in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird. Es ist, wie bereits angedeutet, nach der Formel $C_4H_3OCl_2$, also Essigsäure, in welcher 2 Aequiv. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind, zusammengesetzt; bei Einwirkung von Kalium zerfällt es in Chlorkalium und einen gasförmigen Körper C_4H_3OCl . Kommt das Acetylchlorür mit Schwefelwasserstoff in Berührung, so wird ein Theil oder alles Chlor durch Schwefel ersetzt; eine Verbindung nach der Formel $C_4H_3OS_2$, also Essigsäure, in welcher 2 Aequiv. Sauerstoff durch Schwefel vertreten sind, bildet farblose, ziemlich große, prismatische Nadeln, welche bei 120 bis 123° schmelzbar, aber nicht flüchtig sind, sich nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist und Aether lösen und durch Berührung mit weingeistiger Kalilösung in Schwefelkalium und essigsaures Kali zerfallen; eine andere Verbindung nach der Formel C_4H_3OSCl zusammengesetzt, also Essigsäure, in welcher 2 Aequiv. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Chlor und 1 Aequiv. Schwefel ersetzt sind, stellt gelbe, fettige Blätter dar, welche bei $+70$ bis 72° schmelzen.

Das Schwefelätherin = $C_4H_2S_4$, bildet sich nach Löwig, wenn man weingeistige Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Acetylchlorür und zweifach Schwefelkalium vermischt, und scheidet sich als ein weißes Pulver ab; nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen ist es bei 100° schmelzbar, aber nicht flüchtig, brennt mit blauer Flamme, hat einen eigenthümlichen süßlichen Geruch und ist in Wasser und Weingeist unlöslich. Wird rohes chlorwasserstoffsaures Aethylchlorür mit zweifach Schwefelkalium vermischt, so bleibt in der weingeistigen Flüssigkeit eine andere Verbindung, die bei der Destillation übergeht, durch Wasser aus dem Destillat abgeschieden wird und blaß gelb, sehr leicht schmelzbar, entzündlich und nach der Formel $C_4H_2S_4$ zusammengesetzt, also vierfach Schwefeläthyl ist. Die erstere Verbindung wird durch Salpetersäure unter Entwicklung von Stickgas und salpetriger Säure in freie Schwefelsäure und eine neue eigenthümliche Säure verwandelt, Halbschwefelätherinschwefelsäure benannt, welche letztere schöne weiße Krystalle bildet und mit Baryt ein Salz darstellt, dessen Zusammensetzung durch die Formel $2 BaO + C_4H_2S_6O_{14}$ ausgedrückt wird.

Die Acetyl-Unterschwefelsäure = $C_4H_3 + S_2O_2 + HO$ nach Liebig, schwefelsaures Clayl = $C_4H_3 + 2SO_3$ nach Berzelius, auch Aetherinschwefelsäure, saurer schwefelsaurer Kohlenwasserstoff benannt, ist von Regnault entdeckt worden und wird auf die Weise erhalten, daß man in einem Uförmigen Glasrohr die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure mit ölbildendem Gas in Berührung bringt; mit großer Wärmeentwicklung, aber ohne Schwärzung der Schwefelsäure findet die Verbindung beider Körper statt und es setzt sich an der Wand des Glasrohrs eine weiße, krystallinische Substanz ab, die bei 80° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmilzt und sublimirbar ist, von Wasser in Isäthionsäurehydrat = $C_4H_3O_2 + S_2O_3 + HO$ verwandelt wird und Ammoniakgas absorbiert, wo bei gelindem Erhitzen Entzündung mit schwacher Explosion verursacht, die Verbindung zerstört und in eine schwarze Masse verwandelt wird.

Besondere Aetherchwefelsäuren.

Wird wasserfreier Weingeist in der Kälte mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt, so bildet sich nach Magnus eine eigenthümliche Säure, die er Aethionsäure benannt hat; das öartige Liquidum erwärmt sich nicht bei der Verdünnung mit Wasser und giebt bei der Sättigung mit kohlensaurem Baryt neben dem schwefelsauren Salz den äthionsauren Baryt, welcher beim Verdampfen zu einem weißen, nicht krystallinischen Brei gerinnt, der durch Waschen mit Weingeist, in welchem er unauflöslich ist, gereinigt wird, und sich hierdurch hinreichend von dem schwefelsauren Aethyloryd-Baryt unterscheidet; er löst sich in Wasser und giebt bei der vorsichtigen Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die reine Aethionsäure, die aber wenig beständig ist und beim Erhitzen bis zum Sieden in Weingeist, freie Schwefelsäure und eine neue Aetherschwefelsäure, Isäthionsäure benannt, zerfällt. Die Aethionsäure bildet sich auch bei der Sättigung des wasserfreien Aethers mit wasserfreier Schwefelsäure; zugleich wird hier schwefelsaures Aethyloryd-Aetherol abgeschieden, welches sich bei der Vermischung des Liquidums mit Wasser in Verbindung mit überschüssigem Aether abscheidet; die äthionsaure Flüssigkeit giebt beim Erwärmen zuerst Aether und dann eine große Menge Weingeist, während im Rückstand freie Schwefelsäure und Isäthionsäure bleiben. Die Aethionsäure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die folgende.

Die Isäthionsäure bildet sich auch bei der Einwirkung von Wasser auf Acetyl-Unterschwefelsäure (s. d.) und wird am besten auf die Weise erhalten, daß man in einer Uförmig gebogenen Glasröhre flüssige wasserfreie Schwefelsäure mit öbildendem Gas, welche zur Entfernung der schwefeligen Säure durch Kalkmilch und zur Entwässerung durch concentrirte Schwefelsäure geleitet worden ist, anfangs bei äußerer Abkühlung, später bei gelinder, den Schmelzpunkt der Schwefelsäure nicht übersteigender Wärme sättigt, die entstandene Acetyl-Unterschwefelsäure mit Wasser verdünnt und die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde lang kocht. Oder man sättigt wasserfreien Aether bei starker und sorgfältiger Abkühlung mit wasserfreier Schwefelsäure, vermischt dann mit Wasser und kocht die saure, vom abgeschiedenen Aether und schwefelsauren Aethyloryd-Aetherol getrennte Flüssigkeit so lange, als noch das Auftreten von Weingeistdämpfen bemerkbar ist. Die eine oder andere Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt; die wässerige Isäthionsäure kann anfangs in der Wärme, muß aber zuletzt im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunstet werden. Die reine Isäthionsäure stellt eine dickflüssige, öartige Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack dar, löst sich leicht in Weingeist und Aether und verträgt eine Temperatur von 150° ohne Zersetzung, wird aber in höherer Temperatur geschwärzt. Sie zerlegt alle Salze der organischen Säuren und die Chloralkalimetalle in der Wärme unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure; die Salze sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, neutral und füt sich bei einer Temperatur von 250° noch nicht zersetzbar, werden aber alle beim Schmelzen mit Kalihydrat zerlegt, wobei sie Wasserstoff entwickeln und geben kohlensaurem und oralsaurem Alkali gleiche Aequivalente schwefeligaures und schwefelsaures Metalloryd hinterlassen. Isäthionsaures Ammoniak krystallisirt leicht in großen, durchsichtigen, luftbeständigen, schiefen rhombischen Prismen oder Octaedern, wird beim Abdampfen nicht sauer und schmilzt bei $+ 120^{\circ}$ ohne

Zersetzung oder Gewichtsverminderung. *Isäthionsaures Kali* krystallisirt beim langsamem Erkalten seiner Lösung in farblosen, durchsichtigen, breiten Blättern oder rhombischen Tafeln, ist luftbeständig, schmilzt bei 300° und wird bei 350° zersetzt. *Isäthionsaurer Baryt* krystallisirt aus der syrupdicken wässerigen, noch leichter aber aus der heiß bereiteten weingeistigen Lösung in undurchsichtigen, sechsseitigen Blättern oder Tafeln, ist an der Luft und in der Wärme unveränderlich, schmilzt bei 200° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und wird in höherer Temperatur unter starkem Aufblähen zersetzt. *Isäthionsaures Bleioxyd* krystallisirt in harten, sternförmig gruppirten Nadeln. *Isäthionsaures Kupferoxyd* krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in regelmähigen, meergrünen Oktaedern, ist luftbeständig und verliert bei 120 bis 130° 10%, oder 2 Äquivalente Wasser. *Isäthionsaures Silberoxyd* krystallisirt in breiten, glänzenden Blättern.

Die *Aethionsäure* und *Isäthionsäure* enthalten nach *Liebig* und *Magnus* genau die Gewichtsverhältnisse der Elemente der schwefelsauren *Aethyloryd-Doppelsalze*, unterscheiden sich aber hinreichend von diesen. *Liebig* selbst betrachtet die *Aethionsäure* als ein Gemenge von saurem schwefelsaurem *Aethyloryd* mit *Isäthionsäure* und drückt die Zusammensetzung dieser zu Folge der Analysen und des Verbaltens ihrer Salze gegen schmelzendes Kalihydrat durch die Formel $C_2H_5O_2 + S_2O_3$ aus, wobei man annehmen muß, daß ein Äquiv. Sauerstoff von 2 Äquiv. Schwefelsäure auf den Aether übergegangen und in *Aethylsuperoxyd* und jene in *Unterschwefelsäure* verwandelt worden ist; *Berzelius* schlägt deßhalb für die *Isäthionsäure* die Bezeichnung *Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure* vor.

Eine andere Säure, die *Methionsäure*, bildet sich nach *Liebig*, wenn man bei der Sättigung des Aethers mit wasserfreier Schwefelsäure die Flüssigkeit nicht sehr kalt erhält; die Mischung schwärzt sich unter Entwicklung schwefeliger Säure und enthält dann die neue Säure; sie wird mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt; aus dem Filtrat schlägt sich beim Zusatz von Weingeist das Barytsalz nieder, welches nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Wasser durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird; beim Verdampfen des Filtrates erhält man eine sehr saure Flüssigkeit, die sich ohne Zersetzung kochen läßt. Der *methionsaure Baryt* krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden, dem chlorfauren Kali ähnlichen Blättchen, verliert bei 100° nichts am Gewicht und wird in höherer Temperatur zersetzt, wobei er vorübergehend gelb wird, Wasser, schwefelige Säure und Schwefel gibt und schwefelsauren Baryt hinterläßt; er löst sich nicht in Weingeist, aber leicht in siedendem und in 40 Theilen kaltem Wasser; die Lösung wirkt auf keine Metallsalzlösung verändernd; beim Schmelzen des Kalihydrat wird er zersetzt, die rückständige Masse enthält aber kein schwefeligsaures Kali. *Liebig* fand das Barytsalz aus 18,5 Th. Schwefelsäure, 44,1 Th. Baryt, 3,5 Th. Kohlenstoff, 1,7 Th. Wasserstoff und 32,2 Th. Sauerstoff bestehend (nach *Berzelius*'s Lehrbuch VIII. 208) und nimmt für die Säure die empyrische Formel $C_2H_3S_2O_7$ (s. *Liebig*'s organische Chemie in *Geiger*'s Pharm. Bd. 1, S. 732), wogegen *Berzelius* die des Salzes zu $BaO + CH_3O_7 + 2 SO_3$ angiebt.

Mit dem Namen *Methionsäure* bezeichnet *Regnault* diejenige Säure, welche sich im Rückstand von der Bereitung des ölbildenden Gases aus Weingeist und Schwefelsäure findet. Verdünnt man jenen mit Wasser

und sättigt die Flüssigkeit mit Kalkhydrat, so erhält man beim Verdunsten des Filtrates ein Kalksalz, welches bei der Zersetzung durch Schwefelsäure oder Oxalsäure eine sehr saure Flüssigkeit giebt, die beim Kochen Weingeist entwickelt und freie Schwefelsäure hinterläßt. Dieses dem sauren schwefelsauren Aethyloryd identische Verhalten und die gleiche Zusammensetzung der Doppelsalze von diesem und der althionsauren Salze war der Grund, daß man letztere als wirklich schwefelsaure Aethyloryd-Doppelsalze hielt, bis Ettling nachwies und Regnault bestätigte, daß die Form der althionsauren Salze von denen der schwefelsauren Aethyloryd-Doppelsalze wesentlich verschieden sei. Der althionsaure Kalk bildet keine regelmäßigen Krystalle, sondern gesteht aus seiner concentrirten Lösung zu einer amorphen Masse. Der althionsaure Baryt krystallisirt in kugelförmigen Anhäufungen sehr feiner, sternförmig zusammengesetzter Nadeln und zerfällt beim langen Kochen seiner wässrigen Lösung in schwefelsauren Baryt, freie Schwefelsäure und ein neues, ungemein lösliches, nicht weiter untersuchtes Barytsalz. Das althionsaure Kupferoryd krystallisirt in blaugrünen, langen, sehr dünnen, rhombischen Blättern, deren spitzer Winkel 60° beträgt und unterscheidet sich deshalb am bestimmtesten von dem schwefelsauren Aethyloryd-Kupferoryd, welches in rein blauen, großen, rechwinkligen Prismen oder achseitigen Blättern krystallisirt. Liebig stellt es als höchst wahrscheinlich hin, daß die althionsauren Salze Doppelsalze von Isäthionsäure oder, einer dieser gleich zusammengesetzten Säure mit Aethylorydsalzen sind.

Alcohol Aceti.

Essiggeist, Essigalkohol, Aceton, Mesitgeist.

Diese schon längst bekannte, bereits von Becher und Baumé erwähnte Flüssigkeit wurde zuerst von den Gebrüdern De Rosne, später von Chevreul untersucht, der bereits ihre Analogie mit dem Weingeist erkannte und sie deshalb Spiritus pyroaceticus benannte. Später beschäftigten sich noch mehrere Chemiker mit der Untersuchung derselben, so Trommsdorff, L. Gmelin, Macaire und Marcey, Matteucci, Dumas, Liebig und Kane; Liebig lehrte sie in reinem Zustand darstellen und Kane wies die Analogie derselben mit Weingeist vollständig nach. — Der Essiggeist bildet sich bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze, des Zuckers, der Citronensäure und verschiedener anderer organischer Verbindungen; seine Bildung ist immer dadurch bedingt, daß die Essigsäure, sie mag fertig sein oder erst gebildet werden, in Kohlensäure und Essiggeist zerfällt.

Zur Darstellung des Essiggeistes eignet sich nach Dumas am besten der essigsaurer Baryt, indem von diesem gegen 18,3 % erhalten wird und 72,2 % kohlenaurer Baryt zurückbleibt, wenn er der trocknen Destillation unterworfen wird. Nach Liebig und Pelouze erhält man aber eine größere Menge und nicht so sehr mit anderen Zersetzungsprodukten verunreinigten Essiggeist, wenn man concentrirte Essigsäure in Dampf-Form durch ein mit größlichem Kohlenpulver angefülltes und bis zum anfangenden Rothglühen erhitztes Rohr (welches von Eisen sein kann) leitet und die Zersetzungsprodukte in einer mit Eis umgebenen Vorlage verdichtet, die zur Ableitung der Kohlensäure in der Tubulatur mit einer Glasröhre versehen ist. Das Destillat ist gewöhnlich eine farblose Flüssigkeit,

auf welcher eine kleine Menge eines braunen, unangenehm nach Knoblauch riechenden Brandöles schwimmt, das mittels Filtriren durch ein genäßtes Filter entfernt wird; das Filtrat enthält aber noch ein oder mehrere Brandöle gelöst, von denen es größtentheils durch Schütteln mit reinem Baumöl, von dem die Brandöle aufgenommen werden, geschieden wird; der von dem abgetrennten fetten Del abgenommene Essiggeist enthält jetzt nur noch wenig Brandöl, Essigsäure und Wasser, wovon man ihn auf die Weise befreit, daß er im Wasserbad über Kalihydrat destillirt (und das Destillat unterbricht, wenn $\frac{2}{3}$ übergegangen ist), das Destillat nochmals mit Baumöl geschüttelt und endlich für sich oder mit etwas Blutlaugensalz rectificirt wird. Nach Liebig soll man den rohen Essiggeist mit seinem gleichen Volumen Wasser vermischt so oft destilliren, bis er zuletzt vom Wasser abdestillirt, ohne auf diesem Brandöl zurückzulassen, und das Destillat mit einer so großen Menge zerstückeltem Chlorcalcium in Verührung setzen, daß nach dem Anziehen des Wassers immer noch einzelne Stücke über den oben schwimmenden Essiggeist hervorragen; nach mehrtägigem Stehen wird er dann über einer frischen Quantität Chlorcalcium abdestillirt.

Der Essiggeist bildet eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von 0,7921 spec. Gewicht bei $+18^{\circ}$, siedet bei $+55,6^{\circ}$, ist nach Dumas in Dampfform von 2,022 spec. Gewicht, sehr entzündlich und brennt mit klarer, leuchtender Flamme, hat einen eigenthümlichen, durchdringenden, etwas brenzlichen und an Essigäther erinnernden Geruch und einen beißenden, pfefferminzartigen Geschmack und läßt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen vermischen; die wässrige Lösung entläßt ihn bei der Sättigung mit Chlorcalcium, Kalihydrat und mit Salzen, die im Essiggeist unlöslich sind, und aus einer weingeistigen Chlorcalcium-Lösung wird durch hinreichenden Essiggeist das Chlorcalcium krystallinisch abgeschieden. Für sich wird der Essiggeist durch die atmosphärische Luft oder durch Alkalien nicht verändert; bei gleichzeitiger Einwirkung beider bildet sich aber ein brauner harzähnlicher Körper; bei Erwärmung mit unterchlorigsaurem Kalk verwandelt er sich in Kohlensäure und Formylchlorid (Anderweite Zersetzungen s. unten). Der Essiggeist ist nach Liebig der Formel C_2H_3O entsprechend zusammengesetzt, und seine Bildung aus Essigsäure = $C_2H_3O_2$ wird dadurch erklärt, daß diese 1 Aequiv. Kohlensäure = CO_2 verliert. Kane betrachtet ihn zufolge seiner Untersuchungen, die aber nach Liebig gründlicher wiederholt werden müßten, als das Hydrat eines organischen Drydes, welches nach der Formel $C_6H_3O + HO$ zusammengesetzt, also analog dem Weingeist ist. Das hypothetische Radikal dieses Drydes nennt Kane Mesityl, Berzelius aber Deryl. Die Resultate Kane's lassen sich auf folgende Weise zusammenstellen.

Mesitylen, Deryl = C_6H_3 wird erhalten, wenn man Essiggeist mit seinem halben Volumen rauchender Schwefelsäure einer vorsichtigen Destillation unterwirft; auf dem mit schwefeliger Säure stark geschwängerten, wässrigen Destillat schwimmt das Mesitylen als ein Del, welches mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt wird. Es ist farblos, öltartig, leichter als Wasser, kocht bei $+135^{\circ}$, hat einen milden Knoblauchgeruch, ist entzündlich und brennt mit weißer, rauchender Flamme, wird nicht von Alkalien verändert und verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor dem Benzol ähnlich; durch die Einwirkung von

Chlor wird 1 Aequiv. Wasserstoff verdrängt und die Chlorverbindung eines abgeleiteten Radikals, des Pteleyl's, gebildet.

Mesityloxyd, Denyloxyd, Essiggeistäther = C_6H_5O bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Essiggeist, wird aber dabei sehr leicht zerstört und mit Mesitylen und Essigäther verunreinigt erhalten. Rein wird es dargestellt durch Vermischung der weingeistigen Mesitylchloridlösung mit Kalihydrat, bis alkalische Reaction eintritt, Zumischen von dem 6 bis 8fachen Volumen Wasser und Destillation der sich abscheidenden öartigen Flüssigkeit und Rectification über Chlorcalcium. Es bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, kocht bei 120° , ist leicht entzündlich, brennt mit hellleuchtender, rußender Flamme, hat einen aromatischen, der Pfefferminze ähnlichen Geruch und ist in Wasser unlöslich.

Mesityloxydhydrat, Denyloxydhydrat = $C_6H_5O + HO$ ist der Essiggeist.

Mesitylchlorid, Denylchlorid, Chlormesityl, Chlorönyl = C_6H_5Cl . Diese Verbindung kann nicht durch direkte Einwirkung auf die vorher genannten erhalten werden; sättigt man Essiggeist mit salzsaurem Gas, so erhält man eine dunkel gefärbte, sehr schwere Flüssigkeit, welche bei der Vermischung mit Wasser oder bei der Destillation in Salzsäure, Essiggeist und andere Produkte zerfällt. Setzt man hingegen 2 Theile Phosphorchlorid in kleinen Portionen zu 1 Theil Essiggeist, welcher mit kaltem Wasser umgeben ist, und vermischt dann die Auflösung mit dem 3 bis 4fachen Volumen Wasser, so scheidet sich Mesitylchlorid ab, das durch Waschen mit wenig Wasser und Stehenlassen über Chlorcalcium gereinigt wird; es bildet eine öartige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und in der Wärme in Salzsäure und Mesitylen zerfällt.

Mesityljodid, Denyljodid, Jodmesityl, Jodönyl = C_6H_5J (?). Wird Jod, Phosphor und Essiggeist mit einander der Destillation unterworfen, so geht Jodwasserstoffsäure und eine schwere, durch freies Jod braun gefärbte Flüssigkeit über, welche den Geruch des Aethyljodides besitzt und durch schwache Kalilauge farblos, aber durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wieder braun gefärbt und in der Wärme wie das Mesitylchlorid zerlegt wird.

Mesitylsulfid, Denylsulfid, Schwefelmesityl, Schwefelönyl will Kane auf die Weise dargestellt haben, daß er eine Auflösung von Mesitylchlorid in Weingeist mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium der Destillation unterwarf, wobei er ein gelbes, leichtes Destillat erhielt, welches aus Mesityloxyd, Mesitylchlorid und einem übelriechenden Körper bestand und nachher Schwefel absetzte; ist wahrscheinlich eine Schwefeläthylverbindung.

Mesityloxyd-Schwefelsäure, Denyloxyd-Schwefelsäure = $C_6H_5O + SO_3$ wird gebildet, wenn man Essiggeist allmählig und unter sorgfältigem Umschütteln mit seinem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei unter Entwicklung schwefeliger Säure starke Erhitzung eintritt. Wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, so erhält man beim Verdampfen des Filtrates mesityloxydschwefelsauren Kalk = $C_6H_5O + CaO + SO_3$, welcher schwierig in feinen Krystallen anschießt, die 1 Aequiv. Wasser enthalten, sehr zerfließlich sind, bei der Erhitzung sich entzünden und beim Uebergießen mit Salpetersäure unter explosiver Heftigkeit zersetzt werden.

Mesityloxyd = Doppelschwefelsäure, Denyloxyd = Doppelschwefelsäure = $C_6H_5O + 2SO_3$ wird gebildet, wenn man auf die angegebene Weise Essiggeist mit seinem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt; bei der Verdünnung mit Wasser und Neutralisation mit kohlensaurem Kalk oder Baryt erhält man durch Verdunsten des Filtrates entweder mesityldoppelschwefelsauren Kalk = $C_6H_5O + 2SO_3 + 2CaO$, welcher eine zerfließliche körnige Masse mit kleinen feinen Krystallen bildet, schwach alkalisch reagirt und Krystallwasser enthält; oder mesityloxyddoppelschwefelsauren Baryt, welcher in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen oder Tafeln krystallisirt.

Mesityloxyd = Phosphorsäure, Denyloxyd = Phosphorsäure wird gebildet, wenn man glasige Phosphorsäure in Essiggeist, was unter starker Wärmeentwicklung stattfindet, auflöst; neutralisirt man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und verdunstet zur Krystallisation, so erhält man mesitylphosphorsaures Natron, welches in schönen, feinen, rhomboidalen Tafeln krystallisirt, an der Luft verwittert, ohne dabei zu zerfallen, und in der Wärme im Krystallwasser schmilzt; Kane berechnet die Zusammensetzung dieses Salzes nach der Formel $(2NaO + P_2O_5) + (C_6H_5O + HO) + 5HO$, Berzelius aber nach der Formel $(2NaO + P_2O_5) + C_6H_5O + 6HO$.

Mesityloxyd = unterphosphorige Säure, Denyloxyd = unterphosphorige Säure soll sich bei der oben angegebenen Bereitung des Mesityljodides bilden und im Rückstand neben Pteleyljodid bleiben; bei überschüssigem Phosphor erstarrt der Rückstand zu einer Masse amianthähnlicher Krystalle, welche in Wasser löslich sind und dadurch von dem Pteleyljodid geschieden werden; die sauer und bitter schmeckende Lösung giebt bei der Neutralisation mit kohlensaurem Baryt ein unlösliches und lösliches Salz, welches letztere bei der Concentration und Abkühlung zu einer krystallinischen Masse geseht, die beim Kochen mit Weingeist in darin lösliches Jodbarium und in mesityloxydphosphorigsauren Baryt geschieden wird, welcher krystallinische weiße Körner bildet, ohne Reaction auf Pflanzenfarben ist, beim Erhitzen sich entzündet und unter Rücklassung einer schwarzen Masse mit reiner Phosphorflamme brennt, durch erwärmte Salpetersäure bestig angegriffen wird und nach Kane's Annahme der Formel $BaO + P_2O + C_6H_5O + HO$ entsprechend zusammengesetzt ist, wogegen aber andere von Demselben gefundene Resultate sprechen und Liebig der Meinung ist, daß auf 1 Aequiv. Baryt nur $1\frac{1}{2}$ Aequiv. Phosphor enthalten sind.

Mesitylchloral = $C_6H_4Cl_2O_2$. Wird Essiggeist mit denselben Vorsichtsmaßregeln, wie bei der Darstellung des Chlorals angegeben, mit Chlorgas gesättigt, so bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure ein ölarziger Körper, der bereits von Macaire und Marcet beschrieben, dann von Liebig untersucht und dessen Zusammensetzung von Dumas ermittelt und von Kane bestätigt worden ist. Nach dem Erhitzen im Wasserbad zur Verjagung der Salzsäure und nach dem Stehenlassen über Chlorcalcium, bildet der Mesitylchloral eine farblose, schwere, ölarartige Flüssigkeit von einem unerträglich durchbringenden, die Augen zum Thränen reizenden Geruch; er verursacht auf der Haut Blasen und Wunden, die viel schwerer heilen, als die von spanischen Fliegen, siedet bei 126° , wobei er unter Entwicklung von Salzsäure zerlegt wird, löst sich nicht in Wasser und erleidet durch Alkalien und concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare Veränderung. Nach

Kane löst er sich in überschüssiger warmer Kalilauge, wobei Chlorkalium entsteht und eine neue Säure, Pteleylsäure benannt, welche mit fast allen Metalloryden lösliche und krystallisirbare Salze bildet, aber noch nicht weiter untersucht ist.

Pteleylchlorid = C_6H_3Cl , bildet sich, wenn Chlorgas in Mesitylen geleitet wird; unter Entwicklung von Salzsäure erstarrt die Flüssigkeit bei der Sättigung mit Chlor zu einer krystallinischen Masse, die mit kochendem Aether behandelt wird, worin sich das Chlorid löst und beim Erkalten krystallisirt; durch wiederholtes Umkrystallisiren wird es gereinigt. Es ist im Aeusseren dem käuflichen schwefelsauren Chinin sehr ähnlich und bildet farblose, vierseitige Krystallnadeln, ist in sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig, löst sich nicht in Wasser, wird durch Kalihydrat nicht zersetzt und kann in einem Raum von Ammoniakgas ohne Veränderung erhitzt werden.

Pteleyljodid ist die gelbe glimmerartige Substanz, welche bei der Bereitung des Mesityljodides neben Mesityloryd-unterphosphoriger Säure im Rückstand bleibt; es besitzt alle Eigenschaften des Formyljodides, ist aber nahe bei der Glühhitze ohne Zersetzung flüchtig; Zusammensetzung ist unbekannt.

Salpetrigsaures Pteleyloryd = $C_6H_3O + NO_2$ (?) bildet sich neben Pteleylaldehyd bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf das doppelte Volumen Essiggeist; wird die sehr heftige Einwirkung durch äußere Abkühlung gemäßigt und gießt man nach Beendigung des Processes kaltes Wasser zu, so scheidet sich eine schwere, blaßgelbe Flüssigkeit ab, die bei schwächerer Einwirkung vorzugsweise aus salpetrigsaurem Pteleyloryd, bei stärkerer aber aus Pteleylaldehyd besteht; ersteres ist schwerer als Wasser und wird davon zersetzt; Papier damit getränkt und getrocknet glimmt beim Anzünden wie Feuerchwamm; in der Flamme einer Lampe erhitzt, zersetzt es sich mit einer heftigen Explosion; es ist ohne Zersetzung nicht flüchtig, verträgt aber 100° , ohne zu verdampfen; von Alkalien wird es mit brauner Farbe gelöst.

Pteleylaldehyd, Mesitylaldehyd = $C_6H_4O_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Essiggeist und wird rein dargestellt, wenn man Mesitylen so lange mit Salpetersäure kocht, bis keine Einwirkung mehr bemerkbar ist. Er bildet eine röthlich gelbe, dicke und schwere Flüssigkeit, hat einen süßlichen durchdringenden Geruch, löst sich schwierig in Wasser, leicht und mit gelbbrauner Farbe in Alkalien, absorbiert trocknes Ammoniakgas und bildet damit eine braune, harzähnliche Masse, die sich in Wasser löst und beim vorsichtigen Verdunsten in Krystallen anschießt; salpetersaures Silberoryd wird bei Zusatz von Kalilauge davon gefällt und beim Erwärmen damit reducirt.

Bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Essiggeist bildet sich nach Kane ein neutrales Kalisalz einer neuen Säure, welches bald in kohlensaures Kali und ein Kalisalz einer anderen neuen Säure zerfällt. Beide Säuren sind jedoch noch nicht untersucht.

Mit dem unpassenden Namen Dumasin bezeichnete Kane zuerst ein Nebenprodukt der trocknen Destillation essigsaurer Salze, welches sich aber nach Marchand als secundäres Zersetzungsprodukt überall da bildet, wo Essiggeist auftritt; es ist in diesem gelöst und wird von ihm dadurch geschieden, daß man die Lösung mit Schwefelsäure vermischt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Kalk oder Baryt neutralisirt, wobei das Dumasin in öligen Tropfen auf der Oberfläche

abgeschieden und durch Rectification gereinigt wird. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, siedet bei $+ 120^{\circ}$, ist in Dampfform von 5,204 spec. Gewicht, hat einen unangenehmen Harzgeruch und einen brennenden Geschmack und ist nach der Formel $C_{10}H_8O$ zusammengesetzt, also mit dem Laurineen-Campher isomer.

Das Metaceton bildet sich neben Essiggeist bei der trocknen Destillation eines Gemenges aus Zucker (s. S. 874 d. B.), Stärke oder Gummi und ist wie das Mesityloryd zusammengesetzt.

Das Verhalten des mit Ammoniakgas geschwängerten Essiggeistes gegen Schwefel ist von Zeise untersucht worden. Wird wasserfreier Essiggeist mit Ammoniakgas gesättigt und diese Flüssigkeit mit hinreichendem gepulverten Schwefel in Berührung gesetzt, so bildet sich eine grüne Lösung, die bald braungelb und dann kaffeebraun wird; sie ist alkalisch, selbst bei großem Ueberschuß von Schwefel und verwandelt sich bei fernerm Einleiten von Ammoniakgas und Zusatz von Schwefel endlich in eine röthlichbraune, dickflüssige, stark alkalische Masse von schwefelwasserstoffähnlichem, aber zugleich eigenthümlich unangenehmem Geruch; während des Processes, der unter Wärmeentwicklung stattfindet, tritt keine Gasart, namentlich kein Stickstoff auf. Die Masse ist vollständig in Weingeist und Essiggeist, aber nur mit Hinterlassung einer braunen harzartigen Masse in Aether löslich; aus der braunen ätherischen Lösung schlägt Wasser das Thacetone nieder, welches eine braungelbe, farnisartige Masse darstellt und sich in der Hitze unter Bildung von Schwefelwasserstoffammonium und einem dem Hirschhornöl sehr ähnlich riechenden Oele zersezt. — Durch Erhitzung der ursprünglichen Masse bei verschiedenen Wärmegraden erhielt Zeise verschiedene Zersezungsprodukte; so das Acethin als einen krystallisirbaren, flüchtigen Körper, das Therythrin als eine dunkelrothe, harzähnliche, spröde Masse, welche bei 100° schmilzt und in höherer Temperatur zersezt wird, das Melathin als ein schwarzes, pulverförmiger, gar nicht in Wasser und nur in sehr geringer Menge in Weingeist, Essiggeist, Aether und Schwefelalkohol löslicher, in der Hitze sich zersezender, aber schwer verbrennender Körper; ferner das Clathin als eine leichte, in Wasser unlösliche, mit stark ruhiger Flamme verbrennende Flüssigkeit (ein Weiteres im Journ. für prakt. Chemie XXIX. S. 371—382 und daraus im pharmac. Centralbl. 1843. S. 618 bis 623).

Das Verhalten des Platinchlorides gegen Essiggeist ist ebenfalls von Zeise untersucht worden; wird 1 Th. Platinchlorid mit $2\frac{1}{2}$ Th. Essiggeist destillirt und das Destillat öfters cohobirt, so gehen Salzsäure und ein ätherartiger Körper über, während ein saurer braungefärbter Rückstand bleibt, welcher mit Wasser oft ausgewaschen wird, wobei sog. Platinharz als ein brauner, pechartiger Körper hinterbleibt; die Waschlüssigkeiten trüben sich nach einiger Zeit und es bilden sich vom Boden des Gefäßes eine Menge gelber Krystalle, welche das Metacetylorylatin darstellen und in noch größerer Menge beim Verdampfen der Flüssigkeit im luftleeren Raum über Schwefelsäure erhalten werden; durch Auslösung und Krystallisation aus salzsäurehaltigem und reinem Essiggeist wird die Verbindung gereinigt; sie bildet kleine, nicht bestimmbare, schwefelgelbe Krystalle, ist fast geruchlos, verliert bei 100° nichts am Gewicht, verbrennt an der Luft erhitzt mit grüner Flamme und mit Hinterlassung von silberweißem Platin, giebt bei der trocknen Destillation Salzsäure

und einen eigenbümlich riechenden, zu einer öligen Flüssigkeit sich verdichtenden Dampf, löst sich wenig in Wasser und Weingeist, gar nicht in Aether, ohne Veränderung in kochender Salzsäure, mit brauner Farbe in Kalilauge, mit gelber in Lösungen von Chloralium und Chloratrium und ist nach der Formel $C_6H_5O + PtCl$ zusammengesetzt, weshalb sie von Liebig mit dem Namen *Mesityloryd-Platinchlorür* bezeichnet worden ist. — Die Mutterlauge von dieser Verbindung trübt sich bei der Destillation, es entsteht Gasentwicklung, worauf die Flüssigkeit wieder klar und farblos wird, während sich Pyraceplatin als ein schwarzes, flockiges Pulver niederschlägt, das sich beim Erhitzen mit Explosion entzündet. — Das sog. Platinharz oder Chloraceplatin ist spröde wie Harz, von glasigem Bruch und pulverisierbar, in der Wärme weich und kneibar, verbrennt unter Hinterlassung von Platin mit Flamme und löst sich gänzlich in Essiggeist und Kalilauge, aber nur theilweise in Weingeist und Aether.

Anhang.

Unter dem Namen *Cadet'sche rauchende Flüssigkeit* ist eine brennbare Flüssigkeit bekannt, die zuerst von Cadet durch Destillation von essigsaurem Kali mit weißem Arsenik dargestellt und bald darauf von Durande untersucht, aber erst in der neueren Zeit ihrer wahren Natur nach von Dumas und Bunsen erkannt wurde. Legterer benannte sie, von der Ansicht ausgehend, daß sie dem Alkohol analog zusammengesetzt sei, *Alkarsin*. — Die Darstellung und weitere Behandlung des Alkarsins ist eine der gefährlichsten und muß am besten im Freien oder unter einem gut ziehenden Schornstein geschehen. Gleiche Gewichtstheile essigsaures Kali und arsenige Säuren werden innigst vermengt, im Sandbad in einer Glasretorte erhitzt, an welche ein mit Eis umgebener Kühlapparat und eine tubulirte Vorlage gefügt ist, in deren Tubulatur sich ein hinreichend langes Gasleitungsrohr zur Ableitung der auftretenden Gasarten befindet. Die Erhitzung wird langsam bis zum Rothglühen gesteigert; es entwickeln sich Kohlensäure, brennbare Gasarten, die trotzdem, daß sie kein Arsen enthalten, höchst nachtheilig einzuathmen sind, und metallisches Arsen, welches sich theils in dem Retortenhalshals, theils in der Vorlage verdichtet; in letztere gehen zwei Flüssigkeiten über, eine schwerere, aus Alkarsin und einer anderen schwierig flüchtigen arsenhaltigen Substanz bestehende, und eine leichtere, aus Essiggeist, Essigsäure und Wasser bestehende. Nach beendigtem Prozeß muß man den Apparat ruhig zusammenlassen, bis er vollkommen erkaltet ist, indem ein rascher Luftzutritt leicht Entzündung des Alkarsins verursacht. Nach dem Abnehmen der Vorlage wird das Alkarsin, welches durch die darüber liegende andere Schichte gegen den Einfluß der atmosphärischen Luft geschützt ist, mittels eines mit Wasser gefüllten und mit dem längeren Schenkel in eine Flasche unter Wasser reichenden Heber in diesen übergeführt, die zuletzt mit übergebende obere Schicht durch Nachfließenlassen von ausgekochtem Wasser weggespült und das Alkarsin so oft mit ausgekochtem Wasser geschüttelt, als dieses noch Essigsäure auszieht, wobei man jedesmal das Waschwasser mittels eines Hebers nur so weit abnimmt, daß das Alkarsin immer davon bedeckt bleibt. Es ist jedoch noch nicht vollkommen rein, sondern muß in einem sauerstofffreien Raum über Kalihydrat oder Baryterde rectificirt werden.

Das Alkarsin bildet eine farblose, wasserhelle, ätherartige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von ohngefähr 1,462 spec. Gewicht bei 15°;

nach einer annähernden Bestimmung siedet es bei 150° , wird erst über 195° unter Abscheidung von Arsen zersezt und erstarrt bei -23° zu kleinen weißen, seidenglänzenden Schuppen; es hat einen unangenehmen, an Arsenwasserstoff erinnernden Geruch, reizt die Augen zum Thränen und bewirkt ein lang anhaltendes Gefühl von Reizung in der Nase; längeres Einathmen einer nach Alkarsin riechenden Luft erzeugt Nebelbefinden und Druck auf der Brust; Körper, die mit Alkarsin in Berührung gekommen sind, behalten lange dessen Geruch, und wenn er verschwunden ist, tritt er beim Befeuchten wieder hervor; auf die Haut gebracht, verursacht er heftiges Jucken; der Geschmack ist dem Geruch ähnlich und innerlich genommen wirkt es als ein heftiges Gift. Das Alkarsin löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht und in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether; Wasser nimmt Geruch und Geschmack an.

Das Alkarsin zieht ungemein begierig Sauerstoff an; an freier Luft stößt es einen dicken weißen Rauch aus, erhitzt sich dabei schnell, entzündet sich und verbrennt mit einer fahlen Flamme unter Bildung von Kohlenensäure, Wasser und arseniger Säure; ein einige Ellen hoch herunterfallender Tropfen entzündet sich, bevor er zu Boden gelangt; in einem offenen Gefäß mit Wasser bedeckt verschwindet das Alkarsin nach und nach vollständig, wobei es in Alkargen (s. unten) verwandelt wird. Es löst Schwefel mit brauner Farbe auf und läßt sich mit geschmolzenem Schwefel in allen Verhältnissen vermischen; beim Erkalten krystallisirt ein Theil desselben in Nadeln heraus; Phosphor wird in der Wärme gelöst und scheidet sich beim Erkalten wieder aus; Chlorgas und Brom bewirken Entzündung; Jod wird zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, aus der sich weiße, bei Zusatz von Jod verschwindende Krystalle absetzen. Kalium verliert bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit darin seinen Glanz, es entwickelt sich etwas Gas und später entsteht ein dicker weißer Brei; in der Wärme erfolgt aber eine heftige Zersezung mit Feuererscheinung. Mit Schwefelsäurehydrat bildet das Alkarsin eine in feinen Nadeln krystallisirende, in Wasser lösliche Verbindung; mit rother rauchender Salpetersäure explodirt es unter glänzender Feuererscheinung. Bei der Digestion mit Quecksilberchlorid wird es allmählig in eine weiße voluminöse Masse verwandelt, welche beim Kochen mit Wasser unter Rücklassung von Quecksilberchlorür eine Auflösung giebt, aus der beim Erkalten seidenglänzende, luftbeständige Schuppen krystallisiren, deren wässerige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen salpetersäurehaltigen Niederschlag giebt. Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydsulfate werden von Alkarsin reducirt; von Kalilauge wird es zu einer braunen Flüssigkeit gelöst. Zusammensetzung s. unten.

Wird Alkarsin mit Chlorwasserstoffsäure vermischt der Destillation unterworfen, so geht Chlorarsin als eine sehr bewegliche Flüssigkeit über; es ist schwerer als Wasser, siedet bei $109,3^{\circ}$, wird bei -41° noch nicht fest, hat einen sehr edelhaften Geruch, entzündet sich bei der Erhigung an der Luft oder beim Einbringen in Chlorgas, verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft in einen krystallisirbaren, in Wasser löslichen Körper, löst sich nicht in Wasser und Aether, aber in Weingeist und Säuren, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure Salzsäure, giebt mit Quecksilberchlorid dieselbe Verbindung wie das Alkarsin, und wird von einer weingeistigen Kalilösung in der Wärme in Chlorkalium und eine ätherartige, höchst unangenehm riechende, dem Hydrarsin

(s. unten Alkargen) sehr ähnliche Flüssigkeit verwandelt und durch Kupferoxyd bei schwacher Erwärmung zerlegt. — Gleichzeitig mit dem Chlorarsin wird Erytharsin gebildet, welches zinnoberroth, nicht flüchtig und ohne Geruch ist, beim Erhitzen mit Selengeruch verbrennt, und durch Salpetersäure entzündet und von keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung aufgenommen wird.

Das Sulpharsin entsteht bei der Zersetzung des Alkarsins mit Schwefelwasserstoff oder bei der Destillation mit Schwefelbarium, und stellt eine wasserhelle, ätherartige, höchst unangenehm riechende Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser und darin nicht löslich ist. — Bromarsin, Jodarsin, Fluorarsin und Cyanarsin werden durch Destillation der entsprechenden Wasserstoffsäuren mit Alkarsin dargestellt, sind flüchtig, flüchtig, sehr übelriechend und werden bei -40° noch nicht fest; die Cyanverbindung ist äußerst giftig. Diese Verbindungen sind jedoch, mit Ausnahme des Chlorarsins, noch nicht elementarisch untersucht worden.

Das Alkargen ist das Produkt von dem gemäßigten Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes auf Alkarsin; man übergießt letzteres in einem offenen Gefäß mit Wasser, wobei das Alkarsin den Sauerstoff desselben anzieht, der immer wieder durch die Luft ersetzt wird; das Produkt löst sich anfangs wieder in Wasser auf, zuletzt ist aber das Alkarsin in eine krystallinische Masse verwandelt, die nicht früher von dem überstehenden Wasser getrennt wird, bis alles Alkarsin oxydirt ist. Neben Alkargen und arseniger Säure bildet sich hierbei auch Hydrarsin, welches eine ätherartige, übelriechende, in Wasser lösliche, noch nicht näher untersuchte Flüssigkeit ist. Die krystallinische Masse wird mit mehr Wasser übergossen, die Flüssigkeit von der ungelösten arsenigen Säure abgegossen und so weit eingedampft, bis sie zu einer festen Masse gesteht, die durch starkes Pressen zwischen Löschpapier von dem größten Theil des Hydrarsins befreit und dann mit siedendem, wasserfreiem Weingeist behandelt wird; die beim Abkühlen sich abscheidenden Krystalle werden gepreßt, umkrystallisirt, in der wässerigen Lösung (zur Entfernung der letzten Spur von arseniger Säure) mit Eisenoxydhydrat digerirt, die Lösung zur Krystallisation verdunstet und das eisenhaltige Alkargen durch Umkrystallisation aus Weingeist gereinigt.

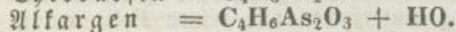
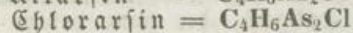
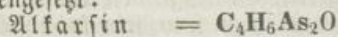
Das Alkargen krystallisirt in spröden, glasglänzenden, vollkommen durchsichtigen und farblosen, wohl ausgebildeten, geschobenen, vierseitigen Prismen mit ungleicher, gegen die Seitenflächen schräg eingesezierter Zuspitzung, ist an trockner Luft beständig, an feuchter zerfließlich, schmilzt bei $+200^{\circ}$ unter theilweiser Zersetzung und erstarrt erst bei 90° wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse, wird bei 230° braun, löst dabei nach Alkarsin riechende Dämpfe aus und setzt Arsen und arsenige Säure ab, und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether, durch welchen es aus der weingeistigen Lösung niedergeschlagen wird; es löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure, aus der es ohne Veränderung wieder krystallisirt, und wird selbst durch wasserfreie Schwefelsäure nicht zersetzt. Es besitzt eine schwach saure Reaction, verbindet sich mit den Alkalien zu gummiartigen Verbindungen und löst in der Wärme Eisenoxydhydrat und Kupferoxydhydrat, die sich beim Verdampfen der Lösungen wieder abscheiden. Das Alkargen wird durch Zinnchlorür, phosphorige und phosphatige Säure unter Verlust von Wasser und Sauerstoff in Alkarsin verwandelt; durch Schwefelwasserstoff

wird es nur weißlich getrübt, aber kein Schwefelarsen abgeschieden, und beim Erwärmen scheiden sich ölarartige Tropfen von Sulpharsin mit starkem, durchdringenden Lauchgeruch ab. — Zusammensetzung s. unten; scheint nicht giftig zu sein.

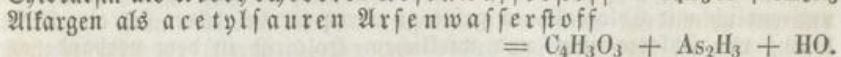
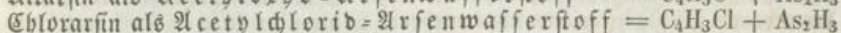
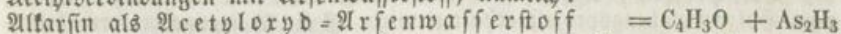
Durch Destillation von Arksin mit Quecksilbercyanid erhält man eine sehr schön krystallisirende, der Osmiumsäure gleichende Verbindung, von der Bunsen vermuthet, daß sie dem Arksin analog zusammengesetzt sei, weshalb sie Cyanarsin benannt worden ist; ihr Geruch ist sehr betäubend und Ohnmacht erregend; durch Zinnchlorür wird sie in Arksin und Cyanwasserstoffsäure verwandelt.

Das Kakodyl ist das Produkt der Einwirkung von Zink auf Chlorarsin; dieses löst das Zink ohne Gasentwicklung auf und zeigt sich bei Ueberschuß des Metalles und Erwärmung bis auf 100° keine Einwirkung mehr, so wird die gebildete Masse mit Wasser behandelt, welche das Chlorzink löst, die dabei sich abscheidende Flüssigkeit mit Kalk und Choralcium entwässert und mit Zink destillirt. Man erhält auf diese Weise das Kakodyl als eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche bei 6° fest wird und bei 170° siedet, bei 500° in Arsen und die beiden Kohlenwasserstoffgase zerfällt und an der Luft sich augenblicklich entzündet, bei gemäßigtem Zutritt derselben aber nur zu Arksin oxydirt.

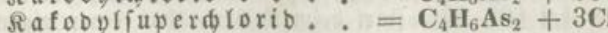
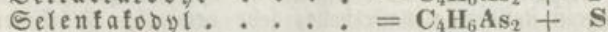
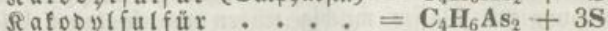
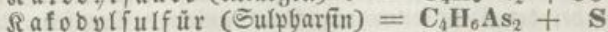
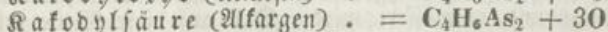
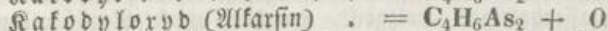
Die beschriebenen Verbindungen sind nach nachstehenden Formeln zusammengesetzt:



Berzelius und mit ihm auch Liebig betrachten diese Körper als Acetylverbindungen mit Arsenwasserstoff, nämlich:



Bunsen betrachtet aber das Kakodyl, welches nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{As}_2$ zusammengesetzt, also Weingeist ist, in welchem der Sauerstoff durch Arsen vertreten wird, als das Radikal der beschriebenen und verschiedener anderer Verbindungen, welche dann durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden.



Alcohol Ligni.

Spiritus pyrolignosus, Holzgeist, Holzspiritus, Holzalkohol, Methylorydhydrat.

Diese bei der trocknen Destillation des Holzes auftretende und aus dem wässerigen Theile des Destillates zu gewinnende brennbare Flüssigkeit wurde von Taylor im Jahr 1812 entdeckt und bald darauf schon als Brennmaterial benützt. Obgleich sie erst 10 Jahre später von Taylor beschrieben wurde, erregte sie doch so sehr die Aufmerksamkeit der Chemiker, daß sich hinter einander Colin, J. W. Döbereiner, Macaire und Marcet, Dumas und Peligot, Weidmann und Schweizer, Kane, Gregory, Liebig, Gmelin u. A. mit der Untersuchung derselben beschäftigten und namentlich die von Dumas und Peligot über den Holzgeist angestellten Untersuchungen, als eine der schönsten Arbeiten, welche in diesem Theil der Chemie ausgeführt worden sind, die wichtigsten Resultate geliefert haben. Es fanden sich aber bedeutende Differenzen in den Untersuchungen der verschiedenen Chemiker, namentlich in den von Dumas und Peligot und in den von Liebig dargelegten Resultaten, die aber nach den Untersuchungen von Weidmann und Schweizer ihren Grund darin haben, daß bei der trocknen Destillation des Holzes, je nach der stattfindenden Temperatur, die Bildung verschiedener Produkte bedingt wird, und der rohe Holzgeist ein Gemenge von Wasser, reinem Holzgeist, essigsaurem Holzäther, Xylit, Mesit u. s. w. sein kann; Dumas und Peligot untersuchten einen Holzgeist, der ganz daraus bestand, während der von Liebig untersuchte fast reiner Xylit war; letzterer aber die von ersteren aufgestellten Ansichten als die richtigen anerkannte.

Der Holzgeist, wie er bei der Rectification der wässerigen Theile vom Holzverkohlungsprozeß erhalten wird, ist ein Gemenge der erwähnten brennbaren Flüssigkeiten, welches mehrere Male über frischen Kalk rectificirt und endlich mit Chlorcalcium gesättigt wird; hierbei bildet sich eine Auflösung von Chlorcalcium und wirklichem Holzgeist in dem vorhandenen Wasser, welche die Eigenschaft hat, beim Siedepunkt des Wassers nur wenig oder gar nicht zerlegt zu werden; man destillirt die mit überschüssigem Chlorcalcium versetzte Auflösung im Wasserbad so lange, als noch flüchtige Materien, wie Mesit, Xylit u. s. w. übergehen und bringt dann zu dem Rückstand in der Retorte ein ihm gleiches Volumen Wasser, worauf die Destillation im Wasserbad fortgesetzt wird; das nun Uebergehende ist wasserhaltiger Holzgeist, welcher durch Rectification über Aeskalk gereinigt und entwässert wird. Der auf diese Weise erhaltene Holzgeist giebt bei der Destillation manchmal anfangs Tropfen, die sich bei der Vermischung mit Wasser milchig trüben und so lange besonders aufgesammelt werden, bis sie diese Eigenschaft verloren haben.

Der Holzgeist stellt eine wasserbelle, sehr bewegliche Flüssigkeit dar, ist bei 20° von 0,798, in Dampfform von 1,120 spec. Gewicht, siedet nach Dumas unter einem Druck von 761^{mm} bei 66,5°, nach Kane unter dem von 771^{mm} bei 60°, sößt stark beim Kochen, hat einen eigenthümlichen, aromatisch-brenzlichen, dem Essigäther und Weingeist ähnlichen Geruch, ist leicht entzündlich und brennt mit wenig leuchtender Flamme, ist neutral, mischt sich mit Wasser ohne Trübung, mit Weingeist, Aether und den meisten ätherischen Oelen in allen Verhältnissen und löst Schwefel und Phosphor in geringer Menge und viele Harze. An glühendem Platin

verbrennt der Holzgeist langsam und bei der Berührung mit Platin-schwarz und Luft oder bei der Destillation mit Braunstein und Schwefel-säure entstehen eine Reihe von Oxydationsprodukten, von denen die Ameisensäure und ein anderer Körper, der Formomethylal (s. unten) die bemerkenswertheften sind; mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, wird er in Oxalsäure und Wasser verwandelt und durch Chlor zerlegt er sich schnell und leicht unter starker Wärmeentwicklung in chlorhaltige Produkte. In Berührung mit Kalium entwickelt der Holzgeist Wasserstoffgas und es entsteht eine Verbindung von Holzäther mit Kali, welche gelöst bleibt; er löst die Alkalien auf und in diesen Lösungen bildet sich bei Zutritt der Luft ein gelber, harzartiger Körper. Der Holzgeist ist nach Dumas und Peligot der Formel $C_2H_4O_2$ entsprechend zusammengesetzt und bildet mit Kalk, Baryt und Chlorcalcium krystallisirbare Verbindungen. Der Holzgeist-Baryt wird erhalten, wenn man reinen Baryt in Holzgeist auflöst und die Lösung im luftleeren Raum verdunstet, wobei die Verbindung in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt; er schmilzt in der Wärme, giebt in erhöhter Temperatur anfangs unzerlegten Holzgeist, später eine blattige Flüssigkeit mit Rücklassung von kohlensaurem Baryt und Kohle und besteht nach Dumas aus 70,5 Th. Baryt und 29,5 Th. Holzgeist, was der Formel $BaO + C_2H_4O_2$ entspricht. Das Holzgeist-Chlorcalcium wird durch Lösen des Chlorcalciums in Holzgeist erhalten; es findet starke Wärmeentwicklung statt und bei der Abkühlung krystallisirt die Verbindung aus der verdünnteren Lösung in breiten, sechsseitigen, an der Luft zerfließlichen Tafeln; die concentrirtere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; durch Wasser wird der Holzgeist abgeschieden; nach Kane besteht die Verbindung aus 46,7 Th. Chlorcalcium und 53,3 Th. Holzgeist, was der Formel $CaCl + 2C_2H_4O_2$ entspricht.

Der Holzgeist wird zu verschiedenen technischen Zwecken benutzt; er kann als Brennmaterial für Lampen benutzt werden, giebt aber weniger Wärme als der Weingeist und verdunstet rascher; mit $\frac{1}{4}$ über Kalk rectificirtem Terpenthinöl vermischt, giebt er eine Flüssigkeit, welche in Weingeistlampen mit schön weißer, nicht rußender Flamme verbrennt. Für die Bereitung von Harzfirnissen ist er nicht so anwendbar als der Weingeist, da diese zu rasch verrotten und deshalb nach dem Auftragen auf Möbles sich nicht gut poliren lassen. In England soll man ihn ohne Unbequemlichkeit als berauschendes Mittel versucht haben; nach der mündlichen Mittheilung eines jungen Arztes, Hrn. Dr. Haller aus Tübingen, soll er aber in Quantitäten von 5 bis 6 Unzen (wahrscheinlich mit Wasser verdünnt) getrunken, keine Berausung verursachen. In der Heilkunde ist er bis jetzt noch nicht angewendet worden.

Nach den Untersuchungen von Dumas und Peligot ist die chemische Constitution des Holzgeistes der des Weingeistes ganz analog; er ist nämlich wie dieser das Drydhydrat eines hypothetischen Radikals, dessen Zusammensetzung durch die Formel O_2H_3 ausgedrückt wird und welches Methyl benannt worden ist. Die Verbindungen des Methyls mit Sauerstoff, den Salzzengern u. s. w. entsprechen wiederum den Aethylverbindungen und können durch Behandlung des Holzgeistes mit Schwefelsäure und den Wasserstoffsäuren der Salzzenger dargestellt werden.

Methyloryd, Holzäther = C_2H_4O , wird erhalten, wenn man gleiche Raumtheile Holzgeist und Schwefelsäurehydrat in einer Retorte erhitzt und die auftretenden Gasarten zuerst durch Kaltmilch und dann

durch reines Wasser leitet, welches sich in mehreren, durch Gasleitungs-
röhren verbundenen Flaschen befindet und das gebildete Methyloxyd auf-
löst; durch gelindes Erwärmen der wässerigen Lösung wird das Methyloxyd
ausgetrieben und über Quecksilber aufgesammelt, wo es durch
Stehenlassen über Kalihydrat von dem mit übergegangenem Wasser und
unzersehtem Holzgeist befreit wird. Das Methyloxyd bildet ein farbloses
Gas von 1,6008 spec. Gewicht, wird bei -16° nicht flüchtig, ist leicht
entzündlich, hat einen angenehmen Aethergeruch, löst sich in $\frac{1}{37}$ seines
Volumens Wasser, theilt diesem einen Aethergeruch und einen heißen-
den Geschmack mit und wird in noch größerer Menge von Weingeist,
Holzgeist und concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und aus letzterer
durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Das Methyloxyd vereinigt
sich beim gleichzeitigen Einleiten desselben und wasserfreier Schwefelsäure
in einem abgekühlten Ballon mit dieser zu neutralem schwefelsaurem
Methyloxyd (Regnault) und bildet mit den übrigen Sauerstoffsäuren
neutrale und saure Methyloxydsalze. Es ist mit dem Weingeist gleich
zusammengesetzt, denn $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ist = $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (Weingeist).

Methyloxydhydrat = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{HO}$, ist der Holzgeist.

Methylchlorür = $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, wird erhalten, wenn man schwefel-
saures Methyloxyd mit trockenem Kochsalz oder Holzgeist mit Braunstein
und Schwefelsäure der Destillation unterwirft und das Produkt derselben
zur Entfernung von schwefeliger Säure, Holzgeist und Holzäther durch
Wasser leitet. Er ist ein farbloses Gas von 1,7378 spec. Gewicht, wird
bei -18° nicht flüchtig, hat einen ätherartigen Geruch und süßlichen
Geschmack, ist entzündlich, brennt mit leuchtender, grünesäuerter Flamme
und löst sich nur wenig in Wasser.

Methylbromür = $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, ist noch nicht untersucht worden.

Methyljodür = $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$, wird auf die Weise erhalten, daß man
12 bis 15 Th. Holzgeist mit 8 Th. Jod in eine Retorte bringt, dann
nach und nach und in kleineren Stücken 1 Th. Phosphor zusetzt und das
Ganze der Destillation unterwirft; durch Vermischen des Destillates mit
Wasser scheidet sich das Methyljodür ab. Nach der Rectification über
Chlorcalcium und Bleioxyd stellt es eine farblose Flüssigkeit von 2,237
spec. Gewicht bei 21° dar, ist in Dampfform von 4,883 spec. Gewicht,
siedet bei 40 bis 50° , ist schwer entzündlich und hat einen ätherartigen
Geruch und Geschmack.

Methylfluorür = $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, wird durch Destillation von schwefel-
saurem Methyloxyd mit Fluorkalium erhalten und bildet ein farbloses
Gas von 1,186 spec. Gewicht, ist entzündlich, brennt mit blauer Flamme,
hat einen angenehmen ätherartigen Geruch und löst sich in seinem
 $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser.

Methylcyanür = $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cy}$, wird durch Destillation von schwefel-
saurem Methyloxyd mit Cyankalium erhalten und stellt eine ätherartige,
in Wasser unlösliche, nicht näher untersuchte Flüssigkeit dar. — Nach
Gregory kann sich das Methylcyanür mit anderen Cyaniden und Salzen
verbinden; wird nämlich in einer concentrirten Lösung von Blutlaugen-
salz schwefelsaures Methyloxyd-Kali aufgelöst und abgedampft, so krystallisirt
ein gelbes Salz in quadratischen Tafeln, welches in Wasser leicht, aber
nicht in Weingeist von 0,845 spec. Gewicht löslich ist und die Elemente
von $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cy} + 3\text{FeCy} + 4\text{KCy} + 8\text{HO}$ enthält; sobald sich von diesem
Salz nichts mehr ausscheidet, giebt die dann zur Trockene verdunstete Mutter-
lauge an kochendem Weingeist ein anderes Salz ab, welches farblos und

krySTALLINISCH ist und die Elemente von $3(KO + 2SO_3) + C_2H_3O + C_2H_3Cy$ enthält.

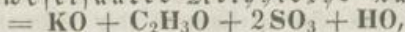
Methylsulfür = C_2H_3S , wird durch Destillation von schwefelsaurem Methyloryd mit Schwefelkalium oder Schwefelcalcium erhalten und stellt eine ölarartige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit dar, die einen sinkenden, knoblauchartigen, lang anhaltenden Geruch besitzt.

Methylsulfhydrat, Methylsulfür = Schwefelwasserstoff = $C_2H_3S + HS$, wird erhalten, wenn schwefelsaures Methyloryd mit schwefelwasserstoffsaurem Schwefelkalium der Destillation unterworfen wird. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, ist leichter als Wasser, sehr flüchtig, siedet schon bei 21° , hat einen weit unangenehmeren Geruch, als der Methylsulfür = Schwefelwasserstoff, und verhält sich gegen Bleioryd und Quecksilberoryd, wie die Aethylverbindung; das Quecksilbersalz ist weiß und krystallisirt aus der kochend bereiteten weingeistigen Lösung in weißen, glänzenden, bei 100° nicht schmelzenden Blättern.

Schwefelsaures Methyloryd, neutrales = $C_2H_3O + SO_3$, bildet sich bei der Berührung von Methyloryd und dampfförmiger wasserfreier Schwefelsäure und läßt sich auch auf die Weise darstellen, daß man 1 Th. Holzgeist mit 8 bis 10 Th. Schwefelsäurehydrat der Destillation unterwirft, wobei neben einer dünneren Flüssigkeit eine ölarartige übergeht, deren Menge sich fortwährend vermehrt; das Destillat wird mit kaltem Wasser gewaschen, das darin Unlösliche mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt und dann über Aeskalk rectificirt. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,324 spec. Gewicht bei 22° , siedet bei 188° und destillirt unverändert über, hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,565^o und besitzt einen knoblauchartigen Geruch. Das schwefelsaure Methyloryd zerfällt sich langsam in Berührung mit kaltem, schnell mit heißem Wasser, wobei Methylorydhydrat und saures schwefelsaures Methyloryd entstehen; wasserfreie Alkalien wirken nicht darauf, während es durch die Hydrate derselben wie durch Wasser zerfällt und die saure Verbindung mit dem Alkali zu einem Doppelsalz zusammentritt. Durch Erhitzung mit den Sauerstoff- oder Haloidsalzen entstehen die entsprechenden Verbindungen des Methylorydes mit den Säuren oder des Methyls mit den Salzzeugern. Wird das schwefelsaure Methyloryd mit Ammoniakgas oder auch mit wässerigem Ammoniak in Berührung gebracht, so findet eine heftige Einwirkung statt, so daß im letzteren Fall die Flüssigkeit stark aufwallt; beim Verdunsten im luftleeren Raum schießt Sulfomethylan in großen, durchsichtigen, an der Luft zerfließenden Krystallen an, welche nach der Formel $(C_2H_3O + SO_3) + (H_3N + SO_3)$ zusammengesetzt sind.

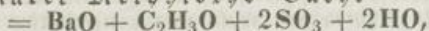
Schwefelsaures Methyloryd, saures = $C_2H_3O + 2SO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf die neutrale Verbindung oder beim Vermischen des Holzgeistes mit Schwefelsäure; die Mischung der letzteren aus gleichen Theilen wird bis zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem, zuletzt mit reinem Baryt gesättigt, der Ueberschuß des letztern durch einströmende Kohlensäure abgeschieden und dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig vermischt, bis aller Baryt abgeschieden ist, worauf das Filtrat im luftleeren Raum verdunstet wird. Es bildet eine farblose, syrupartige Flüssigkeit, welche an trockener Luft zu einem Hauswerk von feinen weißen Nadeln erstarrt, selbst im luftleeren Raum, noch schneller aber in der Wärme zerfällt und mit den Basen Doppelsalze bildet, die sich beim Kochen oder Abdampfen wie die entsprechenden Aethyloryd-

verbindungen verhalten und bei der trockenen Destillation neben anderen Produkten eine reichliche Menge von neutralem, schwefelsaurem Methyloxyd liefern. Schwefelsaures Methyloxyd-Kali



wird durch Zersetzung des Baryt- oder Bleisalzes mit kohlensaurem Kali erhalten und krystallisirt in kleinen, perlmutterglänzenden rhomboidalen Tafeln, die an der Luft feucht werden. Schwefelsaurer Methyloxyd-Kalk = $\text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + 2\text{SO}_3$, krystallisirt in wasserfreien, zerfließlichen Octaëdern.

Schwefelsaurer Methyloxyd-Baryt



krystallisirt in quadratischen Blättern oder Tafeln, welche an der Luft verwittern und beim Erhitzen decrepitiren, ohne zu schmelzen. Schwefelsaures Methyloxyd-Bleioxyd = $\text{PbO} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + 2\text{SO}_3 + \text{HO}$, krystallisirt in langen, zerfließlichen Prismen, zuweilen auch mit 2 Aequiv. Krystallwasser und ist dann mit dem Barytsalz isomorph. — Läßt man in wasserfreien und künstlich abgekühlten Holzgeist die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure langsam einströmen, verdünnt dann mit Wasser und sättigt mit Baryt, so erhält man nach Dumas und Peligot beim Verdunsten im luftleeren Raum das Barytsalz einer neuen Säure, der Isomethionsäure, welches ganz die Zusammensetzung des schwefelsauren Methyloxyd-Barytes hat, aber ganz andere Eigenschaften besitzt; Berzelius hegt die Vermuthung, daß es Methyloxyd-Superoxyd = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_5$ sei.

Phosphorsaures Methyloxyd, saures = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ (?) soll sich bei der Bereitung des Methyloxyds bilden, ist aber noch nicht untersucht.

Salpetersaures Methyloxyd = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{NO}_3$, wird erhalten, wenn man in einer Retorte mit gutem Kühlapparat 1 Th. salpetersaures Kali mit einer Mischung aus 2 Th. Schwefelsäurehydrat und 1 Th. Holzgeist übergießt; die Mischung erhitzt sich stark und ohne äußere Erwärmung, geht in die Vorlage eine Flüssigkeit über, die aus zwei Schichten besteht, von denen die schwerere das salpetersaure Methyloxyd, die leichtere wahrscheinlich ameisen-saures Methyloxyd ist; erstere wird abgeschieden, über Chlorcalcium und Bleiglätte im Wasserbad rectificirt und die zuletzt übergehenden Portionen als reines salpetersaures Methyloxyd aufgesammelt. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von 1,182 spec. Gewicht bei 22°, hat einen schwach ätherartigen Geruch, siedet bei 66°, ist entzündlich und verbrennt auf einmal mit gelber Flamme; wird sein Dampf bis über 120° erhitzt, so zerlegt er sich mit einer äußerst gewaltsamen Explosion. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Holzgeist und Aether und wird durch Ammoniak oder wässrige Kalilauge nur langsam, durch eine geistige Kalilösung aber rasch in salpetersaures Kali und in Holzgeist zerlegt. — Eine dem Salpeteräther, d. h. dem salpetrigsauren Methyloxyd analoge Verbindung des Methyloxydes ist noch unbekannt, so wie es auch nicht gelungen ist, den Holzgeist unmittelbar durch Salpetersäure in salpetersaures Methyloxyd zu verwandeln.

Kohlen-saures Methyloxyd = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{CO}_2$ ist unbekannt; Dumas und Peligot haben aber auf dieselbe Weise, wie bei der Aethylverbindung angegeben, ein Doppelsalz, das kohlen-saure Methyloxyd-Kali, erhalten, welches ein weißes Pulver war.

Chlor-kohlen-saures Methyloxyd = $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl}$ entsteht, wenn

Holzgeist Chlorkohlenoxydgas absorbiert; durch Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser wird die Verbindung abgeschieden, welche über Bleioxyd destillirt und dann mit Chlorcalcium in Berührung gelassen wird. Es ist farblos, öllartig, sehr flüchtig, schwerer als Wasser, von durchdringendem Geruch, leicht entzündlich und mit grüner Flamme brennbar. Wird es mit Ammoniak in Berührung gesetzt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt zuerst Salmiak und dann im luftleeren Raum ein neuer Körper, das Urethylan in Nadeln, welche leicht zerfließlich sind.

Dralsaures Methyloxyd = $C_2H_3O + C_2O_3$, wird erhalten, wenn gleiche Theile Schwefelsäurehydrat, Dralsäure und Holzgeist oder 2 Th. Schwefelsäurehydrat, 1 Theil saures dralsaures Kali und 1 Theil Holzgeist der Destillation unterworfen und das Destillat, welches zum Theil aus festem, zum Theil aus flüssigem, in Holzgeist gelöstem dralsaurem Methyloxyd besteht, nach dem Verdampfen des Holzgeistes an einem warmen Ort und Auspressen über Bleioxyd rectificirt wird. Es bildet eine weiße, feste, glänzende, durchscheinende, aus dünnen rhomboidalen Tafeln bestehende Masse oder (aus der warm bereiteten Lösung in Weingeist oder Holzgeist anschießend) große durchsichtige Krystalle, schmilzt bei 51° und siedet bei 161° , ist unzersezt flüchtig, zerfällt beim Uebergießen mit Wasser in Dralsäurehydrat und Holzgeist und wird durch wässriges Ammoniak in Dramid und Holzgeist, durch Ammoniakgas aber im Schmelzen in einen eigenthümlichen Körper, Dramethylan oder dralsaures Methyloxyd - Dramid = $C_6H_3NO_6$ oder $(C_2H_3O + C_2O_3) + (C_2O_2 + H_2N)$ verwandelt, welches eine feste, weiße Masse bildet und aus der Auflösung in Weingeist beim Verdampfen in perlmutterglänzenden Würfeln krystallisirt.

Doppelt kohlen-saures Methyloxyd = $C_2H_3O + CS_2$ bildet sich in Verbindung mit Metalloxyd wie die entsprechende Aethylverbindung.

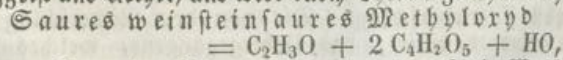
Doppelt cyanursäures Methyloxyd
= $3 C_2H_3O + 2 Cy_3O + 6 HO$,

wird nach Richardson wie die entsprechende Aethylverbindung erhalten und ist dieser in den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten ganz analog, was von Liebig und Wöhler bestätigt worden ist.

Essigsäures Methyloxyd = $C_2H_3O + C_2H_3O_2$, ist in reichlicher Menge im rohen Holzgeist enthalten und wurde von Reichenbach, der es für eine eigenthümliche Flüssigkeit hielt, im Laubholztheer entdeckt und unter dem Namen Mesit beschrieben. Man erhält es aus dem rohen Holzgeist, in welchem es nach Berzelius den größeren Bestandtheil ausmacht, auf die Weise, daß man diesen zur Hälfte abdestillirt und das Destillat in kleinen Portionen mit feinpulverigem Kalkhydrat vermischt und umschüttelt, um das aufgelöste Del in eine braune, harzige Masse zu verwandeln; der Kalk wird so lange zugesetzt, als er sich noch gelb färbt und dann die hiervon abgegossene helle Flüssigkeit mit einer im Sieben gesättigten Alaunlösung in kleinen Antheilen so lange vermischt, bis aller aufgelöster Harzkalk zersezt und durch das freiwerdende Ammoniak ein Theil der Thonerde ausgeschieden wird, die sich in Verbindung mit Harz und Farbstoff niederschlägt. Die von dem Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wird destillirt, das Uebergegangene, welches noch einen brenzlichen Geruch besitzt, mit einem reinen, fetten Oele geschüttelt, dann in einem Dumont'schen Filter durch Birkenkohle filtrirt und nachher

durch Umdestilliren concentrirt. Dies Destillat ist nun ein Gemische von essigsaurem Methyloxyd, Holzgeist, freier Säure und Wasser; es wird auf geschmolzenes Chlorcalcium gegossen, wo es sich allmählig in eine Lösung von Chlorcalcium in Holzgeist und Wasser verwandelt, während das essigsaure Methyloxyd oben auf schwimmt; es wird abgenommen und zu wiederholten Malen über fein gepulverter wasserfreier Kalk-erde rectificirt, bis es die saure Reaction verloren hat. Man erhält es auch, wenn 2 Th. Holzgeist, 1 Th. Essigsäurehydrat und 1 Th. Schwefelsäurehydrat der Destillation unterworfen, das Destillat mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt, das sich abscheidende essigsaure Methyloxyd mehrere Male über fein gepulverten, wasserfreien Kalk und endlich über Chlorcalcium im Wasserbad abdestillirt wird. Der essigsaure Methyloxyd stellt eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,919 spec. Gewicht bei 22° dar, siedet nach Dumas und Peligot bei 58° und ist in Dampfform von 2,563 spec. Gewicht (Reichenbach's Messt war von 0,805 spec. Gewicht bei 18° und kochte bei 62°, was eine Beimischung von Holzgeist andeutet); es hat einen angenehm ätherartigen, im Ganzen dem des Holzgeistes sehr ähnlichen, doch auch etwas knoblauchartigen Geruch und einen brennenden Geschmack, löst sich zur Hälfte in Wasser, während dieses ebenfalls die Hälfte von ihm aufnimmt, läßt sich mit Weingeist, Holzgeist und Aether in allen Verhältnissen mischen und wird aus den ersteren Lösungen durch Chlorcalcium abgeschieden, nimmt aber dabei von diesem etwas auf; auch Kalihydrat scheidet es aus den Lösungen wieder ab. Es verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure unter so großer Wärmeentwicklung, daß die Mischung ins Sieden geräth und verschiedene, noch nicht untersuchte Produkte entstehen; mit trockenem Kalihydrat geschüttelt, erwärmt es sich nach und nach, und das Hydrat schwillt bedeutend auf, und es entsteht essigsaurer Kalk und Holzgeist; durch Chlorgas wird es eigenthümlich verändert (s. unten). Das essigsaure Methyloxyd ist ein Lösungsmittel für verschiedene Salze, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Oele, welche letztere durch geringen Wasserzusatz wieder abgeschieden werden, und Harze, die es selbst aus seiner wässerigen Lösung anziehen; auf Caoutchouc wirkt es jedoch nicht lösend (vergl. Anhang zu Holzgeist).

Benzoësaures Methyloxyd = $C_2H_3O + C_{14}H_5O_2$, wird erhalten, wenn man eine Mischung aus trockenem benzoësaurem Kalk oder Natron und neutralem, schwefelsaurem Methyloxyd oder 2 Th. Benzoësaure, 1 Th. Schwefelsäurehydrat und 1 Th. Holzgeist der Destillation unterwirft; im letzteren Falle kann man noch 2 bis 3 Mal frischen Holzgeist auf den Rückstand in der Retorte geben und destilliren; das Destillat wird durch Ausstellen an die Luft vom Holzgeist befreit, dann mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt und zuletzt über Bleioxyd rectificirt, wobei aber nur das aufgesammelt wird, was bei einer Temperatur von 198,5° übergeht. Es bildet eine farblose, öartige Flüssigkeit von 1,10 spec. Gewicht bei 17°, siedet bei 198,5° und hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,7506, besitzt einen angenehmen, balsamischen, dem Benzoylwasserstoff ähnlichen Geruch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Holzgeist und Aether, und wird durch Chlor eigenthümlich verändert (s. unten).



ist von Guerin Barry entdeckt und auf die Weise dargestellt worden, daß Weinsteinsäurehydrat in seinem gleichen Gewicht Holzgeist gelöst, die

Lösung mehrere Stunden lang im Wasserbad erhitzt, dann der Holzgeist durch Verdunsten entfernt, der Rückstand in seinem halben Gewicht Wasser aufgenommen und die Lösung zur Krystallisation verdunstet wird. Es bildet eine weiße krystallinische, aus feinen Prismen mit graden Endflächen bestehende Masse, welche an der Luft nicht feucht wird, ist schwerer als Wasser, entzündlich, ohne Geruch und von saurem, aber nicht süßlichem Geschmack, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Holzgeist, schwierig in Aether, giebt bei der trocknen Destillation Wasser, Holzgeist, essigsaures Methyloxyd und ein schweres, braunes, noch nicht untersuchtes Liquidum (nach Berzelius vielleicht brenztraubensaures Methyloxyd enthaltend), löst Zink, Eisen und Zinn unter Wasserstoffentwicklung und Bildung basischer Doppelsalze und wird in der wässerigen Lösung beim Sieden in Weinstensäure und Holzgeist zerlegt. Weinstensäures Methyloxyd-Kali krystallisirt in wasserhaltigen, farblosen, rechtwinkeligen Prismen, löst sich in Wasser, aber nicht in fast wasserfreiem Weingeist oder Holzgeist und wird beim Sieden der wässerigen Lösung zerlegt. Weinstensäures Methyloxyd-Baryt krystallisirt in Prismen, ist in Weingeist und Holzgeist unlöslich und wird beim Sieden der wässerigen Lösung zerlegt. Weinstensäures Methyloxyd-Bleioryd wird durch Vermischen des weinstensäuren Methyloxydes mit essigsaurem Bleioryd erhalten und bildet einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der sich wenig in Wasser löst. Weinstensäures Methyloxyd-Silberoxyd ist ein weißer, flockiger, in vielem Wasser löslicher Niederschlag.

Saures traubensaures Methyloxyd = $C_2H_3O + 2C_4H_2O_5 + 2HO$, ist ebenfalls von Guerin Barry entdeckt und wie das saure weinstensäure Methyloxyd dargestellt worden und unterscheidet sich von demselben dadurch, daß es bei der Sättigung mit Natron kein saures traubensaures Natron bildet, während bei dem weinstensäuren Methyloxyd saures weinstensäures Natron abgeschieden wird. Das traubensaure Methyloxyd-Kali krystallisirt in regelmäßigen Prismen, das Barytsalz ebenfalls in Prismen, welche 4 Aequiv. Wasser enthalten und in warmem Wasser viel löslicher, als in kaltem, aber nicht in Holzgeist und Weingeist löslich sind.

Stearinsäures Methyloxyd = $2C_2H_3O + C_{68}H_{66}O_5$, bildet sich nach Lassaigne, wenn 1 Th. Stearinsäure, 2 Th. Holzgeist und 2 Th. concentrirte Schwefelsäure 30 bis 40 Minuten lang im Sieden erhalten werden, worauf sich die gebildete Verbindung auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt und nach dem Erkalten eine schwach gelbliche, halbdurchsichtige, krystallinische Masse bildet, die bei 85° schmilzt, leichter als Wasser und darin unlöslich ist und von den Alkalien zerlegt wird.

Margarinsäures Methyloxyd, wie die vorige darzustellen und dieser ganz gleich; eben so ist das elainsäure Methyloxyd darzustellen, welches liquid, ölarzig und bei 18° von 0,879 spec. Gewicht ist und nach Laurent bei der Berührung mit einer salpetersauren Quecksilberlösung nach einigen Stunden in elaidinsäures Methyloxyd = $C_2H_3O + C_{35}H_{33}O_3$, verwandelt wird, welches ebenfalls flüchtig und bei 18° von 0,872 spec. Gewicht ist.

Ameisensäures Methyloxyd = $C_2H_3O + C_2HO_3$, wird wie das ameisensäure Methyloxyd dargestellt und bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, bei 36 bis 38° siedet und einen dem Essigäther ähnlichen Geruch besitzet.

Salicylsaures und indigsaures Methyloryd, s. S. 759 und 760 d. Bds. unter Gaultheriaöl.

Schleimsaures Methyloryd = $C_2H_3O + C_6H_4O_7$, ist von Malaguti wie das schleimsaure Aethyloryd dargestellt worden und stellt eine farblose, krystallinische Masse dar, ist aus Wasser krystallisirt, von 1,53, aus Weingeist von 1,48 spec. Gewicht, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und krystallisirt aus diesem in anscheinend flachen, sechsseitigen Prismen mit rhombischen Basen; es schmilzt nicht in der Wärme und wird bei 163° zersezt.

Korksaures Methyloryd = $C_2H_3O + C_8H_6O_3$, wird nach Laurent wie das schwefelsaure Aethyloryd dargestellt, ist bei 18° von 1,014 spec. Gewicht und gleicht im Ansehen und in den übrigen Eigenschaften so sehr der erwähnten Verbindung, daß es sich nur schwierig davon unterscheiden läßt.

Lecanorsaures Methyloryd = $C_2H_3O + C_{18}H_8O_8$, bildet sich nach Schunck beim längeren Kochen von Holzgeist mit Lecanorsäure, schießt in glänzenden Krystallen an, ist flüchtig, löst sich ziemlich in Wasser, schmilzt in einer gesättigten Lösung beim Kochen zu öarigen, in der Flüssigkeit untersinkenden Tropfen, ist in Alkalien löslich, wird aus diesen durch Säuren gefällt und zersezt sich beim Kochen der alkalischen Lösungen.

Anisäures Methyloryd = $C_2H_3O + C_{16}H_7O_5$, bildet sich nach Cahours bei der Destillation des Holzgeistes mit Anisäure und Schwefelsäure und stellt im reinen Zustand große, weiße, glänzende Schuppen dar, schmilzt bei 46 bis 47° , erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, hat einen angenehmen, dem Anisöl ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und wird durch kochende concentrirte Kalilauge zersezt. Vermischt man es mit Brom, so bilden sich Bromwasserstoff und bromanisäures Methyloryd = $C_2H_3O + C_{16}H_6BrO_5$, welches kleine, durchsichtige, farblose Prismen darstellt, bei gelinder Wärme schmilzt, nicht in Wasser, leicht in Weingeist, schwieriger in Aether löslich ist und beim Kochen mit Kalilauge zersezt wird. Löst man das anisäure Methyloryd in rauchender Salpetersäure, so bildet sich nitroanisäures Methyloryd = $C_2H_3O + O_{16}H_6NO_9$, welches große gelbliche Blättchen darstellt, bei 100° schmilzt, in höherer Temperatur flüchtig ist, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Holzgeist löst und durch kochende Alkalien zersezt wird.

Drydationsprodukte des Methyls und seiner Verbindungen.

Der Holzgeist verwandelt in Berührung mit Platinschwarz unter einer Glocke, in welche die atmosphärische Luft freien Wechsel hat, nach und nach durch Aufnahme von Sauerstoff in eine saure Flüssigkeit, welche wasserhaltige Ameisensäure ist; 1 Aequiv. Holzgeist = $C_2H_4O_2$ nimmt hierbei 4 Aequiv. Sauerstoff = 40 auf und verwandelt sich in 1 Aequiv. Ameisensäure = C_2HO_3 und 3 Aequiv. Wasser = 3 HO. Diese Drydation ist demnach ganz analog der Verwandlung des Weingeistes in Essigsäure und rechtfertigt die Annahme, die Ameisensäure als die Sauerstoffverbindung eines aus 2 Aequiv. Kohlenstoff und 1 Aequiv. Wasserstoff bestehenden Radikals, des Formyls, zu betrachten, welches nach Analogie der Ansicht, das Aethyl als eine Wasserstoffverbindung des Acetyls zu betrachten, in Verbindung mit mehr Wasserstoff das Methyl darstellt. Es wäre demnach $C_2H + 2H$ das Methyl,

$C_2H + 3O$ die Ameisensäure, und $C_2H + 3Cl$ oder $+ 3Br$ oder $+ 3J$ das Formylchlorid, Formylbromid und Formyljodid; von anderen bestimmten Formylverbindungen ist noch keine weitere bekannt.

Wird der Holzgeist mit Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so wird nach Gregory eine ätherartige Flüssigkeit erhalten, welche von Kane genauer untersucht und unter dem Namen Formal beschrieben worden ist. Letzterer erhielt den Formal neben mehreren anderen Flüssigkeiten bei der Destillation von 2 Th. Holzgeist, 2 Th. Braunstein und 3 Th. Schwefelsäurehydrat, welches zuvor mit seinem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden war, bei gut stattfindender Abkühlung durch Erhitzung im Wasserbad; das Destillat siedet anfänglich bei 38° , zuletzt bei 80° ; bei der Rectification geht anfänglich eine Flüssigkeit, welche wie der Aldehyd beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von Ammoniak das Silberoxyd reducirt, dann aber das bei $+ 38^\circ$ siedende Formal über, welches der Formel $C_4H_5O_3$ entsprechend zusammengesetzt ist und als eine Verbindung von dem unbekanntem Formylorydhydrat $= C_2HO + HO$ mit Methyloxyd $= C_2H_3O$ betrachtet werden kann; durch Behandlung mit einer weingeistigen Kalilösung wird der Formal in ameisen-saures Kali und Holzgeist verwandelt. Malaguti aber, welcher die Menge der dabei gebildet werdenden Ameisensäure bestimmen wollte, erhielt stets nur die Hälfte, die der Berechnung nach gefunden werden müßte, und fand in Folge seiner Versuche, daß das Formal ein Gemenge von ameisen-saurem Methyloxyd mit einer anderen Flüssigkeit ist, welche er Formomethylal benannt hat. Diese wird auf die Weise erhalten, daß man die Produkte von der Destillation des Holzgeistes mit Braunstein und mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure mit etwas Wasser und Kalilauge vermischt rectificirt, das hierbei Uebergehende mit Kalihydrat sättigt und den sich dabei abscheidenden Formomethylal unter Zusatz von Wasser und Kalilauge zu wiederholten Malen rectificirt, um ihn von dem beigemischtem ameisen-sauren Methyloxyd zu befreien. Der Formomethylal bildet eine farblose, ätherartige Flüssigkeit von 0,8581 spec. Gewicht, siedet bei 42° , ist leicht entzündlich, brennt mit leuchtender Flamme, hat einen angenehmen aromatischen Geruch, mischt sich mit der dreifachen Menge Wasser und in allen Verhältnissen mit Weingeist, Holzgeist und Aether, wird aus der wässerigen Lösung durch Sättigen mit Kalihydrat oder Chlorcalcium wieder abgeschieden, verwandelt sich durch oxydirende Substanzen in Ameisensäure, bildet bei der Einwirkung von Chlor unter anderen Produkten auch Aenderthalf-Chlorkohlenstoff und ist nach der Formel $C_6H_8O_4$ zusammengesetzt, wonach er als eine Verbindung von 1 Aequiv. Formylorydhydrat $= C_2HO + HO$, mit 2 Aequiv. Methyloxyd $= 2 C_2H_3O$ betrachtet werden kann.

Produkte der Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Cyan auf Methyl und dessen Verbindungen.

Wird Methylchlorür der Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlicht ausgesetzt, so entstehen nach Regnault drei verschiedene Produkte. Das Produkt der ersten Einwirkung ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei $30,5^\circ$ siedet und in Dampfform ein spec. Gewicht von 2,94 besitzt; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_2H_2Cl_2$ ausgedrückt, und ihre Entstehung dadurch erklärlich, daß 1 Aequiv. Wasserstoff des Methyl-

Chlorürs = C_2H_2Cl durch 1 Aequiv. Chlor vertreten wird; man kann sie als Formylchlor = Chlorwasserstoff = $C_2H + HCl$ betrachten.

Bei der weiteren Einwirkung des Chlors auf diese Verbindung entsteht unter Bildung von Salzsäure das Formylchlorid, auch Chloroform, Chlorätherid benannt, welches auch bei der Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf eine weingeistige Lösung des schweren Salzäthers, bei der Einwirkung von Barytwasser oder dünner Kalkmilch auf Chloral, bei der Einwirkung unterchlorigsaurer Alkalien auf Holzgeist, Weingeist oder Essiggeist u. s. w. gebildet und am besten auf die Weise dargestellt wird, daß man 1 Theil Kalkhydrat in 24 Th. Wasser vertheilt, durch diese Kalkmilch so lange Chlorgas leitet, bis beinahe aller Kalk verschwunden ist, dann so viel Kalkmilch zusetzt, daß die Flüssigkeit farblos und schwach alkalisch wird, die Flüssigkeit nach der Klärung abgießt, mit $\frac{1}{2}$ ihres Volumens Weingeist, Holzgeist oder Essiggeist vermischt und nach 24 Stunden bei gelinder Erwärmung der Destillation unterwirft, das Uebergegangene mit Wasser vermischt im Wasserbad rectificirt, das Destillat mit Chlorcalcium in Berührung setzt und endlich mit concentrirter Schwefelsäure vermischt destillirt. Das Formylchlorid stellt eine farblose, ölarartige Flüssigkeit von 1,480 spec. Gewicht bei 18° dar, hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,165, siedet bei $60,8^\circ$, destillirt, mit Wasser erhitzt, über, wenn dieses eine Temperatur von $57,3^\circ$ angenommen hat, ist sehr schwer entzündlich, brennt nur in der Lichtflamme mit grünem Saum und hat einen angenehmen ätherartigen Geruch; durch eine weingeistige Kalilösung wird es in ameisensaures Kali und Chlorkalium verwandelt; bei der Destillation über Schwefelsäure, Kalium und Kali wird es nicht merklich angegriffen, eben so wenig auch durch andere Säuren; wird es in Dampfform durch eine glühende Glasröhre geleitet, so verwandelt es sich unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Chlorwasserstoffsäure in einen in langen weißen Nadeln krystallisirenden Körper. Das Formylchlorid ist nach der Formel C_2HCl_3 zusammengesetzt, also Ameisensäure, in welcher der Sauerstoff durch Chlor vertreten ist.

Wird das Formylchlorid im Sonnenlicht der weiteren Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, so entsteht unter Bildung von Salzsäure ein Chlorkohlenstoff, welcher nach der Formel C_2Cl_4 zusammengesetzt ist; er siedet bei 78° , hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 5,30 und wird in schwacher Glühbige unter Entwicklung von Chlor in zwei neue Verbindungen des Kohlenstoffes mit Chlor verwandelt, von denen Regnault vermuthet, daß ihre Zusammensetzung den Formeln C_2Cl_3 und C_2Cl entsprechen.

Bei der Einwirkung von Chlorgas auf Methyloryd entsteht nach Regnault unter Bildung von Salzsäure eine ölarartige Flüssigkeit, welche bei 105° siedet, nach der Formel C_2H_2ClO zusammengesetzt ist und bei weiterer Einwirkung von Chlor in eine andere verwandelt zu werden scheint, worin der Wasserstoff gänzlich durch Chlor vertreten ist. Diese Verbindungen bilden und zerlegen sich zuweilen unter heftiger Explosion und Zertrümmerung des Apparates.

Wird in Holzgeist bei gewöhnlichem Tageslicht Chlorgas geleitet, so wird dieses unter Wärmeentwicklung und Entzündung absorbiert, wobei mitunter gefährliche Explosionen eintreten. Im Dunkeln läßt sich die Sättigung des Holzgeistes mit Chlor ohne alle Gefahr unternehmen; wird dabei die Flüssigkeit gegen das Ende hin zur Entfernung der gebildeten Salzsäure erhitzt, so findet man beim Erkalten zwei verschiedene

Flüssigkeiten, eine wässerige, an Salzsäure reiche, und eine schwere öartige Flüssigkeit von heissem Geschmack, welche nach Kane aus 21,94 Kohlenstoff, 1,34 Wasserstoff, 10,82 Sauerstoff und 66,0 Chlor besteht und bei der Einwirkung von Alkalien in ein neues öartiges Produkt und in Ameisensäure zerlegt zu werden scheint.

Wird eine Mischung von Holzgeist, Salzsäure und Braunstein der Destillation unterworfen, so erhält man nach Aimé eine gelbliche öartige Flüssigkeit, die in Berührung mit Wasser farblos wird und Chlor methyläther benannt worden ist.

Bei fortdauernder Einwirkung von Chlorgas auf geschmolzenes oxalsaures Methyloryd bildet sich eine gelbe rauchende Flüssigkeit, die bei gelinder Wärme farblos wird und bei der Destillation mehrere flüchtige Produkte giebt, von denen das zuerst Uebergehende von Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure, ein anderes unter Entwicklung von Kohlenorydgas und Abscheidung von Oxalsäure aufgenommen wird; von dem letzteren nimmt Malaguti an, daß es nach der Formel $C_2O_3 + C_2Cl_2$ zusammengesetzt sei, wo dann das Auftreten von Kohlenorydgas bei der Einwirkung von Wasser leicht erklärlich wird.

Bei der Einwirkung von Chlor auf essigsaures Methyloryd entsteht nach Malaguti ein Körper, welcher der Zusammensetzung, den Eigenschaften und dem Verhalten nach ganz identisch ist mit demjenigen, der sich bei der Einwirkung des Chlors auf ameisensaures Methyloryd bildet. Wird hingegen das essigsaure Methyloryd der Einwirkung des Chlors bei steigender Erwärmung unterworfen, so bildet sich essigsaures Chlorformyloryd; dieses stellt im reinen Zustand eine farblose, öartige Flüssigkeit von 1,25 spec. Gewicht dar, siedet zwischen 145 bis 148°, wobei es sich schwärzt, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, hat einen stechenden Essiggeruch und einen süßlichen, hintennach knoblauchartigen Geschmack, zerfällt bei der Berührung mit Wasser langsam in Essigsäure, Ameisensäure und Salzsäure und mit Alkalien schnell in essigsaures und ameisensaures Alkali und Chlorformyloryd und ist der Formel $C_6H_4O_4Cl$ entsprechend zusammengesetzt.

Wenn Chlorgas durch benzoësaures Methyloryd geleitet wird, so bildet sich neben Salzsäure und Methylchlorür ein öartiges Liquidum, das bei der Destillation in einer Wärme von 195° eine Flüssigkeit liefert, welche größtentheils aus reinem Benzoylchlorür besteht. Im Rückstand der Destillation findet sich Benzoesäure, benzoësaures Methyloryd und benzoësaures Chlorformyloryd, welches bei der Einwirkung von Kali Chlorkalium, benzoësaures und ameisensaures Kali giebt.

Das Formylbromid, auch Bromoform oder Bromätherid benannt, wird wie das Formylchlorid mit Anwendung von unterbromigsaurem Kalk dargestellt, ist weniger flüchtig als dieses, von 2,10 spec. Gewicht, und zerlegt sich leichter bei der Einwirkung der Alkalien. In den übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung ($= C_2HBr_3$) entspricht es dem Chlorid.

Das Formyljodid, auch Jodoform oder Jodätherid benannt, wurde von Serullas entdeckt und zuerst als Jodkohlenwasserstoff, später als Jodkohlenstoff beschrieben, von Dumas aber erst die wahre chemische Constitution ermittelt und der Formel C_2HJ_3 entsprechend zusammengesetzt gefunden. Man erhält es auf die Weise, daß man zu einer gesättigten Auflösung von Jod

in Weingeist so lange eine weingeistige Kalilösung setzt, bis die Jodlösung farblos geworden ist, wobei aber ein Ueberschuß von Kali sorgfältig vermieden werden muß, und dann in gelinder Wärme verdampft, wobei sich in dem Maße, als der Weingeist verdunstet, das Formyljodid in Krystallen abscheidet, die durch Waschen mit Wasser von dem gebildeten Jodkalium befreit werden. Es bildet gelbe, glänzende Blätter, ist bei 100° sublimirbar, zerfällt bei 120° in Kohle, Jod und Jodwasserstoffsäure, hat einen schwachen, unangenehmen, anhaltenden Safrangeruch, ist in Weingeist, Holzgeist und Aether löslich und wird durch eine weingeistige Kalilösung sehr leicht in ameisen-saures Kali und Jodkalium und durch Chlor in der Wärme in Formylchlorid und Jodchlorid verwandelt. Bei der Destillation mit Phosphorchlorid erhält man eine dunkelrothe, Chlor, Jod und Formyl enthaltende Flüssigkeit von 1,96 spec. Gewicht und eine ähnliche Zersetzung tritt bei der Destillation mit Quecksilberchlorid ein.

Beim längeren Stehen einer Mischung aus Jod, Salpetersäure und Holzgeist entstehen nach Limé gelbe, nicht weiter untersuchte Krystalle.

Das Formylsulfid = C_2HS (Boucharbat) wird bei der Destillation des Formyljodides mit der dreifachen Menge Zinnober erhalten und bildet eine orangegelbe, blattige Flüssigkeit, welche schwerer als Schwefelsäure ist, sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether löst, und mit Kalihydrat ameisen-saures Kali und Schwefelkalium giebt.

Das Cyanformyl soll nach Bonnet durch Destillation von Weingeist über Chloralkali und Berlinerblau oder Cyanquecksilber erhalten werden, ist tropfbar-flüssig, farblos, ziemlich flüchtig, nicht brennbar, von starkem Geruch nach Blausäure und Tabacksrauch, in Wasser, Weingeist und Aether löslich und durch Alkalien nur schwierig zersetzbar. — Wird durch eine Auflösung von Cyanquecksilber in Holzgeist Chlorgas geleitet, so bildet sich nach Limé eine ölartige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser, aber sonst noch nicht weiter untersucht ist.

Anhang.

Liebig erhielt bei der Untersuchung eines rohen Holzgeistes aus Wattwyl eine farblose Flüssigkeit von 0,864 spec. Gewicht und 60° Siedepunkt; sie brannte mit wenig leuchtender, blauer Flamme, besaß einen durchdringenden, ätherartigen Geruch und pfefferartigen Geschmack, ließ sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen und löste eben so Chlorcalcium zu einem syrupartigen Liquidum auf, aus dem sie leicht durch Destillation im Wasserbad wieder geschieden werden konnte. Nach den Analysen von Liebig, Kane und Gmelin kann die Zusammensetzung dieses Holzgeistes, welcher Lignon oder Xylit benannt worden ist, entweder durch die Formel $C_8H_9O_4$ oder, und wahrscheinlich richtiger, durch die Formel $C_8H_{10}O_4$ ausgedrückt werden. Im letzteren Falle ließ er sich als eine Verbindung von 2 Aequiv. Methyloxyd = $2 C_2H_3O$, mit 1 Aequiv. Aldehyd = $C_4H_7O_2$ betrachten, für welche Ansicht der Umstand spricht, daß der rohe Holzgeist Aldehyd enthält, wie von Scanzan dargezogen und von Liebig, Kane und Gregory bestätigt worden ist, und daß dieser Holzgeist bei der Einwirkung von Alkali eine dicke braune Masse bildet, deren Auflösung in Wasser (nach der Entfernung des freien Holzgeistes durch Destillation) durch Säuren ähnlich gefällt wird, wie die Auflösung des Aldehydharzes in Alkalien.

Gmelin fand in dem Pariser Holzgeist auch Essiggeist und Schweizer in dem in der Schweiz vorkommenden neben Methylorydhydrat und essigsaurem Methyloryd einen dritten flüssigen Körper, den Xylit, welchen er auf die Weise erhielt, daß er den im Handel vorkommenden farblosen Holzgeist mit Chlorcalcium sättigte, das Gemische nach 24 Stunden der Destillation im Wasserbad unterwarf und das aus Xylit und Mesit bestehende Destillat für sich im Wasserbad rectificirte; das zuerst Uebergehende wird so lange aufgesammelt, bis eine Probe bei Zusatz von Wasser trübe wird; es ist der Xylit, vermischt mit wenig Mesit; das später Uebergehende ist Mesit, vermischt mit wenig Xylit. Das an Xylit reiche Destillat wird mit gepulvertem Chlorcalcium, mit welchem der Xylit eine feste Verbindung eingeht, gesättigt, dann auf ein Filter gebracht und nach dem Abfließen der Flüssigkeit der feste Rückstand im Wasserbad der Destillation unterworfen, wo reiner Xylit austritt. Dieser stellt eine farblose Flüssigkeit von 0,816 spec. Gewicht dar, siedet bei $61,5^{\circ}$, hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 2,177, brennt mit leuchtender Flamme, hat einen angenehmen ätherischen Geruch und einen brennenden Geschmack und läßt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Weingeist und Aether mischen; nach Schweizer ist er der Formel $C_{12}H_{12}O_3$ entsprechend zusammengesetzt. Wird der wasserfreie Xylit in kleinen Portionen mit Kalihydrat versetzt, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit mit weißen, silberglänzenden Blättchen erfüllt ist, die bei Abschluß der Luft mit Xylit gewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, das Kalisalz einer neuen Säure, der Xylitsäure = $C_{15}H_{15}O_7$, darstellen; werden die Elemente dieser Säure von dem doppelten Aequiv. Xylit abgezogen, so bleiben 3 Aequiv. Methyloryd = $3 C_2H_3O$ übrig, welche sich nach Schweizer mit dem Wasser des Kalihydrates zu Methylorydhydrat verbinden. Wird der Xylit mit wässrigem Kali destillirt, so geht nach Schweizer ebenfalls Methylorydhydrat über, aber es hinterbleibt essigsaures Kali. Wirkt mehr Kalihydrat auf Xylit, als zur Bildung des essigsauren Kali erforderlich ist, so scheidet sich bei Zusatz von Wasser ein dunkelbraunes Del ab, welches Mesit und drei neue Produkte, Xylitnaphtha, Xylitöl und Xylitharz enthält; durch Kalium entstehen dieselben Produkte, zugleich wird auch essigsaures Kali gebildet. — Die Xylitnaphtha erhält man, wenn der mit Kali übersättigte Xylit längere Zeit stehen bleibt, dann mit Wasser vermischt und die abgeschiedene ölige Flüssigkeit der Destillation unterworfen wird, wo bis zu 80° Mesit, dann aber zwischen 100 bis 120° die Xylitnaphtha übergeht, welche mit etwas Mesit und Xylitöl verunreinigt ist und durch wiederholte Rectificationen, bis der Siedpunkt constant ist, gereinigt wird. Sie ist dann leicht flüchtig, farblos, leichter als Wasser, siedet bei 110° , brennt mit leuchtender, rußender Flamme, hat Pfefferminzgeruch und einen brennenden Geschmack, mischt sich mit Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether, nicht mit Wasser und ist der Formel $C_{12}H_{12}O_3$ entsprechend zusammengesetzt; durch Kalihydrat wird sie in eine schwarze Masse verwandelt, aus welcher Wasser ein braunes Del abscheidet; die wässrige Flüssigkeit giebt bei der Destillation mit Schwefelsäure Holzgeist. — Das Xylitöl destillirt aus dem durch Kalihydrat erzeugten und mit Wasser abgeschiedenen Del bei 200° über und wird durch wiederholte Rectificationen bei dieser Temperatur gereinigt. Es ist farblos, leichter als Wasser, brennt mit leuchtender, rußender Flamme, hat einen eigenthümlichen Geruch und einen bitteren und brennenden Geschmack, mischt sich mit Weingeist und Aether und ist

der Formel $C_{12}H_{20}O$ entsprechend zusammengesetzt. — Das Xylitharz bleibt im Rückstand von der Destillation der Xylitnaphtha und des Xylitöles, ist rothbraun, bei 15 bis 20° weich und zähe, in der Kälte spröde, unter 100° schmelzbar, schwerer als Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Xylit, nicht in Wasser, durch Bleisalze nicht fällbar und nach der Formel C_8H_8O zusammengesetzt. — Der Xylit wird durch Vermischung mit Schwefelsäurehydrat braun und dick und giebt bei der Destillation außer schwefeliger Säure mehrere Zerlegungsprodukte, nämlich Mesit, Mesiten, Methol, oxalsaures Methyloryd, schwefelsaures Methyloryd und Essigsäure; wird er mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so gehen Ameisensäure und Aldehyd über. Das Mesiten erhält man, wenn gleiche Theile etwas Wasser enthaltender Xylit und Schwefelsäurehydrat der Destillation unterworfen werden; sobald sich das Destillat in zwei Schichten trennt, wird die Vorlage gewechselt und aus dem folgenden Destillat das Mesiten durch Sättigen mit Chlorcalcium abgeschieden; es bildet eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit von 0,805 spec. Gewicht, siedet bei 63°, hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 2,873, brennt mit ruhender Flamme, löst sich in 3 Theilen Wasser und ist nach der Formel $C_6H_6O_3$ zusammengesetzt. Das Methol macht den größeren Theil der oberen Schicht des Destillates von Xylit und Schwefelsäure aus und wird von dem es begleitenden Mesiten, schwefelsaurem Methyloryd und der schwefeligen Säure durch Behandlung mit Kalilauge und öftere Rectificationen geschieden und durch Destillation über gebrannten Kalk gereinigt; es ist farblos, leichtflüchtig, leichter als Wasser, siedet bei 175°, hat einen dem Terpenhinöl ähnlichen Geruch, erleidet an der Luft keine Veränderung und ist nach der Formel C_8H_8 zusammengesetzt; durch Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure wird es schwarz und dann bei Zusatz von Wasser in drei Schichten geschieden, von denen die untere bei der Sättigung mit Kalk ein Salz giebt, dessen Säure nach der Formel $C_{12}H_{20}S_2O_6$ zusammengesetzt ist. — Schweizer betrachtet den Xylit als eine Verbindung von einer eigenthümlichen Säure mit 2 Aequiv. Methyloryd, nämlich als $C_8H_6O_3 + 2 C_2H_3O$; diese Säure hat demnach auf dieselbe Menge Sauerstoff doppelt so viel Kohlenstoff und Wasserstoff, als die Essigsäure.

Der Mesit, wie ihn Schweizer durch Destillation des mit Chlorcalcium gesättigten Holzgeistes und Rectification des Destillates erhielt, wurde durch Waschen mit Wasser von dem Xylit und durch Rectification über Chlorcalcium vom Wasser befreit; er ist farblos, leichter als Wasser, siedet über 70°, brennt mit leuchtender Flamme, hat einen sehr angenehmen Geruch und brennenden Geschmack und ist nach Schweizer wie der Essiggeist zusammengesetzt; er betrachtet ihn als eine Verbindung von dem hypothetischen Acetyloxyd mit Methyloryd, $C_4H_3O + C_2H_3O = C_6H_6O_2$; durch Kalihydrat scheidet sich ein Kalisalz aus, welches bei der Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure giebt; durch Schwefelsäure wird er dem Holzgeist ähnlich verändert. — Auf der von Reichenbach aus den flüchtigsten Produkten des Laubholztheeres dargestellte Mesit ist nach den Untersuchungen Strecker's nicht mit dem essigsauren Methyloryd identisch, wie Berzelius behauptete, und selbst das von diesem aus rohem Holzgeist dargestellte essigsaure Methyloryd ist nach Strecker eine Mischung von diesem mit einem andern Körper, welcher nach der Formel $C_{26}H_{25}O_{15}$ zusammengesetzt ist und bei der Einwirkung von Kalk in 3 Aequiv. Essigsäure und einen flüchtigen Körper $= C_{12}H_{16}O_6$ zerfällt.

Mit dem Namen Eblanin oder Pyrورانthin wird der zuerst von Pasch beobachtete, dann von Scanlan beschriebene und von Gregory genauer untersuchte gelbe Farbstoff des rohen Holzgeistes bezeichnet. Man erhält es nach Gregory aus dem Niederschlag, welchen man bei der Reinigung des Holzgeistes mit Kalk erhält, durch Zersetzung desselben mit Salzsäure, Auflösen in kochendem Weingeist, Verdunsten und öfteres Umkrystallisiren rein. Es krystallisirt in langen, gelben Nadeln, schmilzt bei 144°, ist aber schon bei 134° flüchtig, erstarrt beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse, ist geruchlos, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Essigsäure, wenig in den Alkalien, wird von Schwefelsäure und Salzsäure mit Purpurfarbe gelöst, in diesen Lösungen aber bald verändert, giebt mit Salpetersäure eine saure, stickstoffhaltige, detonirende Verbindung, mit rauchender auch Drallsäure, wird durch Chlor in der Wärme unter Entwicklung von Salzsäure braun gefärbt und ist nach der von Gregory und Abjohn gemeinschaftlich angestellten Analyse der Formel $C_{21}H_9O_4$ entsprechend zusammengesetzt.

Kreosotum.

Kreosot, fleischerhaltendes oder mumificirendes Princip.
Pharm. saxon. et badens., Codex medicament. hamburg.

Allgemeines. Das Kreosot bildet sich neben Holzgeist, Essigsäure, Paraffin, Eupion, Picamar u. s. w. bei der trocknen Destillation des Holzes und der meisten übrigen organischen Substanzen und findet sich theils in der wässerigen Flüssigkeit, theils in dem empyreumatischen Oele. — Die bei der trocknen Destillation sich bildende wässerige Flüssigkeit, sowie auch der bei unvollkommener Verbrennung des Holzes sich entwickelnde Rauch werden seit den ältesten Zeiten benutzt, um Fleisch vor der Fäulniß zu schützen und es haltbar zu machen, und die alten Aegyptier bedienten sich der wässerigen Flüssigkeit, welche bei der trocknen Destillation von Hölzern mit angenehm riechenden Harzen erhalten wird, also des rohen Holzessigs, um ihre Leichname gegen die Verwesung zu schützen, sie in sog. Mumien zu verwandeln, die sich bis auf den heutigen Tag erhalten haben. Derjenige Körper aber, welcher die fleischerhaltende Eigenschaft besitzt, blieb unbekannt, bis er in der neueren Zeit von Reichenbach bei der Untersuchung der Produkte der trocknen Destillation nebst mehreren anderen Körpern entdeckt und genau untersucht wurde. Andere Bereitungswesen des Kreosotes wurden von Simon, Calderini, Köne, Hübschmann u. A. vorgeschlagen.

Darstellung. 1) Aus Holzessig. Nach Reichenbach erwärmt man den rohen, d. h. den nicht rectificirten Holzessig bis auf 75° und setzt bei dieser Temperatur so viel zerfallenes Glaubersalz (Natrium sulphuricum dilapsum) hinzu, als sich darin auflöst und bis ein Theil ungelöst bleibt. Das hierbei sich abscheidende braune Oel wird noch warm abgenommen und ein paar Tage an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, wobei sich noch Holzessig und Glaubersalz in Krystallen abscheidet. Das hiervon getrennte Oel wird aufs Neue erwärmt und so lange mit kohlensaurem Kali unter Umschütteln vermischt, als noch Aufbrausen eintritt, worauf man es erkalten und ablagern läßt. Das von der alkalischen Flüssigkeit abgegoßene Oel wird mit Wasser der Destillation

unterworfen, wobei man Acht haben muß, daß das Destillat durch das stoßweise Sieden und durch das Verkohlen der an den Retortenwänden befindlichen braunen Masse nicht verunreinigt wird. Das blaßgelbe Del wird von dem gleichzeitig übergegangenen Wasser getrennt, mit verdünnter wässeriger Phosphorsäure einige Minuten geschüttelt, dann von der sauren Flüssigkeit geschieden, nochmals mit neuer verdünnter Phosphorsäure geschüttelt, hierauf mit Wasser so lange gewaschen, bis es nicht mehr sauer reagirt, dann mit seinem gleichen Gewicht sehr verdünnter Phosphorsäure geschüttelt und nun in einer Retorte über der sauren Flüssigkeit mit der Vorsicht destillirt, daß das übergegangene Wasser von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen wird. Das übergegangene, fast farblose Del wird von der wässerigen Flüssigkeit geschieden und bei gewöhnlicher Temperatur in Kalilauge von 1,12 spec. Gewicht aufgelöst, wobei sich etwas Cupion abscheidet, welches abgenommen werden muß. Die alkalische Lösung des Deles wird in einem offenen Gefäße rasch bis zum Sieden erhitzt und dieses kurze Zeit fortgesetzt, bis jene schwarzbraun geworden ist. Die dunkle alkalische Lösung wird nach dem Abkühlen mit heißer verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis sich das Del vollständig abgeschieden hat, dieses noch heiß von der salzigen Flüssigkeit entfernt und in einer Retorte (die nur halb so weit, als ihr Inhalt reicht, mit Sand umgeben ist) der Destillation unterworfen, bis ein brauner nicht trockener Rückstand bleibt. Das übergegangene farblose Del wird nun noch so oft in Kalilauge gelöst, erhitzt, mit Schwefelsäure abgeschieden und rectificirt, bis die alkalische Lösung beim Erhitzen nicht mehr braun, sondern nur blaßröthlich wird. Das so weit gereinigte ölige Destillat wird mit so viel concentrirter Kalilauge vermischt, bis eine deutliche alkalische Reaction eintritt, und dann so weit abdestillirt, als noch eine wasserhelle Flüssigkeit übergeht und bis ungefähr das 4 bis 5fache der angewandten Kalilauge im Rückstand bleibt. Das ölige Destillat wird nun einige Tage der Luft ausgesetzt und dann, wenn es sich hierbei nicht mehr färbt, über der Flamme einer Weingeistlampe rectificirt, wobei man die oberen und Seitenwände der Retorte mit trockenen Tuchlappen umwickelt; im Anfang, so lange der Retorteninhalt noch wasserhaltig ist, findet ein heftiges Stoßen statt; hört dieses auf, so wird die Vorlage gewechselt und das Nachfolgende als reines Kreosot aufgesammelt, wobei man sich jedoch sehr hüten muß, daß das Destillat nicht durch Zersetzung des an den Wänden der Retorte sich setzenden braunen Rückstandes von Neuem verunreinigt wird. — 2) Aus Holztheer. Nach Reichensbach eignet sich hierzu besonders der Buchenholztheer, den man in einer Retorte oder besser in einer ungenieteten kupfernen Blase so weit abdestillirt, bis der Rückstand die Consistenz des gewöhnlichen Schusterpeches angenommen hat, ohne aber aufzublähen oder gar zu verkohlen, in welchem Falle von Neuem rectificirt werden muß. Bei vorsichtiger Destillation erhält man 3 Schichten, von welchen die untere auf Kreosot bearbeitet wird; haben sich aber die Dele vermischt, so unterwirft man sie einer neuen Destillation, entfernt das zuerst Uebergehende so lange, als es noch auf Wasser schwimmt, und erhitzt dann rascher, bis weiße Nebel übergehen, bei welchem Zeitpunkt Paraffin auftritt und die Destillation unterbrochen wird. Das in Wasser untergesunkene ölige Destillat wird wie das Del aus dem Holzessig mit kohlensaurem Kali behandelt und vorsichtig rectificirt, wobei die ersten auf dem Wasser schwimmenden Antheile entfernt werden. Das schwerere Destillat wird zu wiederholten Malen mit phosphorsäurehaltigem Wasser

und Kalilauge behandelt, mit Schwefelsäure abgeschieden und destillirt, bis sich das Del nicht mehr an der Luft färbt, dann unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln rectificirt und das beim ruhigen Sieden erhaltene Destillat als reines Kreosot gesammelt. Die Pharm. badens. enthält im Wesentlichen dieselbe Vorschrift, nur daß das Waschen mit phosphorsäurehaltigem Wasser beseitigt ist, dagegen die Lösung des Kreosotes in Kalilauge, sobald sie sich nicht mehr beim Erhitzen an der Luft bräunt, nicht mehr mit Schwefelsäure, sondern mit Phosphorsäure zerlegt und das abgeschiedene Del nach dem Waschen mit Wasser rectificirt werden soll.

Nach Simon wird das durch Destillation von Holztheer in einer kupfernen Blase erhaltene schwere ölige Destillat in Kalilauge von 1,12 spec. Gewicht gelöst, das sich hierbei abscheidende Eupion abgenommen, die alkalische Lösung mit $1\frac{1}{4}$ ihres Volumens Wasser vermischt der Destillation unterworfen, das übergehende Wasser von Zeit zu Zeit zurückgegossen, so lange noch Eupion übergeht und, wenn dieses sämmtlich übergegangen, in die Blase so viel Schwefelsäure gegeben, daß genau $\frac{1}{3}$ des Alkalis gesättigt wird; nun wird die Destillation fortgesetzt, wo anfangs mit etwas Eupion verunreinigtes, dann aber so reines Kreosot übergeht, daß dasselbe mit Kalilauge und Wasser nicht mehr milchig wird. Das in der Blase zurückbleibende schwefelsaure Kreosot-Kali wird mit überschüssiger Schwefelsäure vermischt und so lange destillirt, bis kein Kreosot mehr übergeht, welches mit dem übergegangenen Wasser nochmals oder so oft rectificirt wird, bis es sich an der Luft nach einiger Zeit nicht mehr roth färbt; von dem Wasser wird es dann durch Destillation in einer Glasretorte befreit und, so bald alles Wasser übergegangen ist, die Vorlage gewechselt und das nachfolgende als reines Kreosot gesammelt. — Nach Röne erhält man aus dem Theer von Torf mehr Kreosot, als aus dem von Fichtenholz, das Destillat von jenem enthält aber mehr Naphthalin, welches beim Erkalten auskrystallisirt und abgepreßt wird; durch Erwärmen des Naphthalins mit Holzessig bis zum Schmelzen wird noch mehr Kreosot ausgezogen und dieses durch Sättigen mit kohlen-saurem Kali abgeschieden, das abgesonderte Del mit $\frac{1}{40}$ Phosphorsäure und dann mit Wasser geschüttelt und endlich nach Reichenbach's Methode verfahren. — Nach Calderini giebt mit Kalkerde vermischter Theer bei der Destillation mehr Kreosot.

Aus Steinkohlentheer und rohem brenzlichen Thieröl (*Oleum animale foetidum*) wird nach Reichenbach auf gleiche Weise Kreosot gewonnen, nur muß das aus ersterem durch Abkühlung von Naphthalin befreit werden, und das aus dem Thieröl wird nicht mit kohlen-saurem Kali behandelt, muß aber mit großer Sorgfalt von dem vorhandenen Ammoniak befreit werden. Die Pharm. saxon. und Codex medicament. hamb. gestatten, das Kreosot aus Fabriken zu beziehen.

Erklärung. Das Kreosot ist im Holzessig gelöst und wird daraus durch die Sättigung mit Glaubersalz oder irgend einem anderen Salz in Vermischung mit Essigsäure, Eupion, Paraffin, Fettsäuren, Blausäure, Ammoniak, Picamar, mehreren anderen Stoffen und einem leicht oxydablen, halb verharzten Körper, der die Ursache der braunen Farbe und insbesondere schwer zu entfernen ist, abgeschieden. Durch Behandlung des abgeschiedenen Deles mit kohlen-saurem Kali wird die Essigsäure und durch die nachfolgende Destillation das Paraffin und der größte Theil des oxydablen Stoffes und des Picamars als ein brauner harziger

Rückstand abgeschieden. Bei der Behandlung des flüchtigen Destillates mit Phosphorsäure und Wasser wird das Ammonial gebunden und bei der nachfolgenden Destillation noch mehr der minder flüchtigen Substanzen abgeschieden. Die Kalilauge nimmt das Kreosot aus dem flüchtigen Destillat auf und läßt den größten Theil des Cupions ungelöst; durch das Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit wird der letzte Rückhalt des leicht oxydblen Stoffes verharzt und verkohlt; die Reinigung hiervon und von dem Cupion ist aber sehr schwierig, da diese Substanzen sehr innig mit dem Kreosot verbunden sind und bei zu langer Erhitzung der alkalischen Lösung ein Theil des Kreosots zerstört, also nur durch wiederholte Behandlung mit Kalilauge, Erhitzung, Zerlegung durch Schwefelsäure und Destillation, wobei anfangs das Cupion übergeht, die Reinigung möglich wird.

Eigenschaften. Das Kreosot stellt im reinen, wasserfreien Zustand eine farblos durchsichtige, ölarartige, aber doch ziemlich dünne Flüssigkeit von 1,037 spec. Gewicht dar, welche bei -27° noch flüchtig ist, das Licht sehr stark bricht und ein Nichtleiter der Electricität ist; es ist flüchtig, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, verursacht auf Papier getropfelt einen in kurzer Zeit verschwindenden Delfleck, siedet bei 205° und destillirt in verschlossenen Gefäßen unverändert über, wird beim Erhitzen an der Luft langsam rosenroth, erleidet beim Kochen mit Braunstein oder Mennige keine Veränderung, hat einen durchdringend unangenehmen, jedoch nicht stinkenden, in der Ferne geräucherem Fleisch oder Bibergeil ähnlichen Geruch, der an damit in Berührung gewesenen Gegenständen lange haftet, und einen höchst brennend ägenden, hintennach süßlichen Geschmack, und bildet auf der Haut einen weißen Fleck, der sich bald ablöst, ohne Entzündung zu erregen; an zarten Theilen, von der Epidermis entblößten Stellen, den Augen u. s. f. erregt es aber heftigen Schmerz, wirkt innerlich sehr giftig und ist neutral. Es läßt sich nicht in Masse entzünden, brennt aber am Docht, oder bei der Erhitzung, bis über den Siedepunkt, an der Luft mit heller, stark ruhender Flamme; beim Leiten durch eine glühende Röhre zerfällt es in Kohle, Naphthalin, eine fettige Substanz und brennbare Gasarten. Das Kreosot löst sich wenig in Wasser (s. unten), in allen Verhältnissen in Weingeist, Aether, Essigäther, Steinöl, Cupion und Schwefelkohlenstoff und nimmt Paraffin in geringer Menge, Naphthalin sehr reichlich, Bernstein und Asphalt nur theilweise, fette und ätherische Oele, Camphor, die meisten Harze, Balsame und alle Pflanzenalkaloide sehr leicht, auch Salicin und Menispermis und in der Wärme Indigblau und mehrere andere Farbstoffe auf (über das Verhalten des Kreosots gegen organische Stoffe und mehrere Reagentien s. unter Kreosotwasser). Das Kreosot besteht nach Liebig aus 75,56 Th. Kohlenstoff, 7,78 Th. Wasserstoff und 16,66 Th. Sauerstoff, wonach sich die empirische Formel $C_{22}H_{15}O_4$ berechnen läßt. Es verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen; es löst $\frac{1}{30}$ Phosphorsäure von 1,135 spec. Gewicht und $\frac{1}{10}$ Citronensäure auf, während die Phosphorsäure $\frac{1}{50}$ und die Citronensäure $\frac{1}{20}$ Kreosot aufnimmt; auf ähnliche Weise verhalten sich Weinsäure, Traubensäure, Drallsäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure; die Fettsäuren werden in reichlicher Menge und Kohlenstoff-säure in der Wärme in jedem Verhältniß zu einer beim Erkalten klar bleibenden Flüssigkeit gelöst; auch Borsäure wird in der Wärme reichlich von Kreosot gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus; Salzsäure wird nur in geringer, Jodwasserstoffsäure in größerer Menge gelöst; Essigsäure im concentrirten Zustand und Kreosot lösen sich gegenseitig in

jedem Verhältniß auf und selbst verdünnte Essigsäure löst reichliche Mengen, woraus leicht lösliche Salze den größten Theil des Kreosots abscheiden, während ein anderer Theil mit der Essigsäure verbunden bleibt und nur durch ein Alkali abgeschieden werden kann. Geschmolzenes Natrium löst sich unter starker Erwärmung in Kreosot auf, wobei es sein Hydratwasser entläßt; es bildet sich eine dickflüssige, ölarartige Verbindung, aus welcher nach einiger Zeit das Kreosot-Natrium in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, welche sehr leicht zerfließlich und in Wasser löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und von der Mutterlauge abscheiden, beim Erkalten erstarren und beim Erhitzen in der wässerigen Lösung in verschlossenen Gefäßen überdestillirendes Kreosot und Wasser geben, beim Erhitzen an der Luft aber sich schnell röthen oder bräunen und zersezt werden; Kreosot-Natron verhält sich dem vorigen analog; Kreosot-Kalk und Baryt stellen schmierige, seifenartige, an der Luft trocken und pulverig werdende, schwerlösliche Verbindungen dar, die sich wahrscheinlich zur einfachsten Darstellung des Kreosots eignen; Ammoniak löst sehr leicht das Kreosot zu einer an der Luft roth werdenden und ziemlich schwierig trennbaren Verbindung; Kupferoxyd löst sich in erwärmtem Kreosot mit brauner Farbe. Die concentrirte Lösung des Kreosots in Kali giebt bei der vorsichtigen Neutralisation mit Schwefelsäure schwefelsaures Kreosot-Kali in perlmutterglänzenden Blättchen; Kreosot-Chlorcalcium ist eine sehr innige Verbindung, die beim Erhitzen nicht zersezt wird; die essigsauren Salze von Kali, Natron, Zinkoxyd und Bleioxyd lösen sich in beträchtlicher Menge beim Erwärmen in Kreosot und krystallisiren damit beim Erkalten heraus. Grünspan wird durch Kreosot in der Wärme zerlegt, indem dieses anfangs die Essigsäure auszieht und später das Kupferoxyd, bei Ueberschuß von Grünspan aber nur die Essigsäure aufnimmt. Essigsaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden in der Wärme durch Kreosot zerlegt und die Dryde reducirt; salpetersaures Silberoxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge gelöst, in der Hitze das Dryd aber reducirt. Durch Salpetersäure wird das Kreosot mit großer Heftigkeit und durch die concentrirte Säure unter Explosion zersezt. Chlor wird von Kreosot absorbirt und dieses unter Bildung von Salzsäure und Harz rothgelb gefärbt; Brom wirkt ebenfalls sehr heftig darauf ein und Jod löst sich reichlich zu einer braunrothen Flüssigkeit. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Kreosot bei gewöhnlicher Temperatur erst rosenroth, dann purpurroth, zuletzt schwarzroth und beim Erhitzen unter Entwicklung schwefeliger Säure schwarz; verdünnte Schwefelsäure, sowie auch Salzsäure wirken nicht verändernd. Kalium oder Natrium entwickelt in Kreosot viel Gas, verwandelt sich zum Theil in Dryd, welches sich löst, und das Kreosot wird, besonders beim Erhitzen, dick und zähe, färbt sich aber nur bei Luftzutritt braun; die zähe Masse wirkt nicht mehr merklich auf das Metall ein und giebt bei der Destillation den größten Theil des Kreosotes unverändert, während sich der zersezte Theil verkohlt.

Prüfung. Das Kreosot muß die angeführten Eigenschaften besitzen und darf weder sauer noch basisch reagiren; einen Gehalt an Ceylon oder Paraffin erkennt man daran, daß man es in concentrirter Natriumkalilauge auflöst und dann mit Wasser verdünnt, wodurch sich die Flüssigkeit nicht trüben darf; ein Kreosot, welches reich an Ceylon ist, wirkt nur wenig auf die Haut, und ein Picamar enthaltendes giebt sich durch den bitteren Geschmack und dadurch zu erkennen, daß es mit verdünnter Kalilauge in der Kälte

Kryftalle bildet. Die Gegenwart des leicht oxydablen Stoffes giebt ſich durch die Bräunung zu erkennen, welche das Kreoſot bei der Einwirkung der Luft, noch ſchneller aber bei Gegenwart von Alkali erleidet; auch verurſacht er in der concentrirten wäſſerigen Löſung durch ſchwefelſaure Eiſenorydauflöſung einen ſchwarzen Niederſchlag, während reines Kreoſot einen rothbraunen giebt. Das Ammoniak wird in der wäſſerigen Löſung des Kreoſots an dem durch Bleizucker hervorgebrachten Niederſchlag (ſ. unter Kreoſotwaſſer) erkannt.

Anwendung. Das Kreoſot wird in ſeiner wäſſerigen, weingeiſtigen oder öſigen Löſung als ein antiſeptiſches, ſtyptiſches, reizendes, entzündendes Mittel innerlich bei Lungenſucht, Blutungen, namentlich bei Lungen-, Magen-, Darm- und Gebärmutterblutungen, Rheuma und Gicht und Harnruhr, auch gegen aſtheniſches Erbrechen bei der erotiſchen Cholera und gegen den Bandwurm, aber inſondere äußerlich in den verſchiedenartigſten Formen gegen Blutungen, Geſchwüre, Gebärmutterkrebs, Stomaface, Deſkubitus, böſartige ſchwarze Pocken, chroniſche Hautauſchläge, Schleimhautgeſchwüre, Augenlidentzündung, Hornhautflecken, Zahnweh, Hühneraugen u. ſ. w. angewendet. Von Marx iſt vorgeſchlagen worden, das reine Kreoſot wegen ſeiner großen farbenzerſtreuenden Kraft in hohlen Linſen zu achromatiſchen Fernröhren zu benutzen. — Kreoſothaltige Mittel ſind: Aqua Kreoſoli, Kreoſotwaſſer; Pharm. saxon. et badens., Codex medic. hamb.

Das Kreoſot iſt in Waſſer ſchwer löslich; nach Reichenbach löſen 100 Theile Waſſer bei gewöhnlicher Temperatur 1,25 Theile, bei der Siedhitze 4,25 Theile Kreoſot auf, welches ſich beim Erkalten größtentheils wieder abſcheidet; es nimmt aber beim Schütteln mit Waſſer $\frac{1}{10}$ von dieſem auf. Die wäſſerige Löſung iſt officinell und wird

nach der Pharm saxon.	aus 1 Th. Kreoſot und 100	Th. Waſſer,
" " " badens.	" 1 " " "	" 96 " "
" dem Codex medic. hamb.	" 1 " " "	" 85 $\frac{1}{3}$ " "

unter gehörigem Schütteln zuſammengemiſcht und filtrirt. Das Kreoſotwaſſer iſt ſchwach trübe, hat einen ſtarken Rauchgeruch und einen brennenden, hinten nach ſüßlichen Geſchmack, wird nicht von Säuren und Alkalien verändert, nur durch letztere in einigen Tagen gelb röthlich gefärbt und durch die meiſten Salze nicht verändert, ſondern nur bei der Sättigung damit das Kreoſot abgeſchieden. Es wird durch Chlor getrübt und ein rothes, ſchweres Del abgeſchieden; ähnlich verhält ſich Bromwaſſer. Durch Goldlöſung wird es ſchnell geſchwärzt und Gold ausgeſchieden, durch Platinlöſung nach einiger Zeit ein brauner, harziger Niederſchlag hervorgebracht, ſalpeterſaures Silber nach einiger Zeit zerlegt und Silber reducirt, eſſigſaures Silber damit nach einiger Zeit geſchwärzt, ſalpeterſaures Queckſilber nach und nach purpurroth, dann ſchwarzroth gefärbt und Uebermanganaſäure ſchnell enifärbt. Bleizucker und Bleieſſig bewirken in reinem Kreoſotwaſſer keinen Niederſchlag, wohl aber einen weißen, wenn Ammoniak beigemiſcht oder zugeſetzt iſt; mit ſchwefelſaurem Eiſenoryd giebt das Kreoſotwaſſer einen braunrothen Niederſchlag, der ſich in Weingeiſt unter Abſcheidung von ſchwefelſaurem Eiſenorydul löſt und beim Verdunſten ein rothgelbes Harz hinterläßt; aus ſchwefelſaurem Kupferoryd-Ammoniak wird braunes Kupferoryd niedergeſchlagen. Das Kreoſotwaſſer fällt nicht die Keimlöſung und verändert auch nicht den thieriſchen Faſerſtoff, übt aber die merkwürdigſte Eigenſchaft gegen frisches Fleiſch aus, indem es dieſes nach $\frac{1}{2}$ bis 1 ſtündigem Einlegen und Trocknen an der Luft gegen die Fäulniß vollkommen ſchützt

und es nach und nach ganz die Beschaffenheit von geräuchertem Fleisch annimmt. Auf dieser Eigenschaft beruht auch die blutstillende Eigenschaft des Kreosotwassers bei Wunden, indem es das Eiweiß in denselben coagulirt und das Blut stockend macht, ohne Entzündung oder sonstige üble Nebenzufälle zu erregen. Todte Pflanzentheile werden durch Kreosotwasser ebenfalls vor der Verwesung geschützt. Lebende Thiere, Fische, Insekten oder lebende Pflanzen sterben durch Kreosotwasser, erstere unter heftigen Zuckungen, ab.

Aqua Binelli, Aqua balsamica arteriarum.

Unter diesem Namen wird in Italien ein blutstillendes Mittel verkauft, dessen Bereitung geheim gehalten wird. Es ist farblos und wasserhell, von nicht besonders auffallendem, etwas empyreumatischem Geschmack, aber von ziemlich auffallendem empyreumatischem Geruch und scheint nach den vergleichenden Untersuchungen Schweigger-Seidel's bloß eine äußerst schwache Auflösung von Kreosot zu sein. Buchner beschreibt eine ächte, aus Neapel bezogene *Aqua Binelli* als klar, farblos, von aromatisch-brenzlichem Geruch und Geschmack; er glaubt, daß es aus dem Saft verschiedener Kräuter, wie *Hb. Plantaginis, Acetosellae, Hyssopi, Millefolii, Rulae* etc. durch Destillation bis zur beginnenden Verkohlung bereitet werde. Schulz empfiehlt als Surrogat für dieses vor mehreren Jahren in großem Rufe stehende Mittel eine Auflösung von 2 Drachmen *Tarbacksöl* und einigen Tropfen *Dippel'schem Del* in 8 Unzen destillirtem Wasser.

Aqua empyreumatica.

Ist ein in Schlessien gebräuchliches Mittel, welches auf die Weise bereitet wird, daß man rohen Holzessig mit überschüssigem Kalk oder Kreide vermischt und alles Flüssige, am besten im Wasserbad, langsam zur Trockne destillirt wird; enthält neben Kreosot und Holzgeist noch andere flüchtige Verkohlungsprodukte.

Aqua picea, Aqua Picis liquidae s. Thaetae, Infusum Picis liquidae s. Cedriae, Potio picea, Theerwasser. Pharm. wirt. bavaric. et slesv. hols., Codex medicam. hamburg.

Dieses Präparat wird einfach auf die Weise bereitet, daß man flüssigen Theer längere Zeit mit Wasser schüttelt und digeriren läßt, dann die helle Flüssigkeit abgießt und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt; die angeführten Pharmacopöen geben hierzu folgende Vorschriften

Pharm. wirt.	1 Th.	Pix liquid.	u.	8 Th.	Aqua communis	; 2 Tage digerirt,
" bavar.	1 "	" "	" "	6 "	" "	1 "
" slesv. hols.	1 "	" "	" "	12 "	" "	2 "

Codex medicam. hamburg. wie die Pharm. slesv. hols.

Das Theerwasser ist nicht vollkommen hell, besitzt den eigenthümlichen Geruch und Geschmack des Theers und ist eine Auflösung von Kreosot, Picamar, Essigsäure u. s. w. in Wasser; es wird als ein reizendes, schweiß- und harntreibendes, Würmer vertreibendes Mittel angewandt und muß am besten immer frisch bereitet werden.

Oleum animale aethereum.

Oleum animale Dippelii, Oleum pyroanimale depuratum, Oleum Cornu Cervi rectificatum s. destillatum, Oleum volatile animale, Pyroleum Ossium rectificatum; Aetherisches Thieröl, Dippel's thierisches Del.

Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., austriac., saxon. et badens., Codex medicament. hamburg.

Vorbemerkung. Bei der trocknen Destillation von Knochen und anderen thierischen Stoffen geht neben festem und flüssigem kohlenfaurem Ammoniak auch ein dickflüssiger Theer über, welcher unter dem Namen *Oleum animale crudum* oder *foetidum*, *Oleum Cornu Cervi*, *Pyrooleum Ossium*, stinkendes Thieröl, Knochenöl, Hirschhornöl, Thierbrandöl, Franzosenöl aus Knochenkohlenbrennereien in den Handel kommt. Es stellt eine schwarzbraune, dickflüssige, theerartige Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist, einen höchst stinkenden Geruch und einen widerlich scharfen, brenzlich alkalischen Geschmack besitzt, nur in geringer Menge in Wasser, fast gänzlich aber in Weingeist löslich ist und aus einem Gemenge von Eupion, Paraffin, Kreosot, Picamar, Cholesterolin, kohlenfaurem, essigsaurem und blausaurem Ammoniak und anderen Verkohlungsprodukten besteht. Es darf nicht zu alt und zu dickflüssig sein, in welchem Fall es gewöhnlich schon zur Bereitung des ätherischen Thieröles benutzt worden ist, und wird als ein äußerliches Mittel in der Vieharzneikunde und zum Bestreichen junger Bäume benutzt, um dieselben gegen das Anfreissen des Wildes zu schützen.

Darstellung. Der flüchtigere Theil des Thieröles wird zum innerlichen Gebrauch benutzt und auf die Weise erhalten, daß man das Thieröl in eine Retorte oder besser in einen Kolben mit Helm giebt, wobei man darauf sieht, daß der Hals und die oberen Wände des Destillirgefäßes nicht damit verunreinigt werden, den Destillirapparat in ein Aschen- oder Sandbad einsetzt, eine Vorlage anlegt und nun bei gelinder Erhitzung den vierten Theil oder so lange abdestillirt, als das übergehende Del nur noch wenig gefärbt ist, worauf man die Vorlage abnimmt und das Destillat mit der vierfachen Menge Wasser in einer neuen Retorte rectificirt, so lange es vollkommen farblos übergeht, dann von dem Wasser geschieden und in kleinen, höchstens $\frac{1}{2}$ Unze fassenden, vollkommen davon angefüllten und mit Glasstöpseln wohl verschließbaren Gläsern an einem kühlen und dunklen Ort aufbewahrt. (Noch zweckmäßiger ist es, das obige Destillat in Glasfugeln oder weiten Glasröhren, die mit einer lang ausgezogenen und vor dem Löthrohr zugeschmolzenen Spitze versehen sind, aufzubewahren; um es in diese zu bringen, werden sie gelinde erwärmt und dann mit der offenen Spitze in das Del getaucht, welches beim Abkühlen die Stelle der verdrängten Luft einnimmt; zur vollständigen Anfüllung wird dann das aufgesogene Del erhitzt, bis der Dampf heiß aus der Spitze streicht und dann wieder mit dieser in das Del eingetaucht; beim Abkühlen füllt sich dann der weitere Theil des Glasgefäßes vollkommen damit an, worauf die Spitze zugeschmolzen wird.) Diese Destillation des Thieröles und Rectification des übergegangenen Deles mit der vierfachen Menge Wasser ist in der Pharm. boruss., slesv. hols., hannov. und austriac. und dem Codex medicam. hamburg. aufgenommen und als das zweckmäßigste Verfahren zu empfehlen. Nach der Pharm. wirt. soll das rohe Del mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge kochendem Wasser angerührt, nach dem Erkalten das abgeschiedene Del destillirt und das Uebergegangene 20 bis 30 Mal aus neuen Retorten rectificirt werden. Die Pharm. bavar. schreibt vor, das erste Destillat mit frisch geglähtem und erkaltetem Kohlenpulver in Kugeln zu formen und diese in einer Retorte bei sehr gelinder Erwärmung so weit zu destilliren, als noch farbloses Del übergeht; die Pharm. Hass. und badens. verordnen, erstere das käufliche Dippel'sche Del, die letztere das durch Destillation des rohen

Deles erhaltene Destillat mit Wasser und Kohlenpulver zu rectificiren. Nach der Pharm. saxon. soll sogleich das erste Destillat des rohen Thieröles, so lange es farblos ist, als Dippel'sches Del aufbewahrt werden. — Da das in dem Handel vorkommende rohe Thieröl häufig durch Destillation von dem flüchtigeren Del geschieden ist, so wird auch (wie nach der Pharm. bavar.) vorgeschlagen, jenes zur Bereitung des legeren in den Apotheken durch Destillation von Knochen und anderen thierischen Stoffen darzustellen. — Nach Unverdorben erhält man nur dann ein reines Del, wenn man das erste Destillat mit $\frac{1}{8}$ Aetzkali und der sechsfachen Menge Wasser aus einer geräumigen, kupfernen Blase und dann noch einmal mit Schwefelsäure und Wasser rectificirt, auf welche Weise aber ein von dem ursprünglichen, von Dippel eingeführten und in der Pharm. wirt. aufgenommene Verfahren abweichendes Produkt erhalten wird. Das nach Dippel's Vorschrift dargestellte ätherische Thieröl (erhalten durch 20 bis 30 Mal wiederholte Rectification) besteht hauptsächlich aus Cupion mit wenig Picamar und Kapnomor nebst den flüchtigen Ammoniaksalzen, welche legerer in dem nach Unverdorben erhaltenen Präparat fehlen; das nach den übrigen Vorschriften dargestellte ätherische Thieröl enthält auch noch Kreosot und einen leicht oxydablen Stoff, der seine Färbung bei der Einwirkung von Luft bedingt.

Eigenschaften. Das ätherische Thieröl bildet ein wasserklares, sehr dünnflüssiges Del von 0,75 spec. Gewicht, hat einen äußerst durchdringenden, brenzlich-ätherischen Geruch, der nicht so widrig ist, als der des rohen Deles (nach Dippel's Vorschrift bereitet, sogar lieblich) ist, und einen balsamisch scharfen, hintennach kühlend bitteren Geschmack; es reagirt alkalisch, ist sehr flüchtig und leicht entzündlich, wird durch Luftzutritt sehr leicht verändert und erst gelb, dann braun, endlich schwarzbraun und dickflüssig wie das rohe Del, läßt sich aber durch Destillation mit Wasser zum Theil wieder in den früheren farblosen Zustand überführen. Es löst sich in 80 Theilen Wasser und ertheilt demselben Geruch und Geschmack, leicht in Weingeist und Aether, fetten und ätherischen Oelen, nimmt mit Terpenhinöl eine röthliche Farbe an und bildet mit den Alkalien seifenähnliche Verbindungen; durch rauchende Salpetersäure wird es entzündet, durch minder starke verharzt; mit concentrirter Schwefelsäure bildet es unter Erhitzung und Aufwallung eine trübe, wanzenartig riechende, nur wenig Harz absetzende Mischung; durch Digestion mit wässriger Salzsäure wird es reichlich aufgelöst und daraus durch Schwefelsäure und Salpetersäure als eine braune Verbindung wieder abgeschieden.

Anwendung. Das ätherische Thieröl wird als ein ableitendes, schmerzstillendes und schweißtreibendes Mittel innerlich in Tropfen, Mixturen, Pulvern u. s. w. bei nervösen, typhösen Fiebern, Neurosen und gegen Würmer, namentlich gegen Bandwurm, und äußerlich als reizendes Mittel gegen Paralyse der Extremitäten in Einreibungen und Linimenten, sonst aber auch noch als Riechmittel bei schweren Ohnmächten und zu Klystieren bei Darmlähmungen benutzt. Es ist ein Bestandtheil des:

Oleum contra Taeniam Chaberti, Oleum anthelminticum Chaberti, Chabert's Wurmöl, welches nach der ursprünglichen, in der Pharm. saxon. und dem Codex medicam. hamb. aufgenommenen Vorschrift auf die Weise bereitet wird, daß man 1 Th. rohes Thieröl und 3 Th. Terpenhinöl mehrere Tage mit einander digerirt und dann bei sehr gelinder Erhitzung 3 Th. abdestillirt, nach Bunge läßt es sich aber auch durch Vermischen von 1 Th. ätherischem Thieröl und 3 Th. Terpenhinöl

darstellen; es ist fast weiß, riecht nicht so edelhaft wie das ätherische Thieröl und muß ebenfalls vor dem Zutritt der Luft geschützt werden; es dient zur Vertreibung des Bandwurms und wird täglich zu einigen Theelöffeln gegeben.

Oleum Succini.

Bernsteinöl. Pharm. wirt., bavar., Hass., boruss., slesv. hols., hannov., saxon et badens., Codex medicam. hamb.

Das bei der Bereitung der Bernsteinsäure durch Destillation auftretende Del, Oleum Succini crudum, rohes Bernsteinöl, wird entweder für sich (wie nach der Pharm. wirt., bavar., saxon. und badens.), oder mit der 6 bis 8fachen Menge Wasser vermischt (wie nach der Pharm. boruss., hannov. und slesv. hols., Codex medicam. hamb.), oder mit seinem gleichen Gewicht Kohlenpulver vermischt (wie nach der Pharm. Hass.) der Destillation unterworfen, so lange das Del noch farblos übergeht und dieses vom Wasser getrennt in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Im rohen Zustand enthält das Bernsteinöl noch Säure und ein kohliges Harz, besitzt einen starken, unangenehmen Geruch, ist von dunkelbrauner Farbe und dickflüssiger Consistenz und giebt beim Schütteln mit Aether an diesen ein dunkelgelbes, balsamartiges Del ab. Das rectificirte Bernsteinöl, Oleum Succini depuratum s. rectificatum, ist gewöhnlich von gelber Farbe, erscheint aber dann immer noch in dünnen Lagen farblos, ist von 0,80 spec. Gewicht, hat einen eigenthümlichen Geruch und einen durchdringend scharfen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, schwierig in 80 bis 90procentigem, leichter in wasserfreiem Weingeist, noch leichter in Aether, giebt mit Aetzlaug und Ammoniak trübe Lösungen, aus denen sich bald das Del wieder abscheidet, bildet mit der doppelten Menge Schwefelsäure eine dunkelbraune Mischung, aus der sich nach einigen Tagen eine Schicht farbloses Del abscheidet, reagirt sauer, verharzt sich leicht durch Einwirkung der Luft und enthält Kreosot, Cupion, Kapnomor u. s. w. — Statt seiner kommt jetzt häufig das rectificirte Steinöl im Handel vor; nach *Antion* erkennt man diese Verfälschung dadurch, daß sich das ächte Del unter Umschütteln und ganz gelindem Erwärmen in 30 Theilen Weingeist von 0,855 spec. Gewicht auflöst, die Lösung bei 5 bis 8° wieder trübe wird und Del abscheidet, das sich bei der Wärme der Hand wieder löst, das unächte Del aber selbst beim Erwärmen über 100 Theile desselben Weingeistes bedarf und sich beim Erkalten wieder ausscheidet; 1 Th. Weingeist von 0,80 spec. Gewicht löst $\frac{1}{2}$ Th. ächtes Bernsteinöl vollständig, aber nur $\frac{1}{20}$ unächtes Del.

Das Bernsteinöl wird bei Krampfbeschwerden von Hysterischen und Neugeborenen, bei Ohnmachten und Paralyse in Tropfen und als ein ganz specifisches Mittel gegen Gonorrhöen und Leukorrhöen, so wie auch gegen Samenflüsse in Verbindung mit Terpentin und Copaivbalsam angewendet; zum äußerlichen Gebrauch bedient man sich des rohen Oeles.

Oleum Succini oxydatum, Succinum oxygenatum, Resina Succini balsamica, Moschus artificialis; Drydirtes Bernsteinöl, Künstlicher Moschus oder Bisam.

Dieses in früheren Zeiten ziemlich gebräuchliche Mittel wird nach der Vorschrift des Dispens. lippiac. auf die Weise bereitet, daß man 1 Th. rectificirtes Bernsteinöl in einem geräumigen Gefäße mit 6 Th. rauchender Salpetersäure vermischt und nach 24 Stunden das gebildete Harz erst mit kaltem, dann mit warmem Wasser abwäscht, bis alle Säure entfernt ist.

Du Menil hat das Verfahren dahin abgeändert, daß man 1 Th. Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht in einer geräumigen Porzellanschale bis zum Verdampfen erhitzt und dann $\frac{1}{3}$ gereinigtes Bernsteinöl zusetzt; die unter Aufwallen der Flüssigkeit und Entwicklung von Salpetergas abscheidende, orangegelbe Masse hat in der Wärme Terpentinconsistenz; nach dem Erkalten wird die oben aufschwimmende, jener Masse ähnliche Substanz mit etwas neuer Salpetersäure behandelt und nun das ganze Produkt mit Wasser gewaschen. Dieses Drydationsprodukt, dessen chemische Constitution noch unbekannt ist, hat einen moschusähnlichen Geruch und einen bitteren, fragenden Geschmack; 100 Theile Weingeist von 0,84 spec. Gewicht lösen bei 20° C. 28,65 Theile dieses Harzes auf; die Lösung ist die Tinctura Moschi artificialis. Es ist im Krampfhusten, namentlich im Keuchhusten, so wie auch in nervösen und typhösen Fiebern, bei eintretenden Zuckungen und großer Schwäche in neuerer Zeit mit Erfolg angewendet worden und wird am besten in der weingeistigen Lösung gegeben.

Naphthalinum.

Naphthalin, Steinkohlencampbor.

Diese zuerst von Gardin in dem Steinkohlentheer beobachtete und von Kibb näher beschriebene Substanz bildet sich nach Reichenbach stets, wenn die Verkohlung organischer Substanzen in einer sehr hohen Temperatur unternommen wird, oder wenn die Verkohlungsprodukte einer großen Hitze ausgesetzt, z. B. durch glühende Röhren geleitet werden; nach Anderen ist in jedem Theer Naphthalin enthalten und läßt sich leicht erhalten, wenn (nach Dumas) die brenzlichen Oele durch höhere Temperatur oder (nach Laurent) durch Einwirkung von Sauerstoff oder Chlor zerstört werden. Das Naphthalin bildet sich auch bei der Kienrußbereitung, bei der Zerlegung des ölbildenden Gases durch Chlor, bei der Destillation des benzoesäuren Kalkes, bei der Zerlegung des Campbors in glühenden Röhren, bei der trocknen Destillation des weißen Peches u. s. w., und wird nach Laurent am besten auf die Weise dargestellt, daß man alten Steinkohlentheer bis zur Verdampfung von allem Wasser in offenen Gefäßen erhitzt, dann den Rückstand bis zur Hälfte abdestillirt, durch das ölige Destillat mehrere Tage lang Chlorgas leitet, das dadurch ganz schwarz gewordene Del mit Wasser wäscht, hierauf bis zur Verkohlung des Rückstandes rectificirt, das Destillat bei -10° abkühlt, das dabei sich auscheidende Naphthalin auspresst und durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt.

Das Naphthalin bildet farblose, durchsichtige, zuweilen trübende rhombische Krystalle, ist im geschmolzenen Zustand von 1,048 spec. Gewicht schmilzt bei 79°, siedet bei 212°, ist in Dampfform von 4,528 spec. Gewicht, destillirt mit Wasserdämpfen über, ist schwer entzündlich und brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme, ist neutral, hat einen eigenthümlichen, in der Ferne nicht unangenehmen Geruch und einen brennenden, aromatischen Geschmack, löst sich nicht in kaltem, nur wenig in heißem Wasser, in 4 Theilen kochendem Weingeist, in Aether und ätherischen Oelen und läßt sich mit festen und flüssigen Fetten zusammenschmelzen; in erwärmter Salzsäure löst es sich nur wenig, in Essigsäure und Oxalsäure leicht mit rother Farbe. Es ist vielfach elementarisch zerlegt worden; nach den Analysen von Liebig, Dyperrmann, Dumas und Wostkresensky ist es der Formel $C_{10}H_8$, nach denen von Faraday, Laurent und Mitscherlich der Formel

C_2H_2 oder, nach seinen Verbindungen und Zersetzungen berechnet, der Formel $C_{20}H_8$ entsprechend zusammengesetzt, welcher Ansicht auch Dumas und Liebig sich angeschlossen haben.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Naphthalin entstehen eine Reihe von Produkten, die besonders genau von Laurent untersucht worden sind. — Salzsäures Chlornaphthalin = $C_{20}H_8Cl_2$ oder $C_{20}H_7Cl + HCl$, ist das erste Produkt der Einwirkung des Chlors und im reinen Zustand eine gelbliche ölarartige, in Wasser unter sinkende und darin unlösliche, mit Weingeist und Aether mischbare Flüssigkeit, welche bei der Destillation für sich oder mit Kalihydrat in Salzsäure und Chlornaphthalin = $C_{20}H_7Cl$ zerfällt, welches farblos, ölarartig, flüchtig und ohne Zersetzung destillirbar ist. — Salzsäures Chlornaphthales = $C_{20}H_8Cl_3$ oder $C_{20}H_6Cl_2 + 2HCl$, bildet sich neben vorigem bei der Sättigung des Naphthalins mit Chlor in gewöhnlicher Temperatur und wird durch Behandlung mit kaltem Wasser, worin es unlöslich ist, von jenem getrennt; es stellt ein weißes krystallinisches Pulver oder, aus heißem Aether krystallisirt, farblose, rhombische Tafeln dar, schmilzt bei 160° und löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist. Wird es für sich oder mit Kalihydrat einer höheren Temperatur ausgesetzt, so zerfällt es in Salzsäure und Chlornaphthales = $C_{20}H_6Cl_2$, welches in farblosen, durchsichtigen, langen, schmalen, rhombischen Prismen krystallisirt, bei 44° schmilzt, ohne Zersetzung destillirbar und in Aether und Weingeist löslich ist, durch Alkalien und Säuren nicht verändert und bei der Behandlung mit Chlor in der Kälte in Perchlornaphthales = $C_{20}H_6Cl_6$ verwandelt wird; dieses krystallisirt aus warmem Aether in kleinen, sehr glänzenden, ausgebildeten, schiefen rhombischen Prismen, schmilzt bei 141° , hat keinen Geruch und Geschmack, löst sich wenig in kaltem Weingeist, leichter in Aether und geht durch weitere Einwirkung von Chlor in der Wärme in Chlornaphthales über. Wird das salzsaure Chlornaphthales mit einer weingeistigen Kalilösung behandelt, so bildet sich Parachlornaphthales, welches dieselbe Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie das Chlornaphthales hat, in kleinen spitzen Lamellen krystallisirt, bei 28° schmilzt, bei 18 bis 20° erstarrt und wie das Chlornaphthales bei Behandlung mit Chlor in Chlornaphthales übergeht. Bei der Destillation des salzsauren Chlornaphthales entsteht ein dritter ölarartiger Körper von derselben Zusammensetzung und bei der Behandlung von jenem mit kochender Salpetersäure Phthalsäure, Oxalsäure und ein flüchtiges Produkt (s. unten). — Das Chlornaphthales = $C_{20}H_5Cl_3$ entsteht bei der Sättigung des Naphthalins mit Chlor und durch die Einwirkung von diesem auf Nitronaphthalas und Nitronaphthales; es krystallisirt in weichen, knetbaren, farblosen, federförmig vereinigten Nadeln oder in unregelmäßigen sechsseitigen Prismen, schmilzt bei 75° , ist ohne Zersetzung flüchtig, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, hat keinen Geruch, löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist, aber leicht in Aether, auch in erwärmter Schwefelsäure und geht durch Behandlung mit Chlor in Chlornaphthalas = $C_{20}H_4Cl_4$ über, welches das Endprodukt der Einwirkung des Chlors auf die vorher beschriebenen Verbindungen und auf Nitronaphthalas und Nitronaphthales ist. Dieses krystallisirt in farblosen, langen Nadeln von rhombischer Basis, schmilzt bei 126° , ist ohne Zersetzung destillirbar, hat keinen Geruch und ist in Weingeist und Aether löslich. Ein gleichartig zusammengesetzter Körper, welcher aber erst bei 160° schmilzt und wenig in Weingeist und Aether löslich ist, bildet sich, wenn der bei der Destillation des salzsauren Chlornaphthales entstehende ölarartige Körper der Einwirkung von Chlor und

einer weingeistigen Kalilösung ausgesetzt wird. — Durch die Einwirkung von Brom auf Naphthalin entstehen Bromnaphthalas = $C_{20}H_7Br$ und Bromnaphthales = $C_{20}H_6Br_2$ und durch die auf Chlornaphthalas salzsaures Chlornaphthalas = $C_{20}H_4Cl_2Br_2 + 2HCl$.

Der durch Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Chlornaphthalas entstehende flüchtige Körper ist von Marignac entdeckt worden; er ist im reinen Zustand farblos, durchsichtig, von 1,685 spec. Gewicht; siedet über 100° , ist ohne Zersetzung flüchtig und neutral, hat einen sehr starken, die Augen reizenden, dem Chlorcyan ähnlichen Geruch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, wird durch Säuren und wässrige Alkalien nicht verändert, aber bei der Erwärmung mit metallischem Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorür, Kohlensäure und Stickoxydgas zersetzt und ist nach der Formel $CCINO_4$ zusammengesetzt.

Wird die in warmem Wasser schmelzbare, durch anhaltendes Leiten von Chlorgas über Naphthalin erhaltene Masse eine Zeit lang mit siedender Salpetersäure behandelt, so bildet sich neben Phthalsäure (s. unten) und Oxalsäure eine dritte Säure, die Chlornaphthalinsäure, welche im heißen Zustand klarlich flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und durch wiederholtes Lösen in siedender schwacher Kalilauge und Ueberfütigen mit Salpetersäure gereinigt wird. Sie ist gelb, durchscheinend, an der Luft unveränderlich, schmilzt bei 200° , erstarrt beim Erkalten in rechtwinkeligen Blättern, ist unzerlegt flüchtig, löst sich nicht merklich in Wasser, schwierig in Aether und heißem Weingeist, krystallisirt aus diesem in höchst feinen, fadenförmigen, schimmelähnlichen Verzweigungen oder in unregelmäßigen, kurzen, glänzenden Prismen, löst sich ohne Zersetzung in Schwefelsäurehydrat, woraus sie durch Wasser wieder abgetrennt wird und ist nach der Formel $C_{20}H_4ClO_5 + HO$ zusammengesetzt; sie bildet ausgezeichnet schöne, gelbe oder carminrothe, meist sehr wenig in Wasser lösliche Salze. — Durch Behandlung des salzsauren Chlornaphthalins mit Salpetersäure bilden sich zwei andere Produkte, nämlich Drychlornaphthalos = $C_{20}H_4Cl_2O_2 + HO$, welches gelb und glänzend ist, bei 98° schmilzt, bei der Sublimation schiefwinklige Blätter bildet, in Schwefelsäure löslich ist, daraus durch Wasser gefällt wird und sich durch weitere Behandlung mit Salpetersäure in Chlornaphthalinsäure verwandelt, und Drychlornaphthalenos = $C_{18}H_4Cl_2O$, welches weiße glänzende Nadeln bildet, bei 160° schmilzt und nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und Aether löslich ist.

Bei der Behandlung des Naphthalins mit siedender Salpetersäure bilden sich, je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Produkte:

1) Nitronaphthalas = $C_{20}H_6NO_4$, krystallisirt in vierseitigen, zugespitzten Prismen, ist gelb, schmilzt bei 43° , sublimirt in gelinder Wärme, verbrennt bei der Erhitzung an der Luft, ohne zu verpuffen, ist neutral, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, ohne Zersetzung in kalter Schwefelsäure, mit rother Farbe in einer weingeistigen Kalilösung und giebt bei der Destillation mit Aegfalk Ammoniak, ein braunes Del und ein dickes, gelbes, in Aether nicht lösliches Liquidum, worin Laurent 89,08 Th. Kohlenstoff, 5,09 Th. Wasserstoff und 5,83 Th. Sauerstoff fand, was der Formel $C_{20}H_6O$ entspricht.

2) Nitronaphthalas = $C_{20}H_6N_2O_8$, ist ein krystallinisches, farbloses Pulver, schmilzt und sublimirt bei 185° , zersetzt sich bei rascherer und stärkerer Erhitzung unter Detonation, ist neutral, löst sich nicht in Wasser, wenig in heißem Weingeist, leichter in Aether, ohne Zersetzung in Schwefelsäure, wird nicht von Salzsäure und Salpetersäure verändert,

- gibt bei der Destillation mit Kalk Ammoniak, Naphthalin und ein braunes Del mit Rücklassung von Kohle, wird durch kochende Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak braun gefärbt und verwandelt sich beim Kochen mit einer geistigen Kalilösung in Nitronaphthaleinsäure, die nach der Abscheidung durch verdünnte Salpetersäure ein braunschwarzes, unkrystallinisches, geschmack- und geruchloses, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver darstellt, nach der Formel $C_{32}H_9N_3O_8$ zusammengesetzt ist, mit Alkalien braune Verbindungen bildet und durch siedende Salpetersäure zerlegt und in zwei andere saure Körper verwandelt wird.
- 3) Nitronaphthaleis = $C_{40}H_{11}N_5O_{20}$, krystallisirt in federartig vereinigten gelben Nadeln, schmilzt in siedendem Weingeist, ist anscheinend ohne Zerlegung sublimirbar, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether, auch in Salpetersäure, und wird durch Behandlung mit weingeistiger Kalilösung in Nitronaphthaleinsäure verwandelt, welche die nämlichen Eigenschaften wie die Nitronaphthaleinsäure besitzet und aus 51,5 Theilen Kohlenstoff, 2,6 Theilen Wasserstoff, 14,4 Theilen Stickstoff und 31,5 Theilen Sauerstoff ($C_{43}H_{13}N_5O_{20}$?) besteht.
- 4) Nitronaphthalis = $C_{20}H_5N_3O_{12}$, stellt Nadeln oder verlängerte gezähnte Lamellen dar, ist schwach gelblich, schmilzt bei 210° (nach Marignac etwas über 100°), ist an der Luft flüchtig, zerlegt sich aber beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen unter Entzündung, ist geruchlos, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, ohne Zerlegung in Salpetersäure und Schwefelsäure, und verwandelt sich bei der Einwirkung weingeistiger Kalilauge in Nitronaphthalisinsäure, welche nach Marignac der Formel $C_{12}H_3NO_5$ entsprechend zusammengesetzt und den beiden anderen, durch weingeistige Kalilösung gebildeten Säuren ähnlich ist.
- 5) Nitronaphthal = $C_{38}H_5N_3O_{11}$, das letzte Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin, ist farblos oder schwach gelblich, krystallinisch, schmilzt bei 215° und ist in Weingeist und Aether sehr schwer löslich.
- 6) Nitronaphthalsäure = $C_{16}H_5NO_{12}$, bildet sich neben den vorigen Produkten und ist in der Mutterlauge enthalten, woraus sie sich beim Verdampfen bis zur Syrupsconsistenz abscheidet. Sie krystallisirt in schönen rhomboidalen Tafeln oder sechsseitigen Blättchen, ist schwach gelblich, schmilzt in der Wärme unter Verlust von 2 Aequiv. Wasser und sublimirt in wasserfreien, schönen, weissen, zolllangen Nadeln (= $C_{16}H_3NO_{10}$), wird bei stärkerer Erhitzung zerlegt und löst sich schwierig in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Weingeist und Aether. Wird ihr Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so entsteht unmittelbar nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch essigsaures Bleioxyd ein nach der Formel $3PbO + C_{16}H_4NO_9$ zusammengesetzter Niederschlag; wird aber die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose, schwach saure Flüssigkeit sich selbst überlassen oder gekocht, so wird sie erst gelblich, dann braunschwarz und es scheidet sich eine braunschwarze, nicht in Wasser, Aether und Salzsäure, wohl aber in Weingeist lösliche Substanz ab.
- 7) Phthalsäure = $C_{16}H_4O_6 + 2HO$, bildet sich neben vorher genannten Produkten, und ist in der Mutterlauge enthalten, die nach Abscheidung der Nitronaphthalsäure mit Ammoniak neutralisirt und weiter

verdampft wird, wobei sich erst Nitronaphthalsaures, dann aber phthalsaures Ammoniak abscheidet; in größerer Menge erhält man sie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaures Chlornaphthalas, wo sie in der Salpetersäure gelöst bleibt und beim Verdampfen und Abkühlen als ein krystallinisches Hauswerk ausgeschieden wird; dieses wird der Sublimation unterworfen, wobei man wasserfreie Phthalsäure in langen, biegsamen, weißen, seidenglänzenden Nadeln erhält; sie ist kaum in kaltem Wasser löslich und verwandelt sich beim anhaltenden Kochen damit in die wasserhaltige Säure, die in 4 oder 6seitigen Tafeln krystallisirt und bei 120° noch kein Wasser verliert. Phthalsaures Silberoxyd = $2 \text{AgO} + \text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_6$, ist ein weißer, leichter, krystallinischer, in Wasser etwas löslicher Niederschlag. Saurer phthalsaurer Ammoniak = $\text{H}_3\text{NO} + \text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_6 + \text{HO}$, krystallisirt leicht in farblosen, dünnen, rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, verliert bei 120° kein Wasser und ist ziemlich löslich. Wird dieses Salz über 120° erhitzt, so verliert es Wasser und verwandelt sich in Phthalamid = $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{NO}_4$. Eine Auflösung von wasserfreier Phthalsäure in Ammoniak giebt beim Krystallisiren eine aus feinen, kleinen, biegsamen Nadeln bestehende Masse, welche ein anderes Phthalamid und nach der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{NO}_5$ zusammengesetzt ist, sich leicht in Wasser löst, mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen, aus gleichen Aequiv. Phthalamid und Silberoxyd bestehenden Niederschlag giebt und beim Erhitzen für sich in das erste Phthalamid, mit Wasser aber in saures phthalsaures Ammoniak verwandelt wird.

Bermischt man die Auflösung von 1 Theil Nitronaphthalas in 10 Th. Weingeist mit so viel Schwefelammonium, daß in gelinder Wärme Alles gelöst wird und ein schwacher Geruch nach Schwefelammonium bleibt, so enthält dann die Flüssigkeit die Schwefelwasserstoffverbindung einer organischen Salzbasis, welche von Zinin entdeckt und Naphthalidam benannt worden ist; die Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure zerlegt, das mit Schwefel niederfallende, schwer lösliche, schwefelsaure Naphthalidam durch mehrmalige Krystallisationen gereinigt, zuletzt aber die wässrige Lösung durch Ammoniak zerlegt, wo sich in der Ruhe das Naphthalidam in feinen, weißen, flach zusammengedrückten Nadeln abscheidet; es schmilzt bei 50° , siedet bei 300° , ist ohne Zersetzung flüchtig, wird an der Luft durch Sauerstoffaufnahme violett, hat einen eigenthümlichen starken, unangenehmen Geruch und einen bitteren, pfefferartigen Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und ist nach der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}$ zusammengesetzt. Es reagirt in seinen Lösungen nicht alkalisch, verbindet sich aber mit den Säuren zu wohl krystallisirbaren Salzen, von welchen die mit Wasserstoffsäuren kein Wasser, die mit Sauerstoffsäure aber 1 Aequiv. enthalten, und giebt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid Doppelverbindungen. — Das Nitronaphthalin giebt, nach Zinin auf dieselbe Weise behandelt, eine andere in feinen rothen Nadeln krystallisirende organische Basis, die sich mit Salzsäure zu einem weißen, feinschuppigen Salz verbindet.

Wird Naphthalin bei 90° bis zur Sättigung in Schwefelsäurehydrat gelöst, so bilden sich zwei Säuren, die Naphthalinunterschwefelsäure und die Naphthalinunterschwefelsäure; die Lösung zieht beim Stehen an der Luft Feuchtigkeit an und verwandelt sich, bei Zusatz von Wasser, sogleich in eine schmutzig violette, ganz feste Masse. Wird diese in Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, so bilden sich neben schwefelsaurem Bleioxyd auch die Salze der beiden genannten Säuren, welche nach

dem Verdampfen und Krystallisiren durch Weingeist getrennt werden, indem das naphthalinunterschwefelsaure Bleioryd in kochendem Weingeist leicht, das andere Bleisalz aber nur sehr wenig löslich ist; bei der Zersetzung dieser Salze durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff erhält man die Säuren in Auflösung, welche im luftleeren Raum verdunstet wird. — Die Naphthalinunterschwefelsäure = $C_{20}H_{16}S_2O_5$, bildet eine harte, spröde, farblose, krystallinische Masse, welche nach Regnault 3 Aequiv. Wasser enthält; sie schmilzt bei 100° , erstarrt beim Erkalten krystallinisch, zerfällt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von sublimirendem Naphthalin; zerfließt an feuchter Luft, hat einen sauren und bitteren Geschmack und löst sich leicht in Wasser; die wässrige Lösung wird beim Verdunsten in der Wärme gelb und zuletzt braun. Die Salze dieser Säure sind in Wasser, viele auch in Weingeist löslich, haben einen bitteren metallischen Geschmack und verbrennen beim Erhitzen an der Luft mit Flamme. — Die Naphthalinunterschwefelsäure = $C_{11}H_{10}O, S_2O_5$, bildet eine blättrig-krystallinische, stets etwas braun gefärbte Masse, wird an der Luft nicht feucht, färbt sich am Sonnenlicht dunkler, hat einen bitteren und sauren Geschmack, löst sich in Wasser und Weingeist und bildet Salze, welche leicht in Wasser, aber schwierig in Weingeist löslich sind, meist unkrystallinische Massen darstellen und bitter schmecken. — Nach Berzelius enthält die Mutterlauge von den Bleisalzen beider Säuren noch ein drittes Salz, dessen Säure noch nicht näher untersucht ist, und nach Faraday erhält man beim Sättigen der schwefelsauren Naphthalinlösung mit Baryt ein besonderes Barytsalz, welches beim Erhitzen an der Luft nicht mit Flamme verbrennt, sondern nur verglimmt.

Bei der Einwirkung von dampfförmiger wasserfreier Schwefelsäure auf schmelzendes Naphthalin wird dieses nach Berzelius in eine syrupdicke, schön rothe Flüssigkeit verwandelt, welche bei Ueberschuß von Schwefelsäure vorzugeweise Glutinunterschwefelsäure und etwas Sulfonylnaphthalin und Sulfonylnaphthalid, bei Ueberschuß von Naphthalin aber die beiden letzteren Substanzen enthält. — Die Glutinunterschwefelsäure wird aus der wässrigen Lösung des mit Schwefelsäure gesättigten Naphthalins durch Sättigen mit kohlensaurem Natron, Verdampfen zu Krystallisation, Entfernung des sich ausscheidenden schwefelsauren und kohlensauren Natrons, Fällung mit überschüssiger Salzsäure, Lösung des braunen, pech- oder terpentinartigen Niederschlages nach Erhitzung bis zu 50° in wässrigem Ammoniak, Zersetzung der Lösung mit einer verdünnten kochenden Lösung von essigsaurem Bleioryd und Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die farblose, von dem Niederschlag befreite Lösung erhalten. Trocken bildet sie eine durchsichtige, glasartige, harte, nicht krystallinische Masse von schwach gelber Farbe und säuerlichem, etwas bitterem Geschmack; sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether; die mäßig concentrirte wässrige Lösung wird durch concentrirte Salzsäure milchähnlich trübe und scheidet farblose, durchsichtige, zähe, klebrige Tropfen ab; sie bildet nicht krystallisirbare, meistens lösliche Salze, welche bei der Behandlung mit Kalihydrat ein Gemenge von schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Kali geben. — Das bei der Einwirkung von weniger Schwefelsäure sich bildende Sulfonylnaphthalin und Sulfonylnaphthalid wird von dem noch vorhandenen Naphthalin durch längeres Kochen mit Wasser bis zum Verschwinden des eigenthümlichen Geruches befreit und die beim Erkalten sich abscheidende talgartige Masse mit wässrigem Weingeist behandelt, worin das Sulfonylnaphthalin leicht, das andere Produkt aber gar nicht löslich ist. Das Sulfonylnaph-

thalin = $C_{20}H_8SO_2$, krystallirt warzenförmig, schmilzt bei 70° , erstarrt zu einer durchsichtigen, durch Reiben sehr elektrisch werdenden Masse, zerlegt sich in höherer Temperatur unter Entwicklung schwefeliger Säure, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Weingeist, wird durch Königswasser allmählig gelöst, ohne daß sich hierbei Schwefelsäure bildet, durch Kalilauge selbst im Kochen nicht angegriffen und sein Schwefel kann nur durch Verbrennen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlen-saurem Kali in Schwefelsäure verwandelt werden. Das Sulfonyl-
thaliid = $C_{22}H_{10}SO_2$, ist pulverförmig, schmilzt bei 100° , entwickelt in höherer Temperatur schwefelige Säure, giebt beim Erhitzen in einem schwachen Luftstrom ein krystallinisches und ein nicht krystallinisches Sublimat, ist geschmack- und geruchlos, löst sich schwierig in kochendem wasserfreiem Weingeist, scheidet sich aus diesem beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab und verhält sich gegen Königswasser und Kali wie das vorige.

Das Naphthalin ist von Dupasquier als ein brustreinigendes Mittel vorgeschlagen worden und soll sich besonders bei chronischen Katarrhen eignen; es wird entweder mit Gummi abgerieben oder im Pooch suspen-dirt oder in seiner concentrirten geistigen Lösung mit Syrup vermischt gegeben.

Anhang.

Anderweite Verkohlungsprodukte.

1) Produkte der Verkohlung des Holzes.

Bei der trocknen Destillation des Holzes und bei der Verkohlung des-selben erhält man neben einer wässerigen Flüssigkeit auch eine theerartige, das sog. Oleum Ligni, brenzliche Holzöl, Holztheer, welches ge-wöhnlich auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmt. Der Holztheer, welcher im Großen gewonnen wird, hat einen widerlich brenzlichen Geruch und einen widerlich scharfen Geschmack, reagirt durch einen Gehalt von Essig-säure, die sich durch öfteres Waschen mit Wasser entfernen läßt, sauer, löst sich in ziemlicher Menge in Weingeist, Essigsäure und Kalilauge und wird zum Theil von der bei der trocknen Destillation sich bildenden wässe-rigen Flüssigkeit gelöst, woraus es durch Sättigen mit leicht löslichen Salzen abgeschieden wird. Bei der Destillation mit Wasser, nachdem er gehörig ausgewaschen worden ist, geht mit den Wasserdämpfen ein gelbes sich schnell an der Luft bräunendes Del, das rectificirte Holzöl, Oleum Ligni rectificatum, über, welches ein vorzügliches Lösungsmittel für Wachs, Harze, Fette u. s. w. ist und zur Darstellung der unten angegebenen Substanzen und des Kreosots dient.

Sind die Hölzer reich an Harz, so geben sie eine weit größere Menge von brenzlichem Holzöl, als ein harzfreies Holz; auch ist der Theer weit dünner und besitzt eine größere Löslichkeit in Weingeist. Ein solcher Theer wird aus dem Guajakholz gewonnen, welcher in den Apotheken als äußer-liches Mittel unter dem Namen Oleum Ligni Guajaci, Franzosenholzöl, vorräthig gehalten wird. Bei der Destillation des Guajakharzes erhält man einen Theer, welcher bei der Rectification über sein halbes Gewicht Kalihydrat und dann über Schwefelsäure in ein leichteres, rettigartig riechendes und an der Luft schnell braun werdendes und ein schwereres, weniger stark riechendes und schwach sauer reagirendes Del zerfällt.

Enthalten die Hölzer, welche der trocknen Destillation unterworfen werden, fertig gebildete ätherische Oele, so gehen diese mit dem brenzlichen

Holzöl über und machen dieses dünner; das sog. Kienöl ist ein solches aus brenzlichem Holzöl und ätherischem Terpentinöl bestehendes Del, welches durch ersteres die Eigenschaft erhält, sich an der Luft braun zu färben.

In der bei der trocknen Destillation des Holzes aufstretenden wässerigen Flüssigkeit sind außer Wasser und Essigsäure die schon beschriebenen Verkohlungsprodukte, nämlich Holzgeist, Essiggeist, Mesit, Xylit und Kreosot enthalten; letzteres macht aber auch einen Hauptbestandtheil des brenzlichen Holztheers aus, welcher außerdem noch mehrere andere Körper enthält, die fast alle von R e i c h e n b a c h entdeckt und näher untersucht worden sind. Es sind dieses nachfolgende Körper, die wir nur nach ihren Eigenschaften beschreiben, da ihre Bereitungsweise meist sehr schwierig ist.

a) C u p i o n, findet sich am reichlichsten im rectificirten Thieröl und in den Verkohlungsprodukten des Rübböles und wurde von R e i c h e n b a c h entdeckt. Es stellt eine farblose, wie der Weingeist bewegliche Flüssigkeit dar, fühlt sich nicht fettig, sondern weniger mild als Wasser an, ist von 0,74 spec. Gewicht, verursacht auf Papier einen langsam verschwindenden Delfleck, kocht bei 47° und destillirt unverändert über, wird durch den Einfluß der Wärme bedeutend und gleichmäßig ausgedehnt (weßhalb es D ö b e r e i n e r als Wärmemesser für niedrige Temperaturgrade benützt), läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch einen brennenden Körper entzünden, brennt aber am Docht oder beim Erhitzen bis zum Kochen mit glänzender Flamme ohne Rauchabzug, löst sich gar nicht in Wasser, schwierig in wässrigem, mehr in wasserfreiem Weingeist, in Aether, ätherischen und fetten Oelen, läßt sich mit fetten Fetten, Naphthalin, Camphor, Wachs und Paraffin in ziemlicher Menge zusammenschmelzen und löst nur schwierig und theilweise die meisten Harze, Caoutchouc aber in der Hitze vollständig auf. Es verhält sich gegen die meisten Körper indifferent, denn es wird nicht durch den Sauerstoff der Luft, durch Salpetersäure, Schwefelsäure, Alkalien, Alkalimetalle und schwere Metalloryde verändert und absorbirt zwar Chlor, welches es aber beim Erwärmen ohne Veränderung wieder entläßt; ebenso löst es in der Wärme Schwefel und Phosphor, die beim Erkalten sich wieder ausscheiden. Nach H e s s ist das Cupion der Formel C_2H_6 entsprechend zusammengesetzt; dieser Chemiker betrachtet es als ein Produkt der Einwirkung von schwefeliger Säure auf die Brandöle, die er nach der Formel CH zusammengesetzt fand.

b) K a p n o m o r, findet sich in allen Verkohlungsprodukten organischer Substanzen und wurde von R e i c h e n b a c h entdeckt. Es stellt ein farbloses, wasserhelles, das Licht stark brechendes Del von 0,9775 spec. Gewicht dar, kocht bei 185° , ist unverändert flüchtig, leitet nicht die Electricität, ist neutral, hat einen ingwerartigen Geruch und einen hintennach stechenden Geschmack, brennt am Docht, löst sich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, aber fast gar nicht in Wasser, nimmt jedoch von diesem auf, löst Phosphor, Schwefel und Selen, und geht mit den Salzeugern unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffsäuren Verbindungen ein. Mit Schwefelsäure mischt sich das Kapnomor mit rother Farbe und bildet eine Verbindung, die mit Basen, analog den naphthalinschwefelsauren Salzen, Verbindungen eingeht; durch Salpetersäure wird es in Drallsäure, Kohlenstoffstoffsäure und eine neue, nicht näher untersuchte, kryallisirbare Substanz verwandelt; Kalium und Natrium werden wenig von Kapnomor verändert, Alkalien und alkalische Erden wirken nicht darauf ein und von Essigsäure

wird es in geringer Menge gelöst, dagegen wirkt es auf viele organische Säuren lösend.

c) Picamar, wurde ebenfalls von Reichenbach in dem Theeröl aufgefunden. Es stellt ein farbloses Del von 1,10 spec. Gewicht dar, wird bei -16° nicht fest, fühlt sich fettig an, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar flüchtig, siedet bei 270° , ist ohne Veränderung flüchtig, brennt am Docht mit ruhender Flamme, hat einen schwachen Geruch, aber einen brennenden und äußerst bitteren Geschmack, ist neutral, löst sich sehr wenig in Wasser, in jedem Verhältnis in Weingeist, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Steinöl, aber nicht in Cupion, wirkt auf Harze, aber nicht auf Caoutchouc lösend, verbindet sich mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen und Phosphor, läßt sich mit Schwefelsäure ohne Veränderung mischen, wird durch Salpetersäure zerstört, wirkt auf salpetersaures Silberoxyd reducirend und Kalium entwickelt darin langsam Blasen. Es verbindet sich mit Alkalien; Picamar-Kali bildet glänzende Nadeln, reagirt alkalisch, wird durch Wasser und Weingeist in ein basisches Salz und freies Picamar zerlegt, durch wasserhaltigen Weingeist aber gelöst; Picamar-Natron ist leichter krystallisirbar, verhält sich aber sonst wie das Kalisalz. Picamar-Ammoniak ist krystallisirbar und giebt beim Vermischen mit Chlorcalcium Picamar-Kalk in schwer löslichen concentrischen Nadeln; Picamar-Baryt bildet einen erdigen Niederschlag. Das Picamar scheint nicht giftig zu wirken.

d) Paraffin, macht auch einen Bestandtheil der Wachsbuter aus und wurde von Reichenbach bei der Untersuchung des Holz- und Thiertheers entdeckt. Es krystallisirt in zarten Nadeln und Blättchen von schneeweißer Farbe und stellt im geschmolzenen und abgekühlten Zustand eine weiße durchscheinende, in dünnen Lagen glasartig durchsichtige, krystallinisch blätterige, schwach perlmutterglänzende, dem Ballrath ähnliche Masse dar, fühlt sich mehr zart und schlüpfrig als fettig an, bringt auf Papier keinen Fettfleck hervor, ist weich und leicht zerreiblich, zerfällt beim Drücken in zarte, etwas zähe Blättchen, ist von 0,870 spec. Gewicht, schmilzt bei 44° zu einem farblosen Del, ist in höherer Temperatur in verschlossenen Gefäßen unzersezt flüchtig, brennt nur am Docht oder wenn es bis zum Verdampfen erhitzt ist, läßt sich dann leicht entzünden und brennt mit glänzender, nicht ruhender Flamme, leitet nicht die Electricität, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether und ätherischen Oelen, schwieriger in fetten Oelen, läßt sich mit Stearin, aber nicht mit natürlichen festen Fetten, Camphor und Naphthalin zusammenschmelzen und ist insbesondere wegen seines indifferenten Verhaltens gegen kräftige Agentien merkwürdig, denn es wird von Schwefelsäure, Salzsäure, Chlor, Salpetersäure, Kalium und Alkalien, selbst unter Mithülfe von Wärme, nicht zersezt; nach Jules Gay-Lussac ist es der Formel CH , nach Lewy aber der Formel $C_{20}H_{42}$ entsprechend zusammengesetzt.

e) Cedriret, ist ebenfalls von Reichenbach entdeckt worden. Es krystallisirt in zarten rothen Nadeln, ist nicht schmelzbar, aber in der Hitze leicht zersezt, entzündlich und mit Flamme brennbar, löst sich nicht in Wasser, Weingeist, Aether, Terpentinöl, Cupion, Picamar, Kapnomor und Steinöl, aber mit Purpurfarbe in Kreosot, wird daraus durch Weingeist krystallinisch niedergeschlagen, löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe und wird durch Salpetersäure vollständig zersezt.

f) Pittakall, ist ebenfalls von Reichenbach entdeckt worden. Es bildet spröde, abfärbende, dunkelblaue Massen mit Kupferstrich und Glanz,

wird in der Hitze unter Ammoniakbildung zersezt, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, mit röthlichem Stich in Säuren, wird aber nur aus der eßigsäuren Lösung durch Alkalien wieder rein blau gefäült, giebt mit Thonerde und Zinnoryd sehr dauerhafte und ächte Lackfarben und läßt sich auf Zeuge niederschlagen, wobei es ein Blau giebt, das durch Luft, Wasser, Seife, Ammoniak, Wein und Urin nicht verändert wird.

g) *Assamar*, ist nach *Reichenbach* derjenige Stoff, welcher die Ursache des in gerösteten organischen Körpern sich entwickelnden bitteren Geschmacks ist. Es bildet eine gummiartige, feste, sehr spröde, gelbe Masse von muscheligen und glasglänzendem Bruch, schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten eßig, ist nicht flüchtig, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, hat einen rein bitteren, angenehmen Geschmack und löst sich sehr leicht in Wasser und in Weingeist, aber nicht in Aether; die wässerige Lösung wird an der Luft, besonders in der Wärme zersezt.

Als *Oleum Tartari empyreumaticum*, brenzliches Weinsteinöl, findet man bisweilen noch in den Apotheken das brenzliche Del, welches bei der Bereitung der brenzlichen Weinsäure als Nebenprodukt erhalten wird; es ist dunkelbraun, dickflüssig, reagirt sauer, hat einen eigenthümlichen widrigen Geruch und scharfen Geschmack und enthält die oben beschriebenen Stoffe.

2) Produkte der Verkohlung fester, harziger Körper.

In dem theerartigen Theil des Produktes von der trocknen Destillation fester harziger Körper, so wie auch der Steinkohlen, finden sich nach *Laurent* außer den beschriebenen Stoffen zwei andere, welche in dem letzten Theil des Destillats enthalten sind und die krystallinische Beschaffenheit desselben bedingen; sie heißen *Chrysen* und *Pyren* und werden durch Behandlung mit Aether getrennt. Das *Chrysen* ist im reinen Zustand gelb, pulverig, krystallinisch, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 230 bis 235°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, ist in höherer Temperatur unter theilweiser Zersezung flüchtig, löst sich nicht in Wasser und Weingeist, schwierig in Aether, wenig in siedendem Terpenhüöl, färbt Schwefelsäure bei gelinder Wärme schön grün, wird aber durch weitere Einwirkung, durch Salpetersäure, Brom und Chlor zersezt und ist nach *Laurent* der Formel $C_{24}H_{12}$ entsprechend zusammengesetzt. Durch Salpetersäure entsteht eine gelbrothe, unlösliche Verbindung, welche nach der Formel $C_{12}H_3NO_4$ zusammengesetzt ist und durch weitere Einwirkung von Salpetersäure in einen neuen Körper = $C_{24}H_5N_2O_9$ verwandelt wird. — Das *Pyren* krystallisirt in mikroskopischen rhomboidalen Blättchen, schmilzt bei 170 bis 180° und erstarrt beim Erkalten zu einer im Bruche blättrig-krystallinischen Masse, ist in höherer Temperatur ohne Zersezung flüchtig, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, leicht in Terpenhüöl, ist nach der Formel $C_{24}H_{12}$ zusammengesetzt, wird durch Schwefelsäure verkohlt und bildet bei der Einwirkung von Salpetersäure eine Verbindung, die nach der Formel $C_{12}H_5NO_4$ zusammengesetzt ist. Hierher gehören:

Oleum Galbani, *Amoniaci*, *Mastichis*, *Myrrhae* und *Tacamahacae empyreumaticum* der Pharm. wirt., welche auf die Weise bereitet werden, daß man die Harze mit ihrem halben Gewicht reinem Sand vermischt der Destillation unterwirft und den übergegangenen theerartigen Theil, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, für sich rectificirt. Diese Präparate werden jetzt selten oder gar nicht mehr angewendet.

Oleum betulinum s. *moscoviticum* s. *Rusci*, empyreumatisches Birkenöl, *Dagged*, schwarzer Degen, wird durch trockne

Destillation oder vielmehr durch eine Art Theerschwelien aus der Birkenrinde gewonnen, ist schwarzbraun, dickflüssig, von durchdringendem, eigenthümlich brenzlichem, lange anhaltendem Geruch, und wird in Rußland seit langen Zeiten als ein sehr gebräuchliches Volksmittel innerlich und äußerlich, mitunter auch jetzt bei uns, und zum Einschmieren des sog.

Juchtenlebers benutzt, wovon dieses den eigenthümlichen Geruch erhält.

Oleum Asphalti, Asphalöl; Pharm. wirt. und Codex medicam. hamburg.

Dieses Präparat wird auf die Weise gewonnen, daß man Asphalt mit der 1 $\frac{1}{2}$ fachen Menge Sand vermischt der Destillation unterwirft. Das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte theerartige Destillat ist braunschwarz, von sehr widrigem Geruch, in Weingeist nur zum Theil löslich und erstarrt beim Erfalten theilweise. Nach dem Cod. medic. hamburg. soll es rectificirt werden; es ist dann fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringendem widerlichem Geruch und widerlich scharfem, brenzlichem Geschmack; wird es hinter einander mit Schwefelsäure, Aetkali und Wasser bei Zutritt der Luft behandelt und dann rectificirt, so erhält man es ganz geruch- und geschmacklos, in welchem Zustand es mit Bergnaphtha identisch ist (vergl. S. 844).

Das Asphalöl wurde schon in früheren Zeiten gegen die Lungenschwindsucht gerühmt, kam aber später in Vergessenheit, bis es neuerdings wieder von Sachs mit glücklichem Erfolg gegen diese Krankheit, wenn sie in dem Zustand der Blennorrhoe oder Ulceration ist, angewendet wurde, während es sich bei der ächt eiternden Phthisis gar nicht eignet.

Oleum Cerae, Wachsöl, Wachsbutte (s. Bd. 3. S. 734).

3) Produkte der Verkohlung fester Körper.

Die fetten Oele kommen erst weit über dem Schmelzpunkt des Bleis ins Sieden; bei dieser Temperatur wird das in ihnen enthaltene Glyceroloxyd, welches nicht flüchtig ist, zersetzt und die freigewordenen Fettsäuren gehen nebst geringen Mengen von kohlensaurem und brennbarem Gas in Begleitung eines flüchtigen, äußerst durchdringend riechenden, die Augen zum Thränen reizenden Körpers über, welcher von Berzelius mit dem Namen Acrolein bezeichnet und später von Redtenbacher genauer untersucht wurde.

Das reine Acrolein ist nach Redtenbacher wasserhell und farblos, bricht stark das Licht, ist leichter als Wasser, siedet bei 52°, ist bei Luftabschluß unzersezt destillirbar, hat einen beißenden und brennenden Geschmack und einen Nase und Augen fürchterlich reizenden Geruch, der Ohnmacht, aber ohne weitere üble Folgen, verursachen kann, röthet erst nach der Einwirkung von atmosphärischer Luft Lachmus, brennt mit heller weißer Flamme und zieht rasch Sauerstoff an, wobei es sich in Disacryl und Acrylsäure (s. unten) verwandelt. Das Acrolein löst sich in 40 Theilen Wasser und theilt diesem Geruch und Geschmack mit; die ursprünglich neutrale Lösung wird an der Luft bald sauer; es ist auch in Weingeist und Aether löslich. Mit Chlor und Brom bildet das Acrolein unter Entwicklung einer Wasserstoffsäure ölige Verbindungen; von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt; mit Salpetersäure verpufft es leicht; wird zu der ätherischen Lösung Ammoniak gesetzt, so verschwindet der Geruch und es scheidet sich ein weißes krystallinisches Salz aus, welches aber kohlensaures Ammoniak ist; mit Kali wird es unter Entwicklung eines zimtartigen Geruches in harzige Körper verwandelt; mit Silberoxyd giebt es unter theilweiser Reduction desselben acryl-

saures Silberoryd. Das Acrolein ist nach der Formel $C_6H_4O_2$ zusammengesetzt und Redtenbacher betrachtet es als das Drydhydrat eines nach der Formel C_6H_3 zusammengesetzten Radikals, welches er Acryl und deshalb das Acrolein Acrylorydhydrat = $C_6H_3O + HO$, nennt. — Die Acrylsäure ist das Produkt der Einwirkung von Sauerstoff auf Acrolein und wird durch Zersetzung des acrylsauren Silberorydes gewonnen und bildet als Hydrat eine wasserklare, bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit, siedet über 100° , ist unverändert destillirbar, hat einen der Essigsäure ähnlichen und zugleich nicht unangenehm brenzlichen Geruch und rein sauren Geschmack, mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und ist nach der Formel $C_6H_3O_3 + HO$ zusammengesetzt. Durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wird sie nicht zersetzt, durch Salpetersäure in Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. und bei langer Einwirkung von Alkalien in Essigsäure verwandelt. Acrylsaures Natron krystallisirt mit 3 Aequiv. Wasser in kleinen, durchsichtigen, an der Luft verwitternden, beim Erhitzen sich aufblähenden, salzig bitter schmeckenden Prismen. Acrylsaurer Baryt bildet eine gummiartige, spröde, leicht in Wasser, schwierig in Weingeist lösliche Masse. Acrylsaures Silberoryd krystallisirt in wasserfreien weißen, biegsamen, seidenglänzenden Prismen, wird am Licht schwarz, verpufft schwach unter Entwicklung gelber saurer Dämpfe und mit Rücklassung eines großen Geslechtes von Kohlen Silber, wenn es über 100° erhitzt wird, reducirt sich beim Kochen mit Wasser und hat einen scharfen Metallgeschmack. Acrylsaures Aethyloryd ist eine wasserhelle, nicht sehr dickflüssige, angenehm riechende, bei 62° siedende Flüssigkeit, welche durch den Einfluß eines etwas alkalischen Chlorcalciums in Essigäther überzugehen scheint. — Acrylige Säure = $C_6H_3O_2$, ist noch unbekannt, doch glaubt Redtenbacher, daß sie in dem kästigen Niederschlag enthalten ist, welcher bei der Vermischung des Acroleins mit salpetersaurem Silberoryd entsteht und sich schnell bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. — Disacryl = $C_{10}H_7O_4$, bildet sich bei der längeren Berührung des Acroleins mit Wasser und stellt ein weißes, nicht krystallinisches, geruch- und geschmackloses, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar. — Disacrylharz = $C_{20}H_{13}O_6$, bildet sich zuweilen unter denselben Umständen wie das Disacryl, ist weiß, pulverig, bei 100° schmelzbar, nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, Aether und Alkalien löslich. — Acrylharze von verschiedener Zusammensetzung bilden sich bei Einwirkung von Kali auf Acrolein, sind aber noch nicht gehörig untersucht. — Das Auftreten von Acrolein beim Erhitzen fetter Körper ist ein charakteristisches Zeichen, daß jene Glycerorydverbindungen (s. diese) sind; Redtenbacher ist sogar der Meinung, daß die Fettarten kein Glyceroryd, sondern fertig gebildetes Acryloryd enthalten.

Als ein Acrolein enthaltendes, ziemlich veraltetes, aber noch als Volksmittel gebräuchliches Präparat ist das Oleum Philosophorum s. Lateritium, philosophisches Del, Ziegelöl, zu erwähnen, welches nach der Pharm. wirt. auf die Weise bereitet wird, daß man trockne Ziegelsteinstücke mit Baumöl oder Rüßöl trinkt und dann in einer eisernen, mit Vorlage versehenen Retorte bei bis zum Glühen verstärktem Feuer erhitzt. Das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte ölige Destillat ist mehr oder minder braun, etwas dickflüssig und von eigenthümlichem, brenzlich-widrigem Geruch; es reagirt sauer und enthält neben Acrolein und Fettsäuren auch Paraffin, Cypion, Kreosot u. s. w.; durch wiederholte Rectificationen wird es heller und erhält einen weniger unangenehmen, mehr durchdringenden, stechenden

Geruch (von Acrolein ?); es wirkt in größeren Mengen auf den thierischen Organismus giftig und wird besonders äußerlich und bei Viehkrankheiten angewendet. — Das Oleum Saponis, Seifenöl, welches nach der Pharm. wirt. durch trockne Destillation eines Gemisches von 1 Theil venetianischer Seife und 3 Th. Sand und Rectification des öligen Destillats über Asche erhalten wird, kann nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, dem Ziegelöl ange-reiht werden, da es kein Acrolein enthalten kann, wenn bei der Ver-seifung alles Glyceroloryd abgeschieden worden war.

Die bei der trocknen Destillation der fetten Oele, Harze und Stein- kohlen auftretenden brennbaren Gasarten lassen sich zum Theil durch starken Druck in den flüssigen Zustand überführen. Faraday fand eine solche aus Delgas condensirte Flüssigkeit wenig gefärbt und von 0,82 spec. Ge- wicht; sie verdampfte beim Ausgießen brausend, ließ sich aber ohne Gefahr in Flaschen mit Korkstöpseln aufbewahren, war neutral, löste sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen und verband sich mit Schwefelsäure, aber nicht mit Salzsäure und Alkalien. Nach der Abkühlung auf -18° erhielt er bei der Destillation durch die Handwärme ein Gas von 1,926 spec. Gewicht, welches sich bei -18° wieder in den flüssigen Zustand überführen ließ, wenig von Wasser, reichlich von Weingeist absor- birt wurde, mit Schwefelsäure eine zusammengesetzte Säure und mit Chlor eine farblose, ätherartige, in Wasser untersinkende Verbindung = C_2H_2Cl , bildete und aus 2 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff bestand; Berzelius hat diesen Körper mit Ditetryl bezeichnet und nimmt seine Zusammensetzung der Formel C_2H_2 entsprechend an, was aber nicht mit dem Verhalten gegen Chlor stimmt. Aus der hiervon getrennten Delgas- flüssigkeit erhielt Faraday bei 85° ein anderes Destillat, welches bei der Abkühlung auf -18° zum Theil krystallisirte; die durch Pressen von dem flüssigen Theil befreiten Krystalle schmelzen bei 55° , die geschmolzene Masse erstarrt aber erst bei 0° wieder; dieser Körper war bei 85° flüchtig, leichter als Wasser, roch nach bitteren Mandeln, war brennbar, löste sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Oelen, wirkte nicht auf Kalium und Alkalien, wurde durch Salpetersäure roth, gab mit Schwefelsäure eine bei $+1^{\circ}$ fest werdende, auf Wasser schwimmende, in Weingeist lösliche Verbindung und wurde der Formel C_6H_3 entsprechend zusammengesetzt gefunden. Berzelius hat ihn mit Triyl bezeichnet und Mitscherlich betrachtet ihn als identisch mit dem bei der trocknen Destillation der Benzö- säure mit Kalk sich bildenden Benzin (s. S. 787).

4) Produkte der Verkohlung von Braunkohlen.

Das durch trockne Destillation der Braunkohlen erhaltene Braun- kohlenöl, Oleum Lithanthracis s. pyrocarbonicum, ist nach Lampadius in jenen fertig gebildet. Nach Bley ist es butterartig, graubraun, von durchdringendem, dem ätherischen Thieröl ähnlichem Geruch und brenzlichem Geschmack und enthält Kreosot. Simon erhielt aus dem rohen Braunkohlenöl durch neue Destillation ein flüchtiges, paraffinhaltiges Del, welches mit dem Bernsteinöl die Eigenschaft theilt, durch Salpetersäure in künstlichen Moschus verwandelt zu werden; auch hat Rabenhorst in dem Del von Musfauer Braunkohlen Bernstein säure nachgewiesen. Nach Blanchet und Sell wird das Braunkohlenöl durch wiederholte Rectificationen wasser- hell, bricht dann stark das Licht, ist sehr flüchtig, wird an der Luft braun, ist von 0,74 spec. Gewicht, brennt mit klarer Rufflamme und hat einen eigenthümlichen, steinölartigen Geruch; seine Zusammensetzung läßt sich durch die Formel C_8H_5 ausdrücken.

Das Braunkohlenöl ist von Lucas gegen Sicht und Lähmung empfohlen worden und Thaer hat es lange Zeit mit dem glücklichsten Erfolg gegen Sicht angewendet, wenn sie mit Knotenbildung und Gelenkankylose verbunden ist; es wird innerlich und äußerlich bei genannten Fällen benutzt.

5) Produkte der Verkohlung von Steinkohlen

Das theerartige Produkt von der trockenen Destillation der Steinkohlen, der Steinkohlentheer, enthält außer mehreren auch in dem Holztheer vorkommenden, oben bereits beschriebenen, mehrere andere eigenthümliche Stoffe, die zum Theil basischer, zum Theil saurer, zum Theil indifferenter Natur sind. Mit der Untersuchung derselben haben sich Reichenbach, Hef, Dumas, Laurent und Kunge vorzüglich beschäftigt.

Paranaphthalin, auch Anthracen benannt, wurde von Dumas und Laurent entdeckt und findet sich vorzugsweise in dem Theil des öligen Destillates des Steinkohlentheers, welcher bei 190° übergeht; es wird aus dem Brandöl durch Abkühlung bis auf -10° abgeschieden, wo es in Verbindung mit Naphthalin in krystallinischen Körnern anschießt; diese werden zwischen Papier stark ausgepresst, dann durch Behandlung mit Weingeist von dem Naphthalin und anhängenden Brandöl befreit und durch 2 bis 3mal wiederholte Sublimation gereinigt. Aus dem Destillat des Steinkohlentheers, welches bei einer höheren Temperatur übergeht, zieht man das Paranaphthalin mit der geringsten Menge Terpenthinöl aus und fñhlt die Lösung bis -10° ab, wobei sich das Paranaphthalin wieder abscheidet und dann durch Waschen mit Weingeist und wiederholte Sublimation gereinigt wird. — Es bildet nach der Sublimation gewundene blättrige Krystalle, ist in Dampfform von 6,741 spec. Gewicht, schmilzt bei 180° und Kocht erst über 300° , ist aber schon unter dem Schmelzpunkt sublimirbar und löst sich nicht in Wasser, wenig in siedendem Weingeist und Aether, aus welchem es sich beim Erkalten in Flocken abscheidet, am leichtesten in Terpenthinöl; von Schwefelsäure wird es in der Wärme zu einer schmutzig grünen Flüssigkeit aufgelöst. Es ist nach der Formel $C_{15}H_6$ zusammengesetzt. Laurent hat durch Einwirkung von Salpetersäure mehrere Zersetzungsergebnisse erhalten, nämlich Binitrite d'Anthracenose = $C_{30}H_{10}O_2 + 2NO_3$, Trinitrite d'Anthracenose = $C_{30}H_8O_3 + 3NO_3 + 3HO$, Nitrite d'Anthracenose = $C_{30}H_8O_4 + NO_3$, Nitrite d'Anthracenose = $C_{30}H_8O_4 + NO_3 + HO$, Anthracenose = $C_{30}H_7O_3$, Chloranthracenose = $C_{30}H_{10}O_2$ und als Endprodukt der Einwirkung einen krystallinischen, farblosen, brennbaren, zum Theil flüchtigen Körper, welcher ohne Geruch und Geschmack ist, sich nicht in Wasser und Weingeist, sehr wenig in Aether, etwas in kochender Salpetersäure, leicht in Schwefelsäure löst und aus dieser durch Verdünnung mit Schwefelsäure unzersezt abgeschieden, von Kalilauge und Salzsäure nicht verändert wird und nach Laurent der Formel $C_{30}H_8O_4$ entsprechend zusammengesetzt ist; Berzelius berechnete aber aus den Resultaten der Analyse die Formel C_7H_2O , wobei jene keiner Correction bedürfen.

Aus dem über Kupferoxyd rectificirten Steinkohlentheeröl hat Kunge sechs verschiedene eigenthümliche Stoffe, von denen drei saurer, drei aber basischer Natur sind, aufgefunden und unter dem Namen Karbolsäure, Brunolsäure und Rosolsäure, Ryanol, Leukol und Pyrrol näher beschrieben.

1) Die Karbolsäure findet sich in vorzüglicher Menge in dem zwischen 150° und 200° übergehenden Destillat und wird aus diesem durch Schütteln mit dem doppelten Volumen mäßig starker Kalilauge oder Kalkmilch abgeschieden; durch Vermischen der wässerigen, von dem nicht gelösten

Oele getrennten Flüssigkeit mit Salpetersäure trennt man die Karbolsäure, welche als ein schweres Del zu Boden sinkt und durch Rectification für sich oder mit 5% Kalihydrat gereinigt wird; anfangs geht sie mit Wasser, später rein über. Die Karbolsäure bildet gewöhnlich eine farblose, ölarartige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,062 (Runge bei 20°) bis 1,065 (Laurent bei 18°) spec. Gewicht und geht unter gewissen unbekanntnen Ursachen in den krystallinischen Zustand über, wo sie dann bei 34° bis 35° schmilzt; sie siedet bei 187° bis 188° nach Laurent, bei 197,5° nach Runge, ist in der Flamme entzündlich und brennt mit ruhender Flamme, ist ohne Wirkung auf Lactmus oder Curcuma, hat einen dem Kreosot oder Vibergeil sehr ähnlichen Geruch und einen brennend ägenden Geschmack, verursacht auf der Haut ein Brennen und Abschuppen und auf blutenden Wunden eine Gerinnung, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und ist nach der Formel $C_{12}H_2O + HO$ zusammengesetzt. Sie löst in der Wärme Schwefel und Jod in reichlicher Menge und ohne Zersetzung auf, wird durch Chlor und Brom unter Bildung von Wasserstoffsäure zersetzt (s. unten), geht durch die Behandlung mit Salpetersäure in Kohlenstoffsäure über, bildet mit Schwefelsäure eine Doppelsäure (s. unten) und geht durch Kalium unter Wasserstoffentwicklung in karbolsaures Kali über. Die Karbolsäure verhält sich eigenthümlich, in gewisser Beziehung dem Kreosot analog (ist auch von Reichenbach nur als solches betrachtet worden), gegen organische Substanzen; ein mit Karbolsäure benetzter Eichenspan nimmt beim Eintauchen in Salpetersäure oder Salzsäure eine dunkelblaue, bald in Braun übergehende Farbe an; trockner Leim quillt in Karbolsäure auf und verwandelt sich in eine zähe, weiße, klebrige Masse; Eiweiß und Blut wird zum Gerinnen gebracht, Milch aber nur sehr schwach flockig gefällt; stark riechender Käse wird geruchlos, weiß und schmierig; durch Kalkmilch enthaarte Thierhaut wird auf der äußeren Seite weiß, beim Trocknen durchscheinend und hornartig, beim Einweichen wieder weich und schlüpfrig, fault aber nicht mehr; mit Kalk zubereitetes Hammelfell wird lederartig und beim Einwässern nicht wieder weich und schlüpfrig; Schweinsblase wird weiß, beim Trocknen durchsichtig und spröder; rohes Rindfleisch wird braun und läßt sich nach dem Trocknen durch Wasser nicht weich kochen; faulendes Fleisch, Fische und Menschenextremite verlieren augenblicklich ihren Geruch und mit Karbolsäure vermischter Harn fault nicht. Abgeschnittene frische Pflanzen verwelken schnell in der gesättigten wässerigen Lösung, und Blutegel oder Fische sterben sehr bald darin; ins Auge gebracht, verursacht sie heftigen Schmerz. — Die Karbolsäure löst Indig, Colophon und Copal, aber nicht Bernstein und Caoutchouc. Die karbolsauren Salze sind meist in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirbar, wie das Kalisalz, oder syrupartig, wie das Kalksalz und das neutrale Bleisalz. — Bei der Einwirkung von Chlor auf die Karbolsäure entstehen nach Laurent durch Substitution des Wasserstoffes zwei saure Körper, die Chlorphenessäure und Chlorphenissäure; erstere ist nach der Formel $C_{12}H_3ClO + HO$ zusammengesetzt, hat eine ölarartige Beschaffenheit und einen höchst durchdringenden Geruch, löst sich nicht in Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether und geht durch Einwirkung von Chlor in die Chlorphenissäure über, die kleine, nadelartige Krystalle bildet, bei 44° schmilzt, in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig ist, einen widrigen, sehr lange haltenden Geruch besitzt, sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelsäure und Salzsäure löst, mit Salpetersäure ein krystallinisches Produkt giebt und nach der Formel

$C_{12}H_2Cl_3O + HO$, also wie die Chlorindopyensäure (S. S. 714) zusammengesetzt ist. Bei der Einwirkung von Brom auf Karbolsäure entsteht Bromphenensäure, welche nach der Formel $C_{12}H_2Br_3O + HO$ zusammengesetzt ist. — Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gewöhnliches Steinkohlöl bilden sich nach Laurent, je nach der Dauer der Einwirkung, zwei Verbindungen, die wahrscheinlich aus der Karbolsäure entstehen; die eine, die Nitrophenensäure, ist ganz identisch mit der Kohlenstoffsäure; die bei kürzerer Einwirkung entstehende Nitrophenensäure $= C_{12}H_3N_2O_9 + HO$ krystallisiert in geraden, rechteckigen Prismen, schmilzt bei 104° , gesteht beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen, gelben, in dünnen Blättchen kaum merklich gelben Masse, ist in einem Luftstrom ohne Zersetzung flüchtig, verpufft beim starken und raschen Erhitzen mit rother Flamme und Rußablag, löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Weingeist und Aether, ohne Zersetzung in Salzsäure und Schwefelsäure, wird durch Salpetersäure in Nitrophenensäure oder Kohlenstoffsäure verwandelt und bildet mit den Basen glänzend gelbe oder rothe Salze, welche beim Erhitzen verpuffen. — Die Karbolschwefelsäure oder Phenischwefelsäure bildet sich beim Vermischen der Karbolsäure mit Schwefelsäure; beim Sättigen mit Baryt erhält man ein Salz, welches nach der Formel $BaO + C_{12}H_2O + 2 SO_3 + 4 HO$ zusammengesetzt, in Wasser und Weingeist löslich ist und bei der vorsichtigen Zersetzung durch Schwefelsäure die Doppelsäure giebt, welche sauer schmeckt und zu einem Syrup trocknet.

Laurent betrachtet die Karbolsäure als das Hydrat eines organischen Drydes, welches er mit Phenyl bezeichnet und diesen Namen in den von der Karbolsäure abgeleiteten Verbindungen eingeführt hat; diese selbst entstehen durch Substitution des Wasserstoffes durch Chlor, Brom oder Untersalpetersäure.

2) Die Rosolsäure, ist eine orangegelbe, harzartige Masse, welche durch die Einwirkung von Alkali auf das Steinkohlöl entsteht; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und giebt mit geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Lack und Cochenille gleichen.

3) Die Brunolsäure, welche ein Begleiter der Rosolsäure ist, stellt eine braune, glasige, leicht pulverisirbare Masse dar.

4) Das Cyanol stellt eine farblose, öartige Flüssigkeit von schwachem, aber eigenthümlichem Geruch dar, ist flüchtig, verdunstet an der Luft, ist neutral, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, wirkt auf Pflanzen und Blutzug tödtend, wird durch Schwefelsäure beim Erwärmen braun, giebt mit Bleichkalklösung eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit und bildet mit den Säuren zum Theil flüchtige und krystallisirbare Salze, welche die Eigenschaft haben, Fichtenholz oder Hollundermark eine intensiv gelbe Farbe zu ertheilen, welche der Einwirkung des Chlors widersteht.

5) Das Leukol ist öartig, riecht durchdringend phosphorartig und bildet mit Drallsäure ein krystallisirendes Salz.

6) Das Pyrrol soll im reinen Zustand gasförmig sein; seine wässrige Lösung ist farblos, riecht nach Zeltower Rübchen, wird durch Salpetersäure hochroth gefärbt und ertheilt einem mit Salzsäure benetzten Fichtenholzspan eine purpurrothe Farbe.

Bei der Sättigung desjenigen Steinkohlöles, welches bei der Rectification unmittelbar vor dem Naphthalin übergeht, mit salzsaurem Gas, Vermischen mit Wasser und Destillation der wässrigen Flüssigkeit mit Kalilauge erhielt

Hofmann ein farbloses Del, welches nach der Rectification über Kalihydrat gar oder nur schwach alkalisch reagirt, mit allen Säuren in Wasser leicht lösliche Verbindungen bildet und als salzsaures Salz mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag giebt; nach dem Gehalt dieses Niederschlages an Platin nimmt Hofmann die Zusammensetzung der basischen Körper der Formel $C_{18}H_5N$ entsprechend an.

6) Produkte von der Verkohlung des Alaunschiefers.

Der Alaunschiefer oder Ampelit giebt bei der trockenen Destillation ein dickliches Brandöl, welches sich nach Laurent durch Rectification bei steigender Temperatur in eine Reihe flüchtiger Oele zerlegen läßt, deren Siedepunkt zwischen 80° und 300° liegt. Beim Kochen des bei 150° übergehenden Oeles mit Salpetersäure in einer Retorte, bis beinahe alle Säure übergegangen war, erhielt Laurent beim Erkalten des Rückstandes weiße Flocken von einer eigenthümlichen Säure, Ampelinsäure benannt; nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Sublimiren ist sie weiß und pulverig, stellt unter dem Mikroskop feine Nadeln dar, schmilzt über 260° , ist geruchlos, löst sich sehr wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser, leicht in heißem Weingeist und Aether, auch in Schwefelsäure, woraus sie durch Wasser wieder abgeschieden wird, und bildet mit den Alkalien sehr lösliche Salze; die Zusammensetzung der auf dieselbe Weise aus dem zwischen 130° und 160° übergehenden Oele dargestellten Säure läßt sich durch die Formel $C_{14}H_6O_6$ ausdrücken. — Unter dem Namen Ampelin beschreibt Laurent ein Del aus dem Alaunschiefertheer, welches er aus dem zwischen 200° und 280° übergehenden Theil durch Behandlung mit Schwefelsäure, Waschen mit Wasser, Lösen in concentrirter Kalilauge und Zersetzung der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure erhielt und wahrscheinlich unreines Kreosot ist.

7) Produkte von der Verkohlung des Caoutchoucs.

Das Caoutchouc giebt bei der trockenen Destillation ein sehr flüchtiges Brandöl, welches das beste Lösungsmittel des Caoutchoucs selbst ist und schon seit längerer Zeit für diesen Zweck in England unter dem Namen Caoutchoucine fabrikmäßig dargestellt wird; es ist ein Gemenge mehrerer flüchtiger, aber schwierig zu trennender Oele und von Himly, Trommsdorff, Gregory und Bouchardat, aber mit wenig übereinstimmenden Resultaten, untersucht worden.

Nach Himly ist das rohe Brandöl braun und von 0,87 spec. Gewicht; es brennt mit glänzender Flamme, hat einen unangenehmen Geruch und löst sich in Weingeist und Aether. Bei der fractionirten Destillation giebt es Produkte von sehr verschiedener Flüchtigkeit und Schwere. Das flüchtigste, bei 33° zu kochen beginnende Del ist farblos, von 0,65 spec. Gewicht, erregt bei der Verdunstung viel Kälte, löst Schwefel, Phosphor und Caoutchouc auf und wirkt nicht auf die Alkalimetalle; Himly hat es unpassend Faradayin genannt; es geht mit Chlor und Salzsäure Verbindungen ein und wird von Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Bildung einer graubraunen, harzigen Substanz zersetzt. Ueber 95° gehen eine Reihe farbloser, verbrennlicher und in Weingeist löslicher Oele über, die sich hauptsächlich wie das Faradayin verhalten, an Kali etwas Kreosot abgeben, mit Schwefelsäure etwas Cypion zu bilden scheinen und sämmtlich nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Aus dem zwischen 140° und 280° übergehenden Theil des Brandöles erhielt Himly durch wiederholte Behandlung mit Schwefelsäure und Kalilauge, Rectification über

Chlorcalcium (wobei nur das zwischen 166° bis 174° übergehende Del weiter behandelt wird), Sättigen des zuletzt zwischen 168° bis 171° übergehenden Deles mit Salzsäure in der Kälte, Lösung in Weingeist, Ausscheidung durch Wasser, Destillation über Aetzalk und Rectification über Kalium einen bestimmten Körper, welchen er Caoutchin benannt hat. Dieses ist wasserhell, im flüssigen Zustand von 0,748, im dampfförmigen von 4,461 spec. Gewicht, bei -39° noch flüssig, siedet bei $171,5^{\circ}$, ist neutral, hat einen angenehmen Geruch und aromatischen Geschmack, löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether und Oelen und wirkt nur wenig auf Caoutchouc, besser auf Harze, Fette, Camphor u. s. w. lösend; es absorbiert Sauerstoffgas ohne sichtbare Veränderung und verharzt sich langsam an der Luft, wirkt aber nicht auf reducirbare Dryde. Durch Salpetersäure wird es in der Hitze verharzt; von Schwefelsäurehydrat wird es mit rothbrauner Farbe gelöst und dann freiwillig ein bei 203° siedendes, dem Steinöl ähnliches, und durch Wasser ein aromatisch riechendes Del abgeschieden; mit wasserfreier Schwefelsäure giebt es unter Entwicklung schwefeliger Säure Caoutchinschwefelsäure, die nicht krystallisirbar ist und in Wasser lösliche, unkrystallisirbare Salze bildet. Das Caoutchin ist der Formel C_7H_8 entsprechend zusammengesetzt und bildet mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure braune, rauchende Flüssigkeiten, welche leichter als Wasser und nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, einen starken Geruch und edelhaften Geschmack besitzen, in Wasser wenig, in Weingeist, Aether und Oelen leicht löslich sind und durch Schwefelsäure, Chlor, Brom, Alkalien und Erden zersetzt werden; das chlorwasserstoffsäure Caoutchin ist nach der Formel $C_{10}H_9Cl$ oder $C_{10}H_8 + HCl$ zusammengesetzt. Durch die Einwirkung der Salzzeuger wird das Caoutchin unter Entwicklung der entsprechenden Wasserstoffsäure zersetzt; das Chlorcaoutchin ist gelblich, bei gewöhnlicher Temperatur schwerflüssig, in der Wärme leichtflüssig, von $1,443^{\circ}$ spec. Gewicht und flüchtig, entläßt aber bei der Destillation immer etwas Salzsäure und geht allmählig in eine andere Chlorverbindung über; es hat einen stark ätherischen Geruch und einen brennenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, ohne Zersetzung in Schwefelsäure, auch etwas in rauchender Salpetersäure, die selbst in der Siedhize nicht zersetzend darauf wirkt, und wird nicht durch die kohlen-sauren, wohl aber durch die reinen Alkalien zersetzt und ein Del abgeschieden, welches weniger Wasserstoff als das Caoutchin enthält.

Bouchardat erhielt durch Verdichtung der Destillationsprodukte des Caoutchouc in mehreren mit einander verbundenen, stark erkältesten Flaschen in der letzten eine äußerst flüchtige, bei -20° zum Theil krystallisirende, mit Schwefelsäure eupion liefernde Substanz, die bei $+10^{\circ}$ das oben beschriebene Ditetryl, zwischen 10° und 18° aber einen in der Kälte nadelförmig krystallisirenden Körper, das Caoutchön, giebt; dieses ist sehr leicht, schmilzt bei -10° , kocht bei $+14^{\circ}$, löst sich in Weingeist und Aether, nicht in Wasser, wird von Schwefelsäure geschwärzt und ist nach der Formel CH zusammengesetzt. Von gleicher Zusammensetzung fand Bouchardat das am wenigsten flüchtige Del der Caoutchoucdistillation, welches er Hevèen benannt hat; es ist von 0,92 spec. Gewicht, kocht bei 315° , giebt durch Behandlung mit Schwefelsäure eine bei 228° siedende, eupion-ähnliche Flüssigkeit und verbindet sich mit den Salzzeugern unter Entwicklung der entsprechenden Wasserstoffsäuren.

Anhang.

Unverdorben will aus dem gereinigten Thieröl mehrere basische

Körper dargestellt haben, nämlich 1) das Odorin, welches ölähnlich und bei -25° noch flüssig und über 100° flüchtig ist, basisch reagirt, in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und mit Säuren unkrystallisirbare neutrale und saure Salze bildet; 2) das Animin, welches ebenfalls ölähnlich, aber weniger flüchtig, in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und mit den Säuren unkrystallisirbare Verbindungen bildet; 3) das Dianin, welches eine den fetten Oelen ähnliche farblose Flüssigkeit und noch weniger flüchtig ist, schwach basisch reagirt, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich ist und mit den Säuren unkrystallisirbare Verbindungen bildet; 4) das Amolin, welches ölähnlich, schwerer als Wasser, farblos, stark basisch und wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und mit den Säuren nicht krystallisirbare Salze bildet; 5) das Fuscin, welches eine braune, harzähnliche, nicht in Wasser und Alkalien, leicht in Weingeist lösliche und mit den Säuren unkrystallisirbare Verbindungen bildende Substanz ist. — Nach Reichenbach verdanken diese Substanzen ihre alkalische Beschaffenheit einem Rückhalt von Ammoniak und sind Gemenge von Kreosot u. s. w.

Fuligo splendens, Glanzruß.

Diese bekannte Substanz bildet sich bei der unvollkommenen Verbrennung von organischen Materien und schlägt sich an den wärmeren Theilen der Schornsteine nieder. Der Glanzruß stellte eine glänzende, dichte, schwarze Masse dar, welche sich in mehr oder minder großer Menge in Wasser und Weingeist löst; nach Braconnot besteht er aus saurem Brandharz, zum Theil mit aus der Asche fortgerissenen Basen verbunden, Kohle, einem stickstoffhaltigen, extraktartigen Stoff, Humin und einer besonderen Materie, Asbolin benannt, welches man am besten aus dem Blätterruß (d. h. demjenigen Produkt der unvollkommenen Verbrennung, das sich an den kälteren Theilen der Schornsteine als eine pulverige, lockere, glanzlose Masse absetzt) erhält, indem man ihn mit Wasser auskocht, die Lösung verdampft, den Rückstand wieder in Wasser aufnimmt, die helle Lösung mit Salzsäure vermischt, den pechähnlichen Niederschlag mit Wasser auswäscht, dann damit auskocht, die Abkochung nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat verdampft, den Rückstand aber so oft in kochendem Wasser löst, bis sich dieses beim Erkalten nicht mehr trübt; dann wird der firnisartige Rückstand mit Weingeist erschöpft, der Auszug verdampft und der Rückstand mit Aether behandelt. Beim Verdunsten des Aether hinterbleibt das Asbolin als ein gelbes Del, welches leichter als Wasser und nicht flüchtig ist, ein ammoniakalisches Destillat giebt, mit Flamme brennt, einen scharfen und bitteren Geschmack besitzt und etwas in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, aber nicht in Terpenthinöl und fetten Oelen löslich ist; von Salpetersäure wird es mit rothgelber Farbe gelöst und beim Verdampfen damit in künstliches Bitter und etwas Oxalsäure verwandelt. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien dunkelroth gefärbt und von Gallustinktur, pomeranzenroth von Bleizucker und unter gleichzeitiger Reduction von salpetersaurem Silberoxyd reducirt. In dem Theil des Rußes, welcher sich bei der Verbrennung von Torf und Holz in einem Schornstein abgesetzt hatte, und durch Wasser von allen löslichen Theilen befreit, dann in kohlensaurem Alkali gelöst und hieraus durch Schwefelsäure wieder abgeschieden worden war, fand Mulder 64,40 Th. Kohlenstoff, 5,31 Th. Wasserstoff, 6,79 Th. Stickstoff und 23,50 Th. Sauerstoff.

Der Glanzruß ist schon früher als ein auflösendes und schweißtreibendes Mittel gegen Gicht angewendet und deshalb von der Pharm. univ., austriac. und badens. und dem Codex medic. hamb. in der Arzneiwissenschaft aufgenommen worden; nach letzterem soll er durch Wasser ausgezogen und die

Lösung zur Trockene verdunstet werden; über Tinctur. Fuliginis s. in den Tabellen.

Unter dem Namen Pyrothonid benützt man ein Produkt der unvollkommenen Verbrennung als äußerliches Mittel, welches auf die Weise erhalten wird, daß man in Cylinder gerolltes Papier oder Leinwand in einem offenen, mit kaltem Wasser umgebenen eisernen Kessel von oben anzündet und langsam herunterbrennen läßt, wobei sich eine braune, extraktartige, brenzlich riechende und schmeckende Masse an die kalten Wände niederschlägt; sie wird in Wasser gelöst, filtrirt und verdunstet, wo sie dann die Bestandtheile einer Rußlösung enthält, aber stickstofffrei ist.

A n h a n g.

Dem Weingeist analoge Verbindungen.

Fuselöle.

Mit diesem Namen bezeichnet man diejenigen ölartigen Körper, welche bei der Destillation gegohrener Flüssigkeiten besonders in dem Zeitpunkt übergehen, wenn der Weingeist größtentheils überdestillirt ist und dadurch der Siedpunkt des Rückstandes erhöht wird. Diese Oele hängen jedoch dem Weingeist sehr fest an und ertheilen den bei der Destillation gegohrener Flüssigkeiten zuerst übergehenden Theilen einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, welcher sich nicht durch bloße Rectification entfernen läßt; durch Behandlung mit Kohle oder zersezend wirkenden Stoffen erhält man nur den Weingeist frei von dem fremdartigen Geruch und Geschmack (s. Reinigung des Branntweins S. 957 und 958). — Ueber die Entstehung der Fuselöle ist man noch nicht im Klaren, indem sie Einige als präexistirende Bestandtheile der zur Gährung verwendeten vegetabilischen Stoffe, Andere aber als Produkte der Gährung betrachten. Bis jetzt sind insbesondere das Fuselöl des Kartoffel-, Wein- und Getreidebranntweins untersucht worden, während diejenigen, welche in anderen geistigen Flüssigkeiten enthalten sind und sehr oft den merkantillischen Werth derselben bestimmen, nur ihrem Geruch und Geschmack nach bekannt sind.

1) Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins, Kartoffelfuselöl, ist zuerst von Scheele beobachtet und von Pelletan, Dumas und Cahours genauer untersucht worden. Es geht zu Ende der Destillation des Kartoffelbranntweins als eine weißlich-trübe Flüssigkeit über, aus welcher sich in der Ruhe das Fuselöl mit Wasser und Weingeist verbunden abscheidet; es wird mehrere Male mit Wasser geschüttelt, dann über Chlorcalcium stehen gelassen und endlich der Destillation unterworfen, wobei man dasjenige als reines Fuselöl auffammelt, wenn der Siedpunkt auf 132° gestiegen ist. Es bildet im reinen Zustand eine sehr bewegliche, farblose, ölähnliche Flüssigkeit von 0,8124 spec. Gewicht, wird bei -19° bis 20° fest und krystallinisch, verursacht auf Papier bald verschwindende Fettflecken, siedet bei 132° , ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauweißer Flamme, hat einen starken, anfangs nicht unangenehmen, später aber höchst eckelhaften, widrigen Geruch, verursacht als Dampf eingeathmet Brustbeugung, Reiz zum Husten und Erbrechen, schmeckt scharf und brennend, wird in Berührung mit Luft sauer und geht besonders schnell bei Berührung mit Platinoehr in Valbriansäure über, löst sich wenig in Wasser, dem es seinen Geruch mittheilt, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether, ätherischen und fetten Oelen, concentrirter Essigsäure, mit violetter Farbe und unter Bildung einer eigenthümlichen Doppelsäure in

Schwefelsäure, wird durch Salpetersäure und Chlor zerlegt, löst Jod, Schwefel und Phosphor ohne bemerkbare Veränderung auf und ist nach Dumas der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ entsprechend zusammengesetzt.

Cahours wies zuerst nach, daß das Kartoffelfuselöl eine dem Weingeist analoge Verbindung sei; er betrachtete es nach der von Dumas und Boullay über Weingeist und Aether aufgestellten Ansicht als das Bihydrat eines Kohlenwasserstoffes = $C_{10}H_{10}$, welchen er Amylen und das Fuselöl selbst Amylenbihydrat = $C_{10}H_{10} + 2HO$, benannte. Diese Analogie zwischen dem Fuselöl und Weingeist wurde noch in vielen anderen Fällen nachgewiesen, aber nach der neueren Ansicht über die Constitution der Aetherverbindungen als Radikal des Fuselöles und der davon abgeleiteten Verbindungen ein Kohlenwasserstoff = $C_{10}H_{11}$ angenommen und Amyl benannt, wonach das Fuselöl als Amylorxydhydrat = $C_{10}H_{11}O + HO$ betrachtet wird. Cahours, Gaultier de Claubry und Balard haben nachstehende Verbindungen dargestellt.

Amylen	= $C_{10}H_{10}$
Paramylen	= $C_{20}H_{20}$
Metamylen	= $C_{30}H_{30}$
Amyl (hypothetisch)	= $C_{10}H_{11}$
Amylorxyd, Fuseläther	= $C_{10}H_{11}O$
Amylorxyd-Hydrat, Fuselgeist	= $C_{10}H_{11}O + HO$
„ salpetrigsaures	= $C_{10}H_{11}O + NO_3$
„ saures schwefelsaures	= $C_{10}H_{11}O + 2SO_3$
„ „ oralsaures	= $C_{10}H_{11}O + 2C_2O_3$
„ „ oralsaures	= $C_{10}H_{11}O + C_2O_3$
Dramylan	= $C_{10}H_{11}O + C_4H_2NO_5$
Amylorxyd, essigsaures	= $C_{10}H_{11}O + C_4H_3O_3$
„ saures, weinsteinsaures	= $C_{10}H_{11}O + 2C_4H_2O_5$
„ baldriansaures	= $C_{10}H_{11}O + C_{10}H_9O_3$
„ saures kohlenchwefelsaures	= $C_{10}H_{11}O + 2CS_2$
Amylbrixyd?	= $C_{10}H_{11}O_2$
Amylchlorür	= $C_{10}H_{11}Cl$
Amylbromür	= $C_{10}H_{11}Br$
Amyljodür	= $C_{10}H_{11}J$
Amylsulfür	= $C_{10}H_{11}S$
„ schwefelwasserstoffsaures	= $C_{10}H_{11}S + HS$
Amylcyanür	= $C_{10}H_{11}Cy$
Amylaldehyd?	= $C_{10}H_{10}O_2$
Amylsäure (Baldriansäure)	= $C_{10}H_9O_3$
Chloramylal	= $C_{20}H_{17}Cl_3O_4$

Amylen, Paramylen und Metamylen bilden sich durch die Einwirkung wasserentziehender Substanzen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. s. w., auf das Kartoffelfuselöl. Wird dieses mit einer concentrirten Chlorzinklösung vermischt und der Destillation unterworfen, so erhält man ein Produkt, welches aus mehreren verschieden flüchtigen, aber gleichartig zusammengesetzten Delen besteht: das flüchtigste Del siedet bei 60° , hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 2,68 (berechnet 2,45) und löst sich nicht in Schwefelsäure; ein zweites Del siedet bei 160° , hat in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,9, riecht eigenthümlich schwach camphorartig und nach verändertem Terpenhöl; noch drei andere Delle, die durch die Einwirkung des Chlorzinks auf Fuselöl entstehen und immer = CH sind,

haben in Dampfform ein spec. Gewicht von 5,8, 7,3 und 7,7 und siedet zwischen 180° und 200°, 230° und 250°, 240° und 280° (Balard).

Amyloxyd, Amyläther, Fuseläther bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei 170° siedet, geschmacklos ist, angenehm riecht und in Schwefelsäure mit rother Farbe löslich ist. (Claubry.)

Amyloxydhydrat, Amylgeist, Fuselgeist, ist das oben beschriebene Kartoffelfuselöl, welches sich nach Cahours auch bei der Gährung der Runkelrübenmelasse bildet, und nach Balard einen Bestandtheil des Weinfuselöles ausmacht.

Salpetersaures Amyloxyd, amylnalpétrigsaures Aether, bildet sich neben Baldrianäther, Baldrianaldehyd und Cyanwasserstoffäther bei der Destillation des Fuselöles mit Salpetersäure und direkt bei der Einwirkung reiner salpétriger Säure auf Fuselöl und stellt eine schwach gelb gefärbte, in der Wärme dunklere Flüssigkeit dar, welche bei 96° siedet und in Dampfform ein spec. Gewicht von 4,03 hat. (Balard.)

Saures schwefelsaures Amyloxyd, Amylschwefelsäure, Fuselschwefelsäure, wird gebildet und erhalten, wenn gleiche Theile Fuselöl und Schwefelsäure vermischt werden (was unter Erhitzung, aber ohne Entwicklung von schwefeliger Säure stattfindet); die Flüssigkeit wird nach der Verdünnung durch Wasser mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, dann durch thierische Kohle entfärbt, mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdunstet, wo die Amylverbindung zuweilen in feinen Nadeln krystallisirt; sie wird durch Kochen mit Wasser zersetzt und bildet mit den basischen Dryden auflösbare Verbindungen. Das schwefelsaure Amyloxyd-Kali krystallisirt in feinen, concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln oder Schuppen, hat einen sehr bitteren Geschmack und ist in Weingeist löslich; der schwefelsaure Amyloxyd-Baryt krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, bitter schmeckenden Blättchen und löst sich mehr in heißem als in kaltem Weingeist. (Cahours.)

Saures oxalsaures Amyloxyd, Amyloralsäure, Fuseloxalsäure, bildet sich bei der Einwirkung überschüssiger Oxalsäure auf Fuselöl und stellt eine ölige, stark wanzentartig riechende Flüssigkeit dar; das Kalksalz krystallisirt in schönen rechteckigen Blättern mit Krystallwasser, welches sich nicht ohne Zersetzung entfernen läßt; das Silber Salz krystallisirt in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden, wasserfreien Blättchen. (Balard.)

Oxalsaures Amyloxyd, Amyloraläther, bildet sich bei der Destillation der sauren Verbindung und besitzt einen starken wanzentartigen Geruch; es zersetzt sich durch Wasser und Alkalien, wird durch wässriges Ammoniak in ein Dramid und Fuselöl zersetzt und geht bei der Einwirkung von gasförmigem oder in wasserfreiem Weingeist gelöstem Ammoniak in Dramylan über, welches undeutliche krystallinische Krusten bildet, in Weingeist löslich ist und durch Wasser zersetzt wird (Balard).

Essigsaures Amyloxyd, Amylessigäther, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl und ein essigsaures Salz (nach Balard schon bei der bloßen Einwirkung von Essigsäure auf Fuselöl und dann ohne Nebenprodukte) und stellt eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser ist, bei 125° siedet, einen ätherartigen und aromatischen, dem Essigäther ähnlichen Geruch besitzt und nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Fuselöl u. s. w. löslich ist; es wird durch erhitzte Schwefelsäure und weingeistige Kalilösung zersetzt und geht

bei der Einwirkung von Chlor durch Substitution von Wasserstoff in essigsaures Chloramylen oder gechlortes essigsaures Amyloryd $= C_{14}H_{12}Cl_2O_4$ oder $C_{10}H_9Cl_2O + C_4H_3O_3$, über, welches eine farblose, ziemlich bewegliche Flüssigkeit darstellt, schwerer als Wasser ist, bei 150° gelb und bei der Destillation gänzlich zersetzt wird, einen angenehmen Geruch hat, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht eine weitere Substitution des Wasserstoffes erleidet. (Cahours.)

Saures weinsteinsaures Amyloryd, Amylweinsteinsäure, Fuselweinsteinsäure, bildet sich beim Erhitzen des Fuselöles mit Weinsteinsäure; das Kalisalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und ist, wie die übrigen Salze, leicht zersezbar. (Balard.)

Baldriansaures Amyloryd, Amylbaldrianäther, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein oder Chromsaurem Kali auf Fuselöl und wurde von Dumas und Stas, die es zuerst beobachteten und als eine farblose, bei 96° siedende, durchdringend riechende, bitter schmeckende, und in Schwefelsäure lösliche Flüssigkeit beschrieben, als Amylaldehyd betrachtet, bis Balard durch das Verhalten gegen Kali nachwies, daß es nicht diese, sondern die zuerst genannte Verbindung sei, beide aber gleiche procentische Zusammensetzung haben.

Kohlen Schwefelsaures Amyloryd, Xanthamylsäure, bildet sich unter gleichen Umständen, wie die entsprechende Aethylverbindung und wird aus seinem Kalisalz durch Salzsäure abgeschieden, wo es nach Erdmann eine farblose oder bläugeliche, in reinem Wasser untersinkende, auf der Salzlauge schwimmende, ölige Flüssigkeit darstellt, welche sauer reagirt, brennbar ist, die Haut tief gelb färbt und einen sehr unangenehmen durchdringenden Geruch besitzt. Das Kalisalz krystallisirt in Schuppen, hat einen bitteren Geschmack und ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. (Balard.)

Amylbioryd, bildet sich in geringer Menge neben Amyloryd, Amylaldehyd und Amylen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl und stellt eine ätherisch riechende und stark, aber nicht bitter schmeckende Flüssigkeit dar. (Claubry.)

Amylchlorür, bildet sich nach Cahours bei der Destillation des Fuselöles mit Phosphorchlorid, nach Balard auch durch mehrmalige Destillation von Fuselöl über Salzsäure, und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche bei 102° siedet, mit grüner Flamme brennt, neutral und von ziemlich angenehmem Geschmack ist, nicht auf Silberlösung wirkt, in Wasser löslich ist und sich durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht in eine ziemlich bewegliche, farblose, stark camphorartig riechende Flüssigkeit verwandelt, welche nach der Formel $C_{10}H_7Cl_3$ zusammengesetzt ist. (Cahours.)

Amylbromür, dargestellt durch Destillation von 15 Th. Fuselöl mit 8 Th. Brom und 1 Th. Phosphor, Waschen des Destillates, Entwässern durch Chlorcalcium und wiederholte Rectification, bildet eine farblose, daztliche Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser, licht- und luftbeständig, flüchtig und unzersezt destillirbar ist, mit grün gesäumter, ruhender Flamme brennt, aber schwer entzündlich ist, einen stechend knoblauchartigen Geruch und Geschmack besitzt, in Weingeist und Aether löslich und durch wässerige Alkalien schwierig, durch weingeistige Lösungen der Alkalien aber leicht zersezbar ist. (Cahours.)

Amyljodür, wie das vorige dargestellt, bildet eine farblose Flüssigkeit, die am Licht rothgelb wird, ist schwerer als Wasser, siedet bei 120° ,

brennt mit rother Farbe, ist schwer entzündlich, hat einen knoblauchartigen Geruch und Geschmack und verhält sich gegen Alkalien wie das vorige. (Cahours.)

Amylsulfür, bildet sich bei der Einwirkung von Einfach-Schwefelkalkium auf die Chlorverbindung und stellt eine bei 216° siedende, in höherer Temperatur zum Theil zerlegt werdende, insbesondere nach Zwiebeln riechende und schmeckende Flüssigkeit dar. (Balard.)

Schwefelwasserstoff-Amylsulfür, Amylmercaptan, bildet sich wie die analoge Aethylverbindung und stellt eine farblose, ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 0,835 spec. Gewicht dar, siedet bei 117° (Krutsch) bis 125° (Balard), hat einen durchdringenden zwiebelartigen Geruch, welcher nach Balard an den des Schwefelwasserstoffes erinnert, und verbindet sich mit Quecksilberoxyd unter Wärmeerwicklung zu einer blättrig- und strahlig-krySTALLINISCHEN, durchscheinenden, bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden, etwas in siedendem Weingeist (nach Balard nicht) und Aether, nicht in Wasser löslichen, durch Kalilauge nicht zerlegt werdenden Masse, mit essigsaurem Bleioxyd zu einem gelben, terpenthinähnlichen Coagulum und mit schwefelsaurem Kupferoxyd zu einer grauen, klebrigen Masse. (Krutsch.)

Amylcyanür, bildet sich bei der Behandlung des oxalsauren Amyloxydes mit Cyankalium; Eigenschaften? (Balard.)

Amylaldehyd, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fuselöl und stellt eine farblose, bei 96° kochende, bitter schmeckende und durchdringend riechende, in Schwefelsäure lösliche Flüssigkeit dar. (Claubry.)

Amylsäure oder Baldriansäure bildet sich durch den Einfluß oxydirend wirkender Substanzen auf Fuselöl, (Cahours, Dumas und Staß, Balard.)

Chloramylal, scheint derjenige Körper zu sein, welcher sich bei der Sättigung des Fuselöles mit Chlor bildet und eine braune, ölarige, in Wasser unterstinkende, bei 180° siedende, nicht in Wasser und alkalischen Laugen, leicht in Weingeist und Aether lösliche und in diesen Lösungen erst nach längerer Zeit auf Silbersalze fallend wirkende Flüssigkeit darstellt. (Cahours.)

2) Das Fuselöl des Getreidebranntweins, Getreidefuselöl, scheidet sich gewöhnlich bei der Verdünnung des Branntweins mit Wasser aus oder setzt sich auf dem Destillationsrückstand talgartig als die von Gmelin unter den Namen Fuselcamphor beschriebene Substanz ab; es ist leichter als Wasser und 30procentiger Weingeist, gewöhnlich durch einen Kupfergehalt grünlich, in der Wärme leicht schmelzbar und dann gelb, verursacht zuweilen auf Papier einen Fettsfleck, hat einen sehr unangenehmen Geruch und Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, langsam in Aetzkalilauge und wird von frisch geglüheter Kohle absorbiert (Entfuselung des Branntweins).

Buchner bemerkte zuerst, daß bei der Sättigung des Branntweintrückstandes mit Kochsalz und weitere Destillation ein hellgelbes flüssiges Del von 0,835 spec. Gewicht erhalten werde, welches in der Kälte nicht erstarrt, und Mulder erhielt bei Anwendung von kohlensaurem Natron, statt des Kochsalzes, ein grüngelbes Del von 0,8854 spec. Gewicht, welches einen durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack hatte, in Weingeist und Aether löslich war, nicht von kohlensaurem Natron, wohl aber von Aetzkali unter Bildung von änanthsaurem Kali zerlegt wurde und hierbei ein Del auschied, welches ebenfalls einen scharfen, aber von dem rohen Del gänzlich

abweichenden, wasserfenchelartigen Geruch hatte; das rohe Del kochte bei 281°, wurde aber schon weit früher braun und näherte sich um so mehr der Zusammensetzung des Denanthsäureäthers, je öfter es destillirt wurde; das rohe Del fand Mulder der Formel $C_{60}H_{53}O_7$ und das nach Wasserfenchel riechende, Kornöl, *Oleum silicium*, benannt, der Formel $C_{42}H_{35}O_4$ entsprechend zusammengesetzt; bei der Abziehung der letzteren Formel von der ersteren bleibt $C_{18}H_{16}O_3$ übrig, welches die Zusammensetzung des Denanthäthers ist. Später haben Mulder und Kolbe durch übereinstimmende Versuche dargethan, daß das Getreidefuselöl neben Denanthäther auch Margarinsäure enthalte.

3) Das Fuselöl des Weins und Franzbranntweins, Weinfuselöl, ist sehr oft untersucht worden; es schlägt sich zum größten Theil mit der Weinhefe nieder und kann aus dieser leicht gewonnen werden. Kreuzburg fand ein Del aus der Hefen von österreichischem Wein farblos, ziemlich flüchtig, von ätherartigem Geruch und mildem Geschmack, wenig in Wasser und leicht in Weingeist löslich, Stickele ein Del aus der Hefen von jenaischem Wein von 0,836 spec. Gewicht, dick, braun, von widrigem Geruch und Geschmack, bei 3,5° Stearopten abscheidend, nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, und Deschamps aus Hefen von französischem Wein ein sauer reagirendes, scharfes Del; Liebig und Pelouze wiesen in diesem letzteren Del eine eigenthümliche Säure und ihre Aetherverbindung, Denanthsäure und Denanthäther, nach und erklärten hierdurch alle früheren Beobachtungen. Balard wies später in einem Weinfuselöl eine bedeutende Menge Amylorydhydrat (Kartoffelfuselöl) nach.

Fermentöle.

Mit diesem Namen bezeichnet man diejenigen flüchtigen Oele, welche bei der Gährung von Pflanzentheilen mit Wasser erhalten werden und in jenen nicht zuvor enthalten waren. Buchner beobachtete zuerst ein solches Del bei der Destillation eines 48 Stunden lang mit Wasser macerirten Herb. *Centaur. minor.*, erhielt jedoch nur wenige Tropfen des Fermentoleum *Centaurii minoris*; die wässrige Lösung hat einen durchdringenden und belebenden, in der Nähe jedoch zu starken Geruch, welcher Reiz in Nase und Augen erzeugt und sich schnell im Zimmer verbreitet, ist von flüchtig brennendem Geschmack, reagirt vorübergehend sauer, entfärbt Jodstärkmehl, bräunt die grüne Lösung des mangansauren Kali und reducirt bei Zusatz von etwas Ammoniak und Erwärmung salpetersaures Silberoryd. Später wurde von Bley ein Fermentoleum *Marrubii* und *Farfarae* dargestellt; letzteres war gelblich, ungemein flüchtig, leichter als Wasser, von kräftig aromatischem Geruch und balsamisch aromatischem, nicht kühlendem oder brennendem Geschmack, schwach sauer und wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich; es verpuffte nicht mit Jod, löste sich mit gelber Farbe in kalter Schwefelsäure, bildete mit Aetkali und Aetgammoniak seifenartige Verbindungen, war sehr entzündlich und brannte mit weißer, später mehr röthlicher und ruhender Flamme. Fermentoleum *Trifolii fibrini* ist nach Bley dem vorigen ähnlich, hat aber einen brennenden Geschmack. Fermentoleum *Vitis viniferae e foliis* ist nach Bley blaßgelb, von Weinblüthen und Reseda ähnlichem Geruch und leichtem, sehr flüchtigem, brennendem und gewürzhaftem Geschmack, reagirt sauer, löst sich in Wasser, Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, nicht in Schwefelkohlenstoff und Kreosot, bildet mit Ammoniak ein Liniment und mit Kalilauge eine klare Lösung, wird ohne Zersetzung von Essigsäure und Salzsäure gelöst, von Schwefelsäure gebräunt und von Salpetersäure unter Erhitzung in ein blaßgrünes Harz verwandelt. Fermentoleum *Millefolii*, *Echii vulgaris* und

Urticae urentis zeigen nach Bley den anderen analoge Eigenschaften, eben so Fermentoleum Plantaginis und Salicis, welche gleichfalls von Bley dargestellt worden sind.

Glycerin, Glycerolorydhydrat.

Dieser von Scheele entdeckte und unter dem Namen Delsüß oder Delsücker beschriebene Körper ist ein Bestandtheil der Fettarten, wie zuerst von Chevreul nachgewiesen wurde. Pelouze zeigte später, daß sich das Glycerin wie der Weingeist als das Hydrat eines organischen Radikalorydes, des Glycerolorydes betrachten lasse.

Das Glycerin findet sich in den fetten Oelen und Talgarten an Stearinsäure, Margarinsäure und Elainsäure gebunden; man trennt es von diesen auf die Weise, daß man sie mit starken basischen Körpern und Wasser längere Zeit im Sieden erhält, bis eine vollkommene Verseifung statt gefunden hat, und hierauf die gebildete Verbindung mit Schwefelsäure oder Weinsäure zersetzt. Die hierdurch abgeschiedene Fettsäure schwimmt auf der wässerigen Flüssigkeit, welche außer dem gebildeten schwefelsauren und weinsäurehaltigen Salz das Glycerin gelöst enthält; durch Verdunsten dieser Flüssigkeit und Behandlung des Rückstandes mit Weingeist, in welchem das Glycerin, aber nicht das Salz löslich ist, wird es rein erhalten. In den pharmaceutischen Laboratorien kann man das Glycerin sehr bequem, rein und in der größten Menge bei der Bleipflasterbereitung gewinnen; wird nämlich Olivenöl mit Bleioryd und Wasser gekocht, so zersetzt sich das im Olivenöl vorherrschende elainsäure Glyceroloryd, daß die Elainsäure von dem Bleioryd, das frei gewordene Glycerin von dem Wasser aufgenommen wird; die wässerige Flüssigkeit enthält zugleich etwas Bleioryd und einen färbenden Stoff gelöst und wird zuerst mit Schwefelwasserstoff, dann mit thierischer Kohle behandelt und das Filtrat, zuletzt im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunstet.

Das Glycerin bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von 1,252 bis 1,27 spec. Gewicht, ist nicht für sich, aber in geringer Menge mit Wasserdämpfen flüchtig, brennt bei der Erhitzung an der Luft mit leuchtender Flamme, ist geruchlos, schmeckt sehr süß, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether, und ist nicht gährungsfähig; die wässerige Lösung hält sich in offenen oder verschlossenen Gefäßen unverändert.

Nach Pelouze ist das Glycerin der Formel $C_6H_8O_6$ entsprechend zusammengesetzt und als Glycerolorydhydrat = $C_6H_7O_5 + HO$ zu betrachten. Wird es mit Platinmohr angerührt, so tritt nach J. W. Döbereiner Erhitzung und Sauerstoffabsorption ein, saure Dämpfe werden ausgestoßen und es bildet sich eine Säure, Glycerolsäure ($=C_6H_6O_8?$), welche nicht flüchtig, unkrystallisirbar und in Weingeist löslich ist und auf salpetersaures Silber und Quecksilber reducirend wirkt. Durch Salpetersäure wird das Glycerin in Oxalsäure, durch Schwefelsäure und Manganshyperoxyd in Ameisensäure und Kohlensäure, und durch Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in die Hydrate der Essigsäure und Ameisensäure $[(C_2H_3O_2 + HO) + (C_2HO_2 + HO) = C_6H_6O_8]$ verwandelt; es reducirt beim Kochen schwefelsaures Kupferoxyd. Das Glycerin löst in der Wärme Bleioryd, alle zerfließlichen Salze, schwefelsaures Kali, Natron und Kupferoxyd und salpetersaures Kali und Silberoxyd auf, geht mit Kali, Baryt und Schwefelsäure Verbindungen ein, löst Jod ohne bemerkbare Veränderung in reichlicher Menge mit orangegelber Farbe auf und wird durch Chlor und Brom in chlor- und bromhaltige Körper verwandelt.

Das saure schwefelsaure Glyceroloryd oder Glycerinschwefelsäure erhält man beim Vermischen des Glycerins mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure; die Verbindung findet unter beträchtlicher Erhitzung, aber ohne Färbung statt; die Mischung wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Filtrat bis zu einer syrupähnlichen Flüssigkeit verdunstet, der in der Kälte auskrystallisirende glycerinschwefelsaure Kalk mehrere Male umkrystallisirt und dann durch Oxalsäure zersetzt. Es bildet eine sehr saure Flüssigkeit, welche schon in gelinder Wärme wieder in Glycerin und Schwefelsäure zerfällt, die kohlen-sauren Alkalien unter Aufbrausen zersetzt, auf Blei-, Baryt- und Kalksalze nicht fällend wirkt, nach der Formel $C_6H_7O_5 + 2 SO_3 + HO$ zusammengesetzt ist und mit den Basen lösliche, krystallisirbare und in der Siedhize leicht zersetzt werdende Salze bildet. Der schwefelsaure Glyceroloryd-Kalk = $CaO + C_6H_7O_5 + 2 SO_3$, krystallisirt in farblosen Blättchen oder Nadeln, ist in seinem halben Gewicht Wasser, nicht in Weingeist und Aether löslich, hat einen bitteren Geschmack und wird zwischen 140 bis 150° unter Entwicklung eines unangenehm riechenden, die Augen zum Thränen reizenden Dampfes (Acrolein) und mit Rücklassung von Kohle und schwefelsaurem Kalk zersetzt.

Saures phosphorsaures Glyceroloryd, Glycerolphosphorsäure, findet sich nach Goble an Ammoniak gebunden im Eigelb und entsteht wie die schwefelsaure Verbindung.

Das Glycerinbromid = $C_6H_5Br_{1,5}O_5$, bildet sich beim Lösen des Broms in Glycerin und stellt eine sehr schwere, blattige, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, welche in Weingeist und Aether löslich ist und durch Alkalien unter Bildung einer eigenthümlichen Säure zersetzt wird. Die entsprechende Chlorverbindung bildet sich bei der lang andauernden Einwirkung von Chlor auf Glycerin und bildet einen weißen, festen, flockigen, unangenehm ätherartig riechenden und sauer, bitter, zusammenziehend schmeckenden Körper.

Nach Redtenbacher (s. oben Produkte der Verkohlung fester Körper) ist möglich, daß in den Fettarten nicht Glyceroloryd, sondern Acryloryd enthalten ist, auch stimmen die Resultate der Analysen des Claidins, Myristins und Palmittins nicht mit der Annahme von Glycerolorydverbindungen. Bis jetzt ist aber dessen Vermuthung noch nicht bestätigt worden, weshalb die Fettarten hier noch als Glycerolorydverbindungen beschrieben werden. Von diesen sind bis jetzt untersucht:

Stearinsaures Glyceroloryd, Stearin, macht den Hauptbestandtheil der sog. Talgarten aus und wird am leichtesten aus Hammeltalg gewonnen, wenn man diesen im Wasserbad schmilzt, mit der 8 bis 10fachen Menge Aether vermischt und dann erkalten läßt, wo die Flüssigkeit gewöhnlich zu einem festen Brei von Krystallen erstarrt, der ausgepreßt und mit Aether gewaschen wird. Das Stearin bildet weiße, perlmutterglänzende, weich, aber nicht fettig anzufühlende Blättchen, schmilzt bei 60° bis 62° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer festen, nicht krystallinischen, aber pulverisirbaren Masse erstarrt, giebt bei der trocknen Destillation Acrolein, Margarinsäure und Margaron, löst sich nicht in Wasser, in 6 bis 7 Theilen siedendem wasserfreiem, weniger leicht in wasserhaltigem Weingeist, und wird in großer Menge von siedendem Aether aufgenommen, welcher beim Erkalten nur $\frac{1}{225}$ in Auflösung behält; es ist nach Liebig und Pelouze der Formel $C_{78}H_{154}O_2 + 2 HO + 2C_{70}H_{137}O_2$ entsprechend zusammengesetzt, in welcher noch die früher für die Stearin-

säure (seht = $C_{68}H_{66}O_5$) aufgestellte angenommen ist. Das Stearin besitzt schwach saure Eigenschaften, indem es schon in der Kälte die löslichen kohlenfauren Alkalien zersetzt, giebt beim Kochen mit ägenden Alkalien stearinsäure Salze und frei werdendes Glycerin, wird durch Salpetersäure in Margarinsäure, Korksäure, Bernsteinsäure und einen in Salpetersäure löslichen flüssigen Körper verwandelt und giebt mit Schwefelsäure, unter Abscheidung der Stearinsäure, saures schwefelsaures Glyceroloryd.

Margarinsäures Glyceroloryd, Margarin, ist im reinen Zustand noch unbekannt; es findet sich nach Chevreul im Olivenöl und Menschenfett und wird aus letzterem mit Elain verbunden erhalten, wenn man es in siedendem Weingeist löst und die beim Erkalten sich abscheidenden weißen Gruppen durch Krystallisation aus Weingeist reinigt; es krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten mit platter Oberfläche, löst sich in Weingeist und Aether und giebt bei der Verseifung elainsäures und margarinsäures Alkali. Aus Olivenöl erhält man nach Pelouze und Boudet eine chemische Verbindung von margarinsäurem und elainsäurem Glyceroloryd, wenn man den bei 3° bis 4° fest gewordenen Theil auspresst und durch Umkrystallisation aus Weingeist reinigt; diese Verbindung ist von 0,968 spec. Gewicht und schmilzt bei 20° .

Anmerkung. Mit dem Namen Margaramid bezeichnet Boullay diejenige Substanz, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Oele und Fette bildet. Dieses wird aus dem mit wasserfreiem Ammoniak gesättigten oder mit einer weingeistigen Ammoniaklösung vermischten Oel oder aus einem lange Zeit gestandenen Liniment durch Erhitzung zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks, Lösen in kochendem Wasser, Erkaltenlassen und Lösen des abgetriebenen festen Theiles in kochendem Weingeist erhalten und scheidet sich nach wiederholten Umkrystallisationen aus Weingeist in Nadeln oder in warzigen, durchscheinenden Anhäufungen ab; nach dem Schmelzen im Wasserbad ist es weiß, fest, etwas weniger consistenz als das Wachs, bei 60° schmelzbar, mit leuchtender Flamme brennbar, völlig neutral, gar nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und nach der Formel $C_{34}H_{35}NO_2$ zusammengesetzt, also Margarinsäure = $C_{68}H_{66}O_6$, in welcher 2 O durch 2 H_2N vertreten sind; verdünnte Alkalien wirken nicht verändernd, durch concentrirte entstehen in der Wärme unter Entwicklung von Ammoniak margarinsäure Salze; in Schwefelsäure löst es sich bei 100° mit rother Farbe und erstarrt damit beim Erkalten; durch Salpetersäure wird es in der Kälte nicht verändert, in der Hitze entwickelt sich salpetrige Säure und beim Erkalten scheidet sich der unzersetzte Theil mit vermehrter Consistenz und mit Perlmutterglanz ab.

Elainsäures Glyceroloryd, Elain, Olein, ist ebenfalls im reinen Zustand noch unbekannt; es macht den Hauptbestandtheil der fetten Oele aus und findet sich in den meisten Fettarten. Aus den Schmalz- und Talgarten erhält man es dadurch, daß man diese mit kochendem Weingeist behandelt, die Lösung erkalten läßt und die von dem abgetriebenen Theil abgegossene Flüssigkeit verdunstet, das zurückbleibende Oel aber einige Zeit mit Wasser im Sieden erhält, wodurch riechende und färbende Stoffe entfernt werden. Nach Kerwyk erhält man das Elain noch reiner, wenn man Olivenöl mit seinem halben Gewicht mäßig starker Natronlauge vermischt, unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang stehen läßt, dann schwachen Weingeist zusetzt und bis zum Sieden erhitzt, wobei sich die gebildete harte

Seife löst, das Elain aber oben auf schwimmt und durch nochmalige Behandlung mit Weingeist und Siehenlassen über Chlorcalcium gereinigt wird. Das Elain stellt eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von 0,90 bis 0,92 spec. Gewicht dar, erstarrt erst bei sehr niedriger Temperatur, aber um so eher, je mehr es Margarin oder Stearin beigemischt enthält, wird an der Luft durch Sauerstoffabsorption und unter Entwicklung von Kohlenensäure dicklich, zerfällt bei der trocknen Destillation in Elainsäure und in die Zersetzungprodukte derselben und des Glycerins, löst sich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, ist ein Lösungsmittel der Benzoesäure und der meisten übrigen sublimirbaren organischen Säuren, zerfällt durch Behandlung mit Alkalien und andern Metallyoxyden in Elainsäure und Glycerin, mit Hyperoxyden in Elainsäure, Ameisensäure und Kohlenensäure, geht durch salpetrige Säure oder salpetersaures Quecksilberoxydul in elaidinsäures Glyceryloryd über, wird durch concentrirte Salpetersäure in Korksäure und die S. 507 aufgeführten Zersetzungprodukte der Elainsäure verwandelt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Schwärzung, Bildung von Glycerinschwefelsäure und Abscheidung von Elainsäure, und wird durch concentrirte Salzsäure nicht bemerklich verändert.

Elainsäures und stearinsäures Glyceryloryd, macht nach Pelouze und Boudet den festen Theil der Cacaobutter (s. Band 1. S. 705) aus, ist weiß, ziemlich hart, bei 39° schmelzbar und zerfällt durch Behandlung mit Alkalien in stearinsäures und elainsäures Alkali und in Glycerin.

Elaidinsäures Glyceryloryd, Elaidin, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder salpetersaurem Quecksilberoxydul auf die schmierig bleibenden Oele und wurde von Boudet entdeckt. Man erhält es am leichtesten durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Baumöl, Behandlung der nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur fest gewordenen Masse mit siedendem Weingeist, um sie von einer gelben Materie zu befreien, starkes Pressen der weiß gewordenen Masse zwischen Fliesspapier, Lösen des trocknen Rückstandes in warmem Aether und Abkühlung der Lösung auf 0° oder Vermischung mit Weingeist, wobei sich reines Elaidin abscheidet. Es ist blendend weiß, undeutlich krystallinisch, bei 32° (Meyer) bis 36° (Boudet) schmelzbar, löst sich nicht in Wasser, in 200 Theilen siedendem Weingeist, ist von 0,8978 spec. Gewicht, löst sich sehr leicht in Aether und besteht nach Meyer aus 78,4 Th. Kohlenstoff, 12,0 Th. Wasserstoff und 9,6 Th. Sauerstoff: bei der trocknen Destillation zerfällt es in brennbare Gasarten, Acrolein, unveränderte Elaidinsäure und in Fettsäure, durch Alkalien in Elaidinsäure und Glycerin, und durch fortgesetzte Einwirkung von rauchender Salpetersäure in eine neue, nicht an Glyceryloryd, sondern an Ammoniak gebundene Säure.

Palminsäures Glyceryloryd oder Palmin bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Ricinusöl (s. Bd. 1. S. 701) und wird durch Lösen der fest gewordenen Masse in siedendem Weingeist beim Erkalten der Lösung in kleinen, undeutlich krystallinischen Körnern erhalten. Es ist im reinen Zustand weiß, schmilzt bei 62°, erstarrt beim Erkalten zu einer nicht krystallinischen, harzartigen, zerbrechlichen Masse, löst sich nicht in Wasser, verbreitet aber beim Kochen damit einen aromatischen, nicht unangenehmen Geruch, ist bei 30° in seinem doppelten Gewicht Weingeist und sehr leicht in Aether löslich, zerfällt bei der trocknen Destillation in ein flüchtiges Del und eine nicht flüchtige, ölartige, mit Magnesia ein festes und in Weingeist

lösliches Salz bildende Säure und wird bei der Behandlung mit Alkalien in Glycerin und Palminsäure zerlegt. Diese erhält man durch Behandlung des mit Aetzlauge erhaltenen Seifenleims mit einer Quantität Kochsalz, Lösen der abgetriebenen Seife in Wasser, nochmalige Ausscheidung durch Kochsalz, Zerlegung durch Weinsäure, Lösen der abgetriebenen Säure in kaltem Weingeist und freiwillige Verdunstung an der Luft in weißen, seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 50° schmelzen und sich mit großer Leichtigkeit in Weingeist und Aether lösen; bei der trocknen Destillation geht unter Entwicklung eines starken eigenthümlichen Geruches zuerst ein öartiger, beim Erkalten butterartig erstarrender Körper und zuletzt ein gelbes brenzliches Del über; beim Erhitzen des Destillates mit Wasser erhält man ein flüchtiges Del und im Rückstand bleibt eine Säure, die unveränderte Palminsäure zu sein scheint. Die Palminsäure bildet mit Natron ein neutrales und ein saures Salz und mit Silberoxyd einen weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag; palminsaures Aethyloxyd scheint diejenige Substanz zu sein, welche sich häufig bildet, wenn siedender Weingeist mit Palminsäure gesättigt wird, wo eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche schwimmt.

Buttersaures Glyceroloryd oder Butyrin, ist nach Chevreul in der Butter enthalten, schwach gelblich, bei + 19° sehr flüchtig, riecht nach erhitzter Butter, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und zerfällt bei der Verseifung in Glycerin, Margarinsäure und Buttersäuren (s. S. 508 bis 509). Künstlich ist es von Pelouze und Geli's auf die Weise dargestellt worden, daß sie ein Gemenge von Buttersäure, Glycerin und Schwefelsäure mit Wasser verdünnten, wo es sich als ein leichtes gelbliches Del auf der Oberfläche abschied, oder in ein Gemische von Buttersäure und Glycerin salzsaures Gas leiteten.

Myricin saures Glyceroloryd oder Myricin macht den Hauptbestandtheil der Muskatbutter (s. Bd. 1. S. 707) aus und wird nach Playfair auf die Weise rein dargestellt, daß man jene mit kaltem Weingeist erschöpft, den Rückstand stark auspreßt, dann in warmem Aether auflöst, erkalten läßt und das abgetriebene Myricin so oft aus Aether umkrystallisirt, bis es beim Pressen zwischen Papier kein flüssiges Fett mehr abgibt. Es krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 31° zu einem durchsichtigen Del, giebt bei der trocknen Destillation Acrolein, keine Fettsäure, löst sich in allen Verhältnissen in heißem Aether, minder leicht in wasserfreiem Weingeist und läßt sich nur schwierig mit Alkalien verseifen; es besteht nach Playfair aus 75,6 Th. Kohlenstoff, 12,2 Th. Wasserstoff und 12,2 Th. Sauerstoff.

Palmitinsäures Glyceroloryd oder Palmitin, findet sich in der Palmutter (s. Bd. 1. S. 708 bis 709) und wird auf die Weise erhalten, daß die zwischen Leinwand ausgepreßte Palmutter 6 bis 7mal mit siedendem Weingeist behandelt wird, wobei das Palmitin ungelöst bleibt und durch wiederholte Krystallisation aus Aether und Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt wird. Es krystallisirt in glänzend weißen, sehr feinen mikroskopischen Nadeln, schmilzt bei 48°, gefest beim Erkalten zu einer wachsähnlichen, ganz unkrystallinischen Masse, welche hart und zu Pulver zerreiblich ist, löst sich wenig in kochendem Weingeist, sehr leicht in heißem Aether und besteht nach Stehhouse aus 76,7 Th. Kohlenstoff, 12,1 Th. Wasserstoff und 11,2 Th. Sauerstoff.

Aethal, Cetylorydhydrat.

Der Aethal wurde von Chevreul als ein Bestandtheil des Wallrathes (s. Bd. 1. S. 796) erkannt und auf die Weise dargestellt, daß man gleiche Theile Wallrath und Kalihydrat mit ihrem gleichen Gewicht Wasser bei 50° bis 90° mehrere Tage digerirt, die gebildete Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die abgeschiedene Fettmasse mit Wasser wäscht, dann mit überschüssigem Barytwasser kocht, wodurch unlöslicher, elainfaurer und margarinfaurer Baryt gebildet wird, hierauf mit kaltem Weingeist behandelt, welcher den Aethal löst, die Lösung verdunstet und den Rückstand durch Umkrystallisation aus Aether reinigt. Dumas und Peligot bringen den schmelzenden Wallrath mit grobgepulvertem Kalihydrat in Berührung, zerlegen durch überschüssige Salzsäure in Siedhige, behandeln das abgeschiedene Del nochmals mit Kalihydrat und dann mit Salzsäure, digeriren das Del mit Kaltmilch, ziehen den Aethal mit kaltem Weingeist aus u. s. w. und reinigen zuletzt durch Destillation.

Der Aethal krystallisirt aus der heißen weingeistigen Lösung in kleinen Blättchen, schmilzt bei 48°, erstarrt beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern, beim raschen Abkühlen zu einer weißen, festen, krystallinischen Masse, ist für sich oder mit Wasserdämpfen leicht verdampfbar und unzerlegt flüchtig, verbrennt an der Luft erhitzt wie Wachs, hat keinen Geruch und Geschmack, ist neutral, löst sich nicht in Wasser, leicht in warmem Weingeist und in Aether, geht im reinen Zustand keine Verbindung mit Alkalien ein, wird durch Salpetersäure zerlegt und bildet mit Schwefelsäure eine Verbindung. Der Aethal ist nach Chevreul der Formel $C_{32}H_{34}O_2$ entsprechend zusammengesetzt; dieser Chemiker machte schon auf die Analogie dieser Formel mit der des Weingeistes aufmerksam und Dumas und Peligot betrachteten ihn in Folge mehrerer Untersuchungen als ein dem Weingeist entsprechendes Dihydrat reines Kohlenwasserstoffes des Cetens $= C_{32}H_{32}$. Mit der neueren Ansicht über die Constitution des Weingeistes hat man ein hypothetisches Radikal für den Aethal, das Cetyl $= O_{32}H_{33}$, und ein hypothetisches Dryd desselben, das Cetyloryd $= C_{32}H_{33}O$, angenommen und betrachtet nun den Aethal als Cetylorydhydrat $= C_{32}H_{33}C + HO$.

Das saure schwefelsaure Cetyloryd oder die Aethalschwefelsäure ist im reinen Zustand unbekannt; wird Aethal und Schwefelsäure vermischt, was unter Wärmeentwicklung statt findet, die Mischung in Weingeist gelöst und mit einer weingeistigen Kalilösung vermischt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali abfiltrirt und verdunstet, so erhält man schwefelsaures Cetyloryd-Kali $= KO + C_{32}H_{32}O + 2SO_3$, welches nach mehrmaliger Umkrystallisation und Waschen mit Aether, wodurch der freie Aethal entfernt wird, in dünnen, vollkommen weißen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt.

Die Cetylsäure $= C_{32}H_{31}O_3 + HO$ vergl. S. 511.

Das Cetylchlorür $= C_{32}H_{33}Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Aethal; seine Eigenschaften sind nicht angegeben.

Das Ceten $= C_{32}H_{32}$, wird durch mehrmalige Rectifikation von Aethal über wasserfreie Phosphorsäure erhalten und bildet eine farblose, ölarartige, auf Papier Fettflecke verursachende Flüssigkeit, siedet bei 275°, ist in Dampfform von 8,007 spec. Gewicht, entzündlich und brennt mit rufsender Flamme, löst sich nicht in Wasser und mischt sich leicht mit Weingeist und Aether.