

Die
pharmaceutisch-wichtigen Elemente und ihre Verbindungen.

A. Nichtmetalle.

§ 36.

Sauerstoff.

O = 100 oder = 8.

1. Vorkommen in der anorganischen und organischen Natur und Geschichte.

2. Reindarstellung

a. aus Quecksilberoxyd,

b. aus Manganhyperoxyd,

c. aus chlorsaurem Kali,

d. aus chromsaurem Kali.

3. Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten zum Licht, zu den flüssigen Lösungsmitteln.

4. Chemische Prozesse und Producte, welche durch den Sauerstoff hervorgerufen werden.

a. Oxydation:

α. feurige Oxydation (das Entzünden, Verbrennen, Verflüchen);

β. dunkle Oxydation (das Athmen, das Verwesen, der Bleichprocess);

γ. mittelbare Oxydation (Metalle in Berührung mit Säuren, Säureradicalen in Berührung mit Basen).

b. Oxyde und deren Nomenclatur:

α. Saure Oxyde oder Sauerstoffsäuren;

β. basische Oxyde oder Sauerstoffbasen;

γ. neutrale Oxyde (Suboxyde, Hyperoxyde).

c. Sauerstoffsalze und deren Nomenclatur:

α. neutrale Sauerstoffsalze;

β. saure Sauerstoffsalze;

γ. basische Sauerstoffsalze;

δ. Doppelsalze.

d. Die Desoxydation: die Reduction der Metalle, der vegetabilische Lebensprocess, die Erhaltung der constanten Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

(Vergl. II. Hauptabschnitt § 503 und ff.)

Zusatz ad 2. Die Bereitung von Sauerstoffgas mittelst chromsauren Kali's ist von *Balmain* angegeben worden und besteht in Folgendem: Man übergiesst in einer kleinen, aber im Verhältnisse zu den darin zu behandelnden Materialien geräumigen, Retorte mit Gasableitungsrohr 3 Theile zerriebenes rothes chromsaurer Kali mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Mischung vorsichtig über der Weingeistlampe, so lange als noch Gas entweicht. Die Chromsäure verliert die Hälfte ihres Sauerstoffes und das chromsaure Kali wird in schwefelsaures Chromoxyd-Kali verwandelt, nämlich: $KO_2CrO_3 + 4H^2OSO^2 = KO_2Cr^2O_3 + 4SO^2 + 4H^2O + 3O$. Die Ausbeute an Sauerstoff beträgt dem Gewichte nach etwas über $\frac{1}{2}$ vom Gewichte des chromsauren Kali's oder von 1 Unze ungefähr 200 Kubikzoll, etwas über 3 Preuss. Quart. Im Uebrigen kann ich jedoch die Methode nicht empfehlen, sie steht der mittelst chlorsauren Kali's in jeder Beziehung nach.

§ 37.

Wasserstoff.

$$H = 12,5 \text{ oder } = 1.$$

1. Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche.

2. Reindarstellung.

3. Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit (Aëronautik), Farbe, Geruch und Geschmack, Verhalten zum Licht, zu den flüssigen Lösungsmitteln, Brennbarkeit.

4. Chemisches Verhalten gegen anderweitige Elemente im Allgemeinen.

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 366 u. ff.)

Zusatz ad 2 und 3. Die chemische Action zwischen Schwefelsäure, Wasser und Eisen findet weit langsamer statt, als zwischen Schwefelsäure, Wasser und Zink, besonders wenn letzteres, wie es gewöhnlich der Fall ist, nicht absolut frei ist von fremden Metallen, daher auch bei Anwendung von Zink in gleicher Zeit eine weit grössere Menge Wasserstoffgas entwickelt wird. Aus diesem Grunde gab man auch früher bei Füllung von Luftballons der Anwendung von Zink, ungeachtet seines weit höheren Preises, den Vorzug. Durch Zusatz einer sehr kleinen Quantität von aufgelüstem Platinchlorid zur verdünnten Schwefelsäure wird indess auch bei Anwendung von Eisen die chemische Action so ausserordentlich beschleunigt, dass hierdurch jener Nachtheil vollkommen ausgeglichen wird. — Die Auflösung von 1 Unze Eisen bewirkt die Entwicklung von ungefähr 700 Kubikzoll Wasserstoffgas; Zink etwas weniger, in dem Verhältnisse als das Aequivalent des Zinkes grösser ist als das des Eisens.

1000 Cubic-Centimeter reines Wasserstoffgas wiegen bei 0° und 760 Millim. Barometerstand 89,8 Milligramme, hiernach wiegen

1 Pariser K.-Zoll	0,02925	Preuss. Gran.
1 Rheinl. „	0,02037	„ „
1 Pariser K.-Fuss	50,5444	„ „
1 Rheinl. „	45,5887	„ „

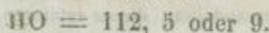
Ad 4. Der Wasserstoff zeigt zu den Metallen nur ein sehr geringes Vereinigungsbestreben, und auch diess nur im statu nascenti. Unter den basischen ist es das Kalium allein, von dem eine Verbindung mit Wasserstoff bekannt ist.

Unter den säurebildenden sind es Tellur, welches in Bezug auf Wasserstoff dem Schwefel ähnlich sich verhält, Arsen und Antimon, von denen Verbindungen mit Wasserstoff dargestellt worden sind, welche aber nur im statu nascenti sowohl des Wasserstoffes als auch des Metalles vor sich gehen. Sie sind gasförmig und werden, mit Ausnahme des Tellurwasserstoffes, durch Hitze zerlegt. — Sehr zahlreich dagegen sind die Verbindungen des Wasserstoffes mit den Metalloiden und zwar ganz besonders mit Kohlenstoff, welche, gleich wie die weniger zahlreichen Stickstoffverbindungen, entweder neutral oder als basen- und säurebildende Radicale sich verhalten. — Die Verbindungen des Wasserstoffes mit den Oxygenoiden sind entweder neutral und amphoterisch zugleich (das Wasser), oder ausschliesslich sauer (die sogenannten Wasserstoffsäuren), der Wasserstoff darin ist aber immer das gesäuerte Princip.

§ 38.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Wasser.



1. *Zusammensetzung: analytische und synthetische Beweisführung, Zusammensetzungsverhältnisse.*

2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten zum Licht und zur Wärme.*

3. *Chemische Verhältnisse und Verbindungen:*

a. *Hydratwasser;*

α. *Saures Wasser;*

β. *Basisches Wasser;*

γ. *Salinisches Wasser.*

b. *Krystallisationswasser.*

c. *Lösungswasser.*

4. *Verschiedenartigkeit und Prüfung:*

a. *Regenwasser;*

b. *Flusswasser;*

c. *Quellwasser;*

d. *Mineralwasser;*

e. *Destillirtes Wasser;*

f. *Medicinische destillirte Wässer.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 131 u. ff.)

Zusatz ad 3. Das Wasser ist der höchst wichtige Vermittler vieler chemischer Processe, welche die Vernichtung alter und die Erzeugung neuer Körper zum Zwecke haben. Hierbei ist aber das Wasser nicht bloss dadurch wirksam, dass es die Stoffe, welche aufeinander einwirken sollten, auflöst und so ihre Wechselwirkung vermittelt (*corpora non agunt nisi soluta*), oder die Producte der Wechselwirkung aufnimmt und so deren Entstehung bedingt (prädisponirende Verwandtschaft), sondern seine Wirksamkeit besteht ausserdem sehr häufig noch darin, dass es dabei selbst als Wasser vernichtet wird, wobei es entweder als Sauerstoff und Wasserstoff einem der neuen Körper incorporirt wird, und dadurch dessen Entstehung wesentlich mit bedingt, wie z. B. beim Zuckerbildungsprocess: aus Stärke, bei der Weingeistbildung bei Zerlegung gewisser

Aetherarten durch Kalilauge; oder den zur Bildung des einen oder des anderen Productes nöthigen Sauerstoff oder Wasserstoff hergiebt, während der nicht aufgenommene Bestandtheil frei wird, wie z. B. bei der Entstehung schwefelsaurer Metalloxyde beim Aufeinanderwirken von Schwefelsäure und Wasser auf gewisse Metalle, ferner bei der Entstehung von Chlorwasserstoff, wenn Chlorwasser der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt ist, bei der Assimilation von Kohlensäure seitens der Pflanzen, wenn diese in einem wasser- und kohlensäurehaltigen Medium unter dem Einflusse des Lichtes vegetiren. Oder endlich es geht der eine Bestandtheil des Wassers in das eine, der andere in das andere neue Product ein und bedingen so die Entstehung beider, wie z. B. bei der Verwandlung des Harnstoffes in kohlensaures, des Oxamids in oxalsaures, der Blausäure in ameisensaures Ammoniumoxyd, ferner bei den Processen, welche die Gewinnung von Chlor- oder Cyanwasserstoffsäure zum Entzwecke haben, wobei nicht selten auch die verschiedene Quantität des vorhandenen Wassers von Einfluss auf die Art der Producte ist.

Gleichwie aber, wie eben erwähnt, das Wasser unter dem Einfluss chemischer Kräfte sehr leicht in seine Elemente zerlegt wird, welche, in andere Substanzen übergehend, eine Umwandlung dieser letzteren und somit eine Entstehung neuer Substanzen veranlassen, eben so wird auch andererseits unter demselben Einflusse häufig die Bildung anderer Körper dadurch hervorgerufen, dass Wasserstoff und Sauerstoff in dem relativen Verhältnisse, worin beide Wasser bilden, aus Verbindungen aus- und zu Wasser zusammentreten, wie z. B. bei der Aufeinanderwirkung von sogenannten Wasserstoffsäuren und basischen Oxyden, bei der Bildung von Blausäure aus ameisensaurem Ammoniak und unzähligen anderen chemischen Metamorphosen.

§ 39.

Schwefel.

S = 200,75 oder 16,06.

1. *Vorkommen in der anorganischen und organischen Natur, und Gewinnung.*

2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand (Polymorphie), Farbe, Geruch und Geschmack, Verhalten zur Wärme (Allotropie), zu den flüssigen Lösungsmitteln.*

3. *Chemisches Verhalten gegen anderweitige chemische Elemente im Allgemeinen: Sauerstoff-Schwefelverbindungen, Sulfosäuren, Sulfobasen, Sulfosalze, Supersulfurete.*

4. *Pharmaceutisch-wichtige Präparate;*

a. *Schwefelblumen oder sublimirter Schwefel;*

b. *Gewaschene Schwefelblumen oder gereinigter Schwefel;*

c. *Praecipitirter Schwefel;*

d. *Schwefelbalsam.*

5. *Erkennung und Prüfung.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 578 und ff.)

Zusätze ad 4. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat drei Arten Schwefel aufgenommen, nämlich:

1. *Sublimirter Schwefel oder Schwefelblumen (Sulfur sublimatum s. Flores Sulphuris): Ein feines gelbes Pulver, sehr häufig durch anhängende*

Schwefelsäure säuerlich reagirend. Es wird in eigenen Werkstätten bereitet. Man hüte sich, dass es nicht mit geschwefeltem Selen oder Arsen verunreinigt sei.

2. Gereinigter Schwefel oder gewaschene Schwefelblumen (Sulphur depuratum s. Flores Sulphuris loti): Sublimirter Schwefel wird zuerst zu wiederholten Malen mit gemeinem, zuletzt mit destillirtem Wasser abgewaschen, bis er von anhängender Säure vollkommen frei ist. Dann wird er getrocknet und, gesiebt, in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt. — Es sei ein sehr trockenes, feines, gelbes Pulver, von aller anhängenden Säure frei.
3. Präcipitirter Schwefel oder Schwefelmilch (Sulphur praecipitatum s. Lac sulphuris): Nimm frisch gebrannten Kalk ein Pfund. Nachdem derselbe in einem eisernen Kessel durch Uebergiessen mit sechs Pfund gemeinen Wassers in eine breiige Masse verwandelt worden, füge hinzu sublimirten Schwefel zwei Pfund, gemeines Wasser vier und zwanzig Pfund, koche das Gemisch unter fortdauerndem Umrühren und stetigem Ersätze des verdampfenden Wassers eine Stunde hindurch und filtrire endlich durch ein leinenes Tuch. Den Rückstand koche mit funfzehn Pfund gemeinen Wassers von Neuem eine halbe Stunde, filtrire und süsse das Zurückbleibende mit heissem Wasser ab. Die erhaltenen Flüssigkeiten stelle in wohlverschlossenen Flaschen durch einige Tage bei Seite, dann filtrire und verdünne das Filtrat mit soviel gemeinem Wasser, dass das Gewicht des Ganzen vierzig Pfund betrage. Diese Flüssigkeit giesse dann in ein passendes Gefäss und füge unter stetigem Umrühren eine Mischung aus drei Pfund Chlorwasserstoffsäure und sechs Pfund Wasser hinzu, oder soviel davon bis eine abfiltrirte kleine Probe von der Flüssigkeit beim Hinzufügen von Säure nur wenig getrübt erscheint. Den Niederschlag sammle sogleich auf ein Seihetuch, süsse ihn mit gemeinem Wasser wohl aus und trage ihn aus diesem in eine Mischung aus vier Unzen Chlorwasserstoffsäure und vier Pfund Wasser ein. Das Gemisch lasse unter zuweiligem Umrühren durch einige Stunden stehen, bringe es dann auf das Seihetuch zurück, süsse das Zurückgebliebene zuerst mit gemeinem, dann mit destillirtem Wasser sorgfältig aus, trockne es an einem 25 bis 35° C. warmen Ort und bewahre es endlich, zerrieben, in wohlverschlossenen Gefässen auf. — Es sei ein sehr feines Pulver, von blassgelber Farbe, geruchlos, im Feuer vollständig flüchtig. (Dieses Verfahren stimmt im Wesentlichen mit dem a. a. O. § 584 gegebenen überein, daher auch die daselbst gegebene Aetiologie darauf anzuwenden.)

Schwefel und Sauerstoff.

§ 40.

Schwefelsäure oder Monothionsäure.

$$\text{SO}^3 = 500,75 \text{ oder } 40,06.$$

1. *Zusammensetzung, Vorkommen und Gewinnung: rauchende Schwefelsäure (wasserfreie Schwefelsäure), englische Schwefelsäure, rectificirte Schwefelsäure.*

2. *Erkennung und Prüfung.*

3. *Chemisches Verhalten der Schwefelsäure zu andern Körpern: zum Wasser, zu den Metallen, zu den Basen und Salzen, zu organischen Körpern (gepaarte Schwefelsäuren), zum lebenden Körper (Gegenmittel).*

4. *Schwefelsaure Salze und deren allgemeine Verhältnisse: Zusammensetzung, Verhalten zum Wasser, in der Hitze für sich und in Berührung mit Kohle, zu organischen Substanzen auf nassem Wege. Erkennung.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 67 u. ff.)

Zusatz ad I. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat folgende drei Arten von Schwefelsäure aufgenommen und äussert sich darüber wie folgt:

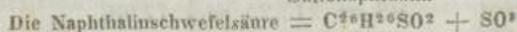
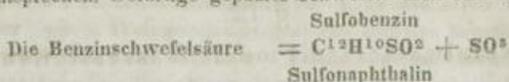
1. *Acidum sulphuricum crudum.* Eine farblose, höchst ätzende Flüssigkeit von öartiger Consistenz, aus Schwefelsäure und Wasser bestehend, bisweilen Blei und Eisen, auch Salpetersäure und andere fremdartige Stoffe enthaltend. Die mit Arsenik verunreinigte Säure muss verworfen werden. Spec. Gew. 1,840 bis 1,845. Man bewahre sie vorsichtig auf. Sie wird in chemischen Fabriken bereitet.
2. *Acidum sulphuricum dilutum.* Nimm rectificirte Schwefelsäure 1 Pfund, mische es durch Eintröpfeln mit 5 Pfund destillirtem Wasser. Sie sei klar und farblos.
3. *Acidum sulfuricum rectificatum s. depuratum:* Rohe Schwefelsäure rectificire aus einer ins Sandbad gelegten gläsernen Retorte mit Verwerfung des zuerst übergehenden 1/10ten Theiles. Die erhaltene Säure bewahre in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen auf. — Sie sei farblos, höchst ätzend, von schwefelsaurem Blei, Arsenik und auch von Salpetersäure frei. Spec. Gewicht = 1,845. Sie enthält 81 Theile wasserfreie Säure in 100 Theilen.

Die Rectification der Schwefelsäure wird sehr erleichtert, wenn zu derselben in der Retorte etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ Proc. salpetersaures Ammoniumoxyd zugesetzt wird. Bis fast zum Ende der Destillation entwickelt sich Stickoxydul- oder Stickgas, wenn, wie es am häufigsten der Fall ist, die rohe Säure durch kohlige Theile etwas gefärbt war, und dieses inmitten der kochenden Säure sich bildende Gas, welches der Erhitzung der Säure über ihren Siedepunkt entgegenwirkt, macht eben die Destillation höchst sicher und gleichmässig, ohne dass das Destillat auf irgend eine Weise verunreinigt werde. War die rohe Säure mit minimis von arseniger Säure verunreinigt, so wird diese in Arsensäure verwandelt und das Destillat ist arsenfrei. Wenn man aber genöthigt ist, eine sehr arsenreiche rohe Schwefelsäure zur Rectification zu verwenden, so ist es am besten, diese vorher auf folgende leichte Weise zu reinigen: Man verdünnt die Säure mit 3—4 Theilen Wasser, rührt dazu etwas in Wasser gelöstes Schwefelbaryum, lässt absetzen, trennt nach 24 Stunden mit Hülfe eines Glasebers die Flüssigkeit von dem Bodensatz und lässt sie dann in Schalen mit echter Porzellan glasur im Sandbade soweit als thunlich verdunsten. Die rückständige Flüssigkeit wird nach dem Erkalten behutsam in eine passende Retorte gefüllt, etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Ammoniaksalpeter in Stücken zugefügt, die Retorte hierauf in ein passendes Sandbad nach der a. a. O. beschriebenen Weise gesetzt und nach vorgelegter Vorlage so lange destillirt, bis reines Schwefelsäurehydrat überzugehen beginnt, was man leicht an dem syrupartigen Niedersinken der Tropfen in das zuerst übergegangene De-

stillat erkennt. Man vertauscht hierauf die Vorlage mit einer anderen trockenen, welche vorher etwas erwärmt worden, und setzt die Destillation fort, bis etwa $\frac{3}{4}$ der ursprünglich in Arbeit genommenen Säure überdestillirt sind.

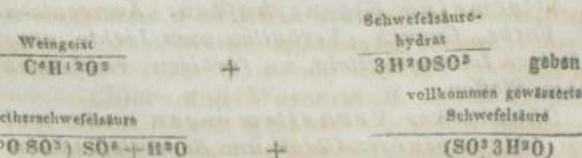
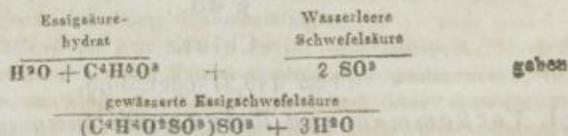
Ad 2. d. Keine unter den anorganischen Säuren ruft in Berührung mit organischen Körpern häufiger die Entstehung von gepaarten Säuren (vgl. S. 49) hervor als die Schwefelsäure, daher die Zahl der bis jetzt bekannten gepaarten Schwefelsäuren ziemlich bedeutend ist. Was ihre Zusammensetzungsweise anlangt, so bieten sie mehrere Mannigfaltigkeiten dar, theils je nach der Art des organischen Körpers, theils je nachdem wasserleere oder concentrirte Schwefelsäure angewendet worden. In manchen Fällen veranlasst nur die erstere die Bildung einer gepaarten Säure, in anderen beide, und das entstandene Product ist auch bei Gleichartigkeit des organischen Körpers in seinen Eigenthümlichkeiten, nicht immer aber in seiner procentischen Zusammensetzung verschieden, wie z. B. die Isäthion- und die Äthionsäure.

Man muss zunächst gepaarte Schwefelsäuren unterscheiden, bei deren Entstehung die Wasserbildung nicht allein auf Kosten der organischen Substanz, sondern auch der Schwefelsäure stattgefunden hat, so dass der in der gepaarten Säure enthaltene Schwefel nicht vollständig als Schwefelsäure, sondern theilweis auch als schwefelige Säure sich darin vorfindet, welche mit den übrig gebliebenen Elementen von der organischen Substanz den neutralen Paarling constituirte, welcher mit 1 Aeq SO^2 die gepaarte Säure bildet, deren Sättigungscapacität dieser Schwefelsäuremenge entspricht. Der zusammengesetzte Paarling würde in seiner Zusammensetzung dem sogenannten schwefeligen Ammoniak ($\text{N}^1\text{H}^2\text{SO}^2$) entsprechen. Derartige gepaarte Schwefelsäuren sind z. B.



Diese beiden gepaarten Paarlinge sind in isolirter Form bekannt.

Die zweite Art von gepaarten Schwefelsäuren wird von denen ausgemacht, bei deren Entstehung der Sauerstoff der Schwefelsäure an der Wasserbildung keinen Antheil nimmt, in denen folglich aller Schwefel als Schwefelsäure enthalten ist, welche aber zur Hälfte mit dem, was von dem organischen Körper nach Austritt von Wasserelementen übrig bleibt, als integrierender Bestandtheil des Paarlings verbunden ist. Z. B.



Im ersten Beispiel wird die Bildung der gepaarten Schwefelsäure durch wasserleere, im zweiten durch höchst concentrirte oder einfach gewässerte Schwefelsäure hervorgerufen. Da die gepaarten Schwefelsäuren mit Kalk, Baryt und

meistens leicht lösliche Verbindungen eingehen, so können sie von der beigemengten bloss gewässerten Schwefelsäure leicht auf die Weise getrennt werden, dass man das mit Wasser verdünnte Gemenge mit den kohlen-sauren Verbindungen der einen dieser Basen neutralisirt, das gelöste gepaarte schwefelsaure Salz von dem unlöslichen ungepaarten trennt, und die Lösung dann vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt.

Je nach der neutralen, basischen oder sauren Eigenthümlichkeit des in dem Paarling enthaltenen organischen Körpers, entspricht die Sättigungscapacität der darin enthaltenen Schwefelsäuremenge, oder sie ist um die Hälfte vermindert, oder endlich sie ist grösser. Das erstere findet unter andern bei der Benzoëschwefelsäure, das zweite bei der Aetherschwefelsäure, das dritte endlich bei der Bernstein-schwefelsäure statt.

§ 41.

Schwefelige oder monothionige Säure.

$$\text{SO}^2 = 400,75 \text{ oder } 32,06.$$

1. *Bildung und Reindarstellung.*
2. *Eigenschaften und chemisches Verhalten (Verwandlung in unterschwefelige Säure und in Unterschwefelsäure).*
(Vgl. II. Hauptabschnitt § 72 u. ff.)

Schwefel und Wasserstoff.

§ 42.

Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid.

$$\text{HS} = 213,25 \text{ oder } 17,06.$$

1. *Bildung, Vorkommen und Reindarstellung.*
2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Verhalten zum Wasser.*
3. *Verhalten gegen Metalloxyde.*
(Vgl. II. Hauptabschnitt § 36 u. ff.)

§ 43.

Chlor.

$$\text{Cl} = 443,21 \text{ oder } 35,5.$$

1. *Vorkommen und Reindarstellung.*
2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Verhalten zum Lichte, zur Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln, zu farbigen, riechenden und miasmatischen Stoffen.*
3. *Chemisches Verhalten gegen anderweitige Körper im Allgemeinen: Chlor und Sauerstoff (Chlor und Alkalien), Chlor und Wasserstoff, Chlor und Schwefel, Chlor und Metalle (Nomenclatur und allgemeine Eigenthümlichkeiten der Chlormetalle), Chlor und organische Körper.*

4. Pharmaceutische Zubereitungen: Chlorwasser, dessen Bereitung, Erkennung und Prüfung.

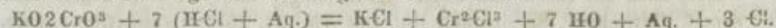
(Vgl. II. Hauptabschnitt § 25 und II)

Zusatz ad 4. Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt zur Bereitung des Chlorwassers nachstehende Vorschrift:

Chlorflüssigkeit (Liquor Chlori). Nimm Chlorwasserstoff-Säure dreizehn Unzen, gemeines Wasser, pulverisirten Braunstein, von jedem vier Unzen. Schütte es in einen gläsernen Kolben. Mit der Oeffnung desselben verbinde man dergestalt ein gebogenes, in eine Flasche reichendes Glasrohr, in welcher zum inneren Gebrauche destillirtes, zum äusseren Brunnenwasser neun Pfund vier Unzen enthalten sind, dass die Oeffnung des Rohres bis auf den Boden der Flasche, welche offen bleibt, unter Wasser taucht.

Der Kolben werde an einem schicklichen Orte oder unter freiem Himmel einer gelinden Wärme ausgesetzt, bis alles Gas langsam ausgetrieben ist. Die hieraus erhaltene Flüssigkeit bewahre man an einem dunklen Orte, in vollgefüllten, kleinen, mit Glasstöpseln versehenen Flaschen auf. — Sie sei klar, von Farbe gelblich-grün, und entfärbe Lackmuspapier sogleich.

Die Erklärung des bei diesem Verfahren stattfindenden Vorgangs findet sich a. a. O. S. 261 mitgetheilt. — Ein anderes in *Sillim. amer. Journ.* unlängst mitgetheiltes Verfahren zur Bereitung des Chlorwassers, welches seiner grossen Zweckmässigkeit wegen empfohlen zu werden verdient, ist folgendes: Man übergiesst 2 Unzen gepulvertes zweifach-chromsaures Kali in einer Retorte oder Medicinglas mit 12 Unzen Chlorwasserstoffsäure von 1,16 und erhitzt einige Secunden gelinde über einer Weingeistlampe bis eine lebhafte Reaction stattfindet. Das Gas entwickelt sich dann fortwährend rasch, ohne dass man die Mischung ferner zu erhitzen braucht. Die obigen Verhältnisse entsprechen, bezüglich der Menge des entwickelten Chlors, sehr nahe den in obiger Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe gegebenen. Die Vorschrift ist aber dieser letzteren darum vorzuziehen, weil das chromsaure Kali stets dieselbe Zusammensetzung besitzt, was mit dem Braunstein nicht der Fall ist, die Menge des durch eine gegebene Menge desselben entwickelten Chlors daher stets dieselbe bleibt, die Chlorentwicklung auch in der ganzen Flüssigkeit gleichmässig vor sich geht, wegen der durch die Löslichkeit des chromsauren Kalis bedingten innigen Berührung der Materialien. Der Rückstand in dem Gefässe ist Chromchlorür. Der Vorgang selbst lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.

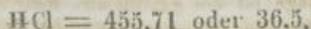


Unter $\text{HCl} + \text{Aq.}$ ist in dieser Formel Chlorwasserstoffsäure von 1,16 zu verstehen, deren $\text{Aeq.} = 1460$ ist. Nun verhalten sich aber $(1460 \times 7 = 10220) : (3\text{Cl} = 1328) = 12 : 1,5$ d. h. 12 Unzen Chlorwasserstoffsäure von 1,16 liefern in der angegebenen Weise mit chromsaurem Kali behandelt $1\frac{1}{2}$ Unzen Chlor, welche nah 12 Pfund Wasser zur Absorption bedürfen.

Chlor und Wasserstoff.

§ 44.

Chlorwasserstoff oder Wasserstoffchlorid.



1. Bildung und Zusammensetzung.

2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Verhalten gegen Licht und Wärme, gegen Wasser.*

3. *Flüssige Chlorwasserstoffsäure: Reindarstellung, Eigenschaften, Erkennung und Prüfung.*

4. *Verhalten gegen Metalle und Metalloxyde.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 43 und ff.)

Zusatz ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat zwei Arten von flüssiger Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, nämlich:

1. *Rohe Chlorwasserstoffsäure (Acidum hydrochloratum crudum):* Eine farblose oder gelbliche, rauchende, ätzende Flüssigkeit, erwärmt vollkommen flüchtig, ausser Salzsäure mehrentheils Schwefelsäure, bisweilen Chlor oder schwefelige Säure und Eisen enthaltend. Das specif. Gewicht sei 1,180 bis 1,190. Sie wird in chemischen Fabriken mittelst Chlornatriums und Schwefelsäure bereitet.

2. *Reine Chlorwasserstoffsäure (Acidum hydrochloratum purum):* Nimm trockenes Chlornatrium dreissig Unzen. Schütte es in einen hinreichend geräumigen gläsernen Kolben und giesse darauf rohe Schwefelsäure fünfzig Unzen, verdünnt mit neun Unzen gemeinem Wasser. In die Mündung des ins Sandbad gestellten Kolbens wird mit Hilfe von Cautschuck ein gekrümmtes gläsernes Rohr eingepasst, welches sich auf den Boden einer mit drei Oeffnungen versehenen, zwanzig Unzen Wasser fassenden Flasche erstreckt. Diese Flasche, die mit einem graden, den Boden beinahe berührenden und am anderen Ende offenen Rohre versehen sein muss, verbinde man durch die dritte Oeffnung mit einer 50 Unzen Wasser fassenden Flasche, so dass die Oeffnung des Rohres in das Wasser, welches sie enthält, ein wenig eintaucht. Die Mittelflasche muss vier Unzen gemeines Wasser, die Vorlage aber dreissig Unzen destillirtes Wasser enthalten.

Nachdem die Fugen wohl verschlossen worden, geschehe die vollständige Austreibung des Gases bei allmählig verstärktem Feuer, indem man die Vorlage gut abkühlt. Die in der Mittelflasche gesammelte Säure stelle man bei Seite, da sie nicht hinreichend rein ist; die in der Vorlage enthaltene werde mit destillirtem Wasser bis zu einem specif. Gewichte von 1,120 verdünnt. — Man bewahre sie in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefässen.

Sie sei klar, völlig farblos, weder mit Schwefelsäure und schwefeliger Säure, noch mit Eisen und Chlor verunreinigt, und von oben angeführtem specif. Gewichte. Sie enthält in 100 Th. 24 Theile wasserfreie Säure.

Wie man sieht, so stimmt diese Vorschrift im Wesentlichen mit der a. a. O. gegebenen überein. Das Verhältniss der Schwefelsäure ist allerdings etwas grösser, weil trockenes Kochsalz vorgeschrieben ist, während an letzterem Orte nur solches gemeint ist, wie es im Handel vorkommt, was stets eine nicht unerhebliche Menge Feuchtigkeit enthält. — Eine sehr zweckmässige Methode, um aus roher concentrirter Salzsäure reine Salzsäure zu gewinnen, ist unlängst von Mohr in einem Nachtrage zu seiner Pharm. univers. mitgetheilt worden und besteht in Folgendem. Eine geräumige tubulirte Retorte wird mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage luftdicht verbunden. In dem Tubus der Vorlage ist ein gekrümmtes Rohr befestigt, dessen äusserer Schenkel in eine Wasser enthaltende Flasche ausmündet. In die Retorte wird durch den Tubus mittelst eines Trichters bis zur Hälfte rohe Salzsäure

und darauf behutsam und allmählig halb so viel rohe concentrirte Schwefelsäure eingegossen. Man erwärmt hierauf die Mischung so lange als noch Gas in die vorgelegte Flasche übergeht. Der Inhalt der Vorlage wird als unrein bei Seite gestellt; die in der Retorte zurückgebliebene verdünnte Schwefelsäure kann aber zu jedem Zwecke benutzt werden, wo ein Gehalt an Salzsäure nicht hinderlich ist, wie z. B. zur Entwicklung von Chlor, zum Desinficiren der Cloaken u. s. w.

Chlor und Schwefel.

§ 45.

Schwefelchlorür.

$$S^2Cl = 844,98 \text{ oder } 67,6.$$

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 582.)

§ 46.

Brom.

$$Br = 999,3 \text{ oder } 80,00.$$

1. *Vorkommen und Gewinnung.*
2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch und Geschmack, Verhalten zum Lichte und zur Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln, zu riechenden und miasmatischen Stoffen.*
3. *Chemisches Verhalten gegen anderweitige Körper: Brom und Sauerstoff (Brom und Alkalien), Brom und Wasserstoff, Brom und Metalle (Nomenclatur und allgemeine Eigenthümlichkeiten der Brommetalle), Brom und organische Körper.*

§ 47.

Jod.

$$I = 1586, \text{ oder } 126,9.$$

1. *Vorkommen und Gewinnung.*
2. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten zur Wärme und den flüssigen Lösungsmitteln.*
3. *Chemisches Verhalten gegen anderweitige Körper im Allgemeinen: Jod und Sauerstoff, Jod und Metalloxyde, Jod und Metalle (Nomenclatur und allgemeine Eigenthümlichkeiten der Jodmetalle), Jod und Wasserstoff, Jod und organische Verbindungen.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 368 u. ff.)

4. *Pharmaceutische wichtige Präparate:*
 - a. *Reines Jod und dessen Prüfung. (II. Hauptabschn. § 370.)*
 - b. *Jodtinctur (a. a. O. § 369.)*
 - c. *Jodstärke (a. a. O. § 357. Anmerk.)*

d. Jodschwefel (a. a. O. § 563.).

e. Jodwasserstoff (a. a. O. § 372 u. ff.).

f. Jodchlorür.

Zusätze ad 4.a. Die Ph. Bor. Ed. VI. erwähnt des Jod's mit folgenden Worten:

Jod oder Jodine (Jodum, Jodina): Kleine, schwarze, glänzende, schwere Schuppen, einen Chlorgeruch verbreitend, erwärmt in Gestalt eines veilchenfarbenen Dampfes völlig flüchtig, in Wasser kaum, in zehn Theilen höchst rectificirtem Weingeist löslich und Stärkemehl blau färbend. Es wird in chemischen Fabriken aus verschiedenen Fucusarten, vornehmlich von Laminaria bereitet. Man bewahre es vorsichtig auf.

ad f. Das Jodchlorür (Chloretum iodicum), JCl, wird gegenwärtig häufig bei der Verfertigung von Lichtbildern angewandt, und kann zu diesem Zwecke folgendermaassen bereitet werden. In eine Flasche von 8 Unzen räumlichem Inhalt wird eine Unze Jod gethan und durch Erwärmen der Flasche im Sandbade zum Schmelzen gebracht. Sobald diess geschehen, wird die Flasche umher geschwenkt, so dass das Jod über die ganze innere Oberfläche sich verbreitet und daselbst erstarrt. Man leitet hierauf Chlorgas hinein, so lange es noch absorbiert wird oder bis alles Jod in eine gelbliche weisse Masse verwandelt ist, fügt dann noch 2 Unzen Jod und 1 Unze Wasser hinzu und verschliesst die Flasche mit einem Glaspfropfen, worauf alles sehr bald zu einer rothbraunen öligen Flüssigkeit zerfliesst, welche das genannte Präparat ist.

§ 48.

Stickstoff.

$$N = 175,06 \text{ oder } 14.$$

1. Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche.

2. Reindarstellung.

3. Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch und Geschmack, Verhalten zum Licht und zur Wärme, zum Wasser, zu den lebenden Körpern.

4. Chemisches Verhalten zu anderen Körpern im Allgemeinen. Stickstoff und Sauerstoff, Stickstoff und halogene Oxygenoide, Stickstoff und Metalloide, Stickstoff und Metalle. (Vgl. II. Hauptabschnitt § 176 u. ff.)

Stickstoff und Wasserstoff.

§ 49.

Ammonium und Ammoniak.

$$NH^4 = 224,98 \text{ oder } 18. \quad NH^3 = 212,50 \text{ oder } 17.$$

1. Bildung und Zusammensetzung.

2. Reindarstellung des Ammoniaks und dessen allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Verhalten gegen Licht und Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln. Verwandlung in Ammonium.

4. *Chemisches Verhalten gegen andere Körper im Allgemeinen: Ammoniak und Metalle, Ammoniak und Metall-oxyde, Ammoniak und halogene Oxygenoide, Ammoniak und Wasserstoffsäuren, Ammoniak und Sauerstoffsäuren bei Ab- und Anwesenheit von Wasser.*

5. *Ammoniumsalze und deren allgemeine Eigen-thümlichkeiten.*

6. *Gepaarte Ammoniakverbindungen.*

7. *Pharmaceutisch-wichtige Ammoniak- und Am-moniumverbindungen.*

a. *Chlorammonium.*

b. *Wässerige und geistige Aetzammoniakflüssigkeit.*

c. *Kohlensaures Ammoniumoxyd.*

d. *Essigsaures Ammoniumoxyd.*

e. *Bernsteinsaures Ammoniumoxyd.*

f. *Ammoniumsulfhydrat.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt §§ 113—130.)

Zusätze ad 4. Manche Verbindungen des Ammoniumoxyds mit Sauerstoffsäuren bieten in der Hitze ein eigenthümliches Verhalten dar. Es findet eine innere Verbrennung statt, d. h. eine Wasserbildung auf Kosten des Ammoniaks, welches den Wasserstoff, und der Säure, welche den Sauerstoff dazu hergiebt, Z. B.

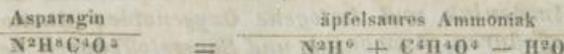
Salpetersaures Ammoniumoxyd	Wasser	Stickoxydul
$N^2H^6O + N^2O^5$	liefert $4H^2O$	und $2NO$
Ameisensaures Ammoniumoxyd	Wasser	Blausäure
$N^2H^6O + C^2H^2O^3$	liefert $4H^2O$	und $C^2N^2H^2$ oder H^2Cy^2
Oxalsaures Ammoniumoxyd	Wasser	Oxamid
$N^2H^6O + C^2O^3$	liefert $2H^2O$	und $N^2H^4C^2O^2$
2fachoxalsaures Ammoniumoxyd	Wasser	Oxaminsäure
$N^2H^6O + 2C^2O^3$	liefert $2H^2O$	und $N^2H^4C^2O^2 + C^2O^3$
Bernsteinsaures Ammoniumoxyd	Wasser	Succinamid
$N^2H^6O + C^4H^4O^3$	liefert $2H^2O$	und $N^2H^4C^4H^4O^2$
2fachbernsteinsaures Ammoniumoxyd	Wasser	Bisuccinamid
$N^2H^6O + 2C^4H^4O^3$	liefert $3H^2O$	und $(N^2H^4, C^4H^4O^2)C^4H^4O^2$

Dieselben oder ähnliche Verbindungen erzeugen sich, ausser durch Wärme, noch durch Einwirkung von Aetzammoniak auf gewisse neutrale zusammengesetzte Aetherarten, indem aus dem Ammoniak und aus der Säure des Aethers Wasserelemente austreten, welche, an die Basis des Aethers übergehend, diese in den entsprechenden Alkohol verwandeln. Z. B.

Oxalsaures Aethyloxyd	Ammoniak	Oxamid	Weingeist
$C^4H^{10}O C^2O^3$	+ N^2H^6	geben $N^2H^4C^2O^2$	und $C^4H^{12}O^2$
Oxalsaures Aethyloxyd	Ammoniak	Aetheroxamid od. Oxamethan	Weingeist
$2(C^4H^{10}O C^2O^3)$	+ N^2H^6	geben $(N^2H^4C^2O^2 + C^4H^{10}O C^2O^3) + C^4H^{12}O^2$	

Der in diesen Verbindungen enthaltene Stickstoff-Wasserstoff, welcher in der Zusammensetzung vom Ammoniak um 1 Aeq. Wasserstoff, welches er weniger enthält, differirt, ist Amid, N^2H^4 , genannt worden (vgl. II. Hauptabschnitt S. 156. Anm.). Mancher der aus Pflanzen gewonnenen stickstoffhaltigen Körper dürfte den Amidverbindungen beizuzählen sein, wie z. B. des Asparagin, dessen

Zusammensetzung der eines Malamids, d. h. äpfelsaurem Ammoniak, woraus 1 Aeq. Wasser ausgetreten ist, entspricht, nämlich



Die Asparaginsäure würde der Oxaminsäure entsprechen.

ad 5. Nicht minder merkwürdig als die im Vorhergehenden besprochenen gepaarten Amidverbindungen sind die gepaarten Ammoniakverbindungen d. h. die Verbindungen, in denen Stickstoff-Wasserstoff in Form von Ammoniak in Verbindung mit einem organischen Körper enthalten ist, und welche gegen Sauerstoffsäuren dem Ammoniak ähnlich sich verhalten. Es gehören z. B. dahin der Harnstoff (vgl. § 67. 12) und die sogenannten Alkalöide (vgl. § 67).

ad 6. a. Die Ph. Bor. ed. VI. hat zwei Arten von diesen Präparaten aufgenommen und äussert sich darüber wie folgt:

1. Rohes Salmiak (Ammoniacum hydrochloratum crudum). Ein Salz in oberwärts erhabenen, unterwärts vertieften, bisweilen kegelförmigen, weissen Kuchen, von scharfem Geschmack, in drei Theilen kaltem, in gleichen Theilen heissem Wasser löslich, im Feuer flüchtig. Es besteht aus Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure.

Es wird in chemischen Fabriken aus den Bestandtheilen, die auf verschiedene Weise verbunden sind, bereitet. Nur das sublimirte darf angewendet werden. Es sei von Schwefelsäure und metallischen Verunreinigungen völlig frei.

2. Gereinigter Salmiak (Ammoniacum hydrochloratum depuratum). Rohes chlorwasserstoffsäures Ammoniak werde in anderthalb Theilen heissem Wasser aufgelöst. Das Aufgelöste werde sogleich filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Die rückständige Flüssigkeit dampfe man in einem Porcellengefäss über mässigem Feuer ein, so lange noch weisse Krystalle gebildet werden. Die gut getrockneten Krystalle werden aufbewahrt. — Es sei schneeweiss, von metallischen Verunreinigungen völlig frei.

Nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser von den bezeichneten Temperaturen die darunter bemerkten Mengen Chlorammonium auf:

Temperatur	0°	+ 10°	+ 20°	+ 30°	+ 40°	+ 50°	+ 60°	+ 70°
Chlorammonium	31,91	35,00	38,43	42,12	46,22	50,13	54,04	58,60
Temperatur	+ 80°	+ 90°	+ 100°					
Chlorammonium	64,26	71,22	80,27.					

ad 6. b. Die Ph. Bor. ed. VI. giebt zur Darstellung der wässrigen und geistigen Aetzammoniakflüssigkeit folgende Vorschriften:

1. Aetzammoniakflüssigkeit (Liquor Ammoniaci caustici). Nimm Kalk drei Pfund, füge allmählig hinzu gemeines Wasser zehn Pfund, so dass es eine etwas flüssige, Milch ähnliche Masse werde, welche, erkaltet, man in einen Kolben bringe, und hinzusetze pulverisirtes chlorwasserstoffsäures Ammoniak drei Pfund. In die Mündung des ins Sandbad gestellten Kolbens werde durch Cautschuck ein gebogenes Glasrohr eingepasst, welches bis auf den Boden einer mit drei Oeffnungen versehenen und zwanzig Unzen Wasser fassenden Mittelflasche reicht. Diese Flasche ist mit einem aufrechtstehenden, den Boden beinahe berührenden und an dem anderen Ende offenen Rohre versehen, und durch ein drittes, aber gebogenes Rohr ist die Flasche auf die Weise mit einer acht Pfund Wasser

fassenden Vorlage verbunden, dass das Rohr den Boden der Vorlage fast berührt. Die Mittelflasche enthält vier Unzen gemeines Wasser, die Vorlage aber destillirtes Wasser 6 bis 7 Pfund.

Nachdem die Fugen wohlverschlossen sind, geschehe die Gasentwicklung bei gelindem Feuer, indem man die Vorlage gut abkühlt. Die in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit werde mit einer solchen Menge destillirtem Wasser gemischt, dass das specif. Gewicht 0,960 sei. Man bewahre sie in mit Glasstöpseln verschlossenen Flaschen auf. Sie sei klar, farblos, nicht brenzlich von Geruch, völlig flüchtig, von Kohlensäure, so viel geschehen kann, frei und von oben angeführtem specif. Gewichte. Sie enthält in 100 Theilen 10 Theile wasserfreies Ammoniak.

ad c. d. und e. Bezüglich des kohlensauren, essigsuren und bernsteinsuren Ammoniumoxyds ist in der Ph. Bor. ed. VI. Nachstehendes mitgetheilt.

Kohlensaures Ammoniak (*Ammoniacum carbonicum*). Ein Salz in weissen, auf der Oberfläche bald staubigen, an der Luft endlich gänzlich zerfallenden Massen, Schlund und Nase beim Einathmen sehr reizend, von laugenhaft scharfem Geschmacke, im Feuer sich völlig verflüchtigend, in zwei Theilen Wasser löslich. Es besteht aus Ammoniak (Wasser) und Kohlensäure, Es sei frei von Metallen und von fremdartigen Salzen. Es wird in chemischen Fabriken bereitet und in aufs Beste verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Brenzöliges kohlensaures Ammoniak (*Ammoniacum carbonicum pyrooleosum*). Nimm zerriebenes kohlensaures Ammoniak acht Unzen; tröpfelte allmählig hinzu: aetherisches thierisches Oel zwei Drächemen. Mische es genau durch Reiben. Es sei hernach ein gelbes Pulver, welches man in einem gut verschlossenen Glase aufbewahren muss.

Kohlensaure Ammoniakflüssigkeit (*Liquor Ammoniaci carbonici*). Nimm kohlensaures Ammoniak eine Unze. Löse es in destillirtem Wasser fünf Unzen und filtrire. Man bewahre sie in einem mit Glasstöpsel wohl verschlossenen Gefässe auf. Sie sei klar, farblos, völlig flüchtig, das specif. Gewicht 1,070 bis 1,075.

Brenzölige kohlensaure Ammoniakflüssigkeit (*Liquor Ammoniaci carbonici pyrooleosi*). Nimm brenzöliges kohlensaures Ammoniak eine Unze, Löse es auf in destillirtem Wasser fünf Unzen. Sie werde einige Tage hingestellt, filtrirt und in mit Glasstöpseln gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Sie sei klar, bräunlich, gänzlich flüchtig. Das specif. Gewicht betrage 1,065 bis 1,070.

Essigsure Ammoniakflüssigkeit (*Liquor Ammoniaci acetic*). Nimm Ammoniakflüssigkeit zehn Unzen. Füge hinzu concentrirten Essig dreizehn Unzen oder soviel zur Neutralisation desselben erforderlich ist. Dann mische hinzu destillirtes Wasser sieben Unzen oder so viel, dass das specif. Gewicht 1,034 bis 1,035 betrage. Bewahre sie in gut verschlossenen Gefässen auf. Sie sei klar, farblos, gänzlich flüchtig, und, soweit es erhalten werden kann, neutral. Sie enthält in 100 Th. 15 Th. essigsures Ammoniak.

Bernsteinsure Ammoniakflüssigkeit (*Liquor Ammoniaci succinici*). Nimm pulverisirte Bernsteinsäure eine Unze. Durch Reiben mische hinzu rectificirtes Bernsteinöl einen Scrupel. Löse es in destillirtem Wasser acht Unzen, und füge hinzu brenzöliges kohlen-

saures Ammoniak eine Unze oder soviel als zur Neutralisation erfordert wird. Es werde 24 Stunden hingestellt, dann filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit bewahre in gut verstopften Gefässen auf. — Sie sei klar, bräunlich und völlig flüchtig. Das specif. Gewicht betrage 1,050 bis 1,055.

Stickstoff und Sauerstoff.

§ 50.

Salpetersäure.

$\text{NO}^5 = 675,06$ oder 54,

1. *Bildung, Zusammensetzung und Vorkommen in der Natur.*

2. *Vorkommen im Handel und Bereitung: Rohe concentrirte Salpetersäure; officinelle reine Salpetersäure; rothe rauchende Salpetersäure.*

3. *Erkennung und Prüfung.*

4. *Chemisches Verhalten der Salpetersäure: Verhalten gegen Basen und Salze, gegen Metalle (salpetrige Säure, Stickoxyd, Stickoxydul), gegen organische Körper (gepaarte Salpetersäuren).*

5. *Salpetersäure Salze. Deren Zusammensetzung, Verhalten zum Wasser, in der Hitze für sich allein und mit brennlichen Stoffen (Schießpulver), besonderes Verhalten des salpetersauren Ammoniumoxyds. Erkennung,*

(Vgl. II, Hauptabschnitt § 48 und ff.)

Zusatz ad 2. Die Ph. Bor. ed. VI. hat drei verschiedene Salpetersäuren aufgenommen und drückt sich darüber folgendermassen aus:

1. *Reine Salpetersäure (Acidum nitricum).* Nimm reines und pulverisirtes salpetersaures Kali acht Pfund. Nachdem dasselbe in eine gläserne Retorte gebracht worden, giesse darauf rohe Schwefelsäure acht Pfund, so dass die Retorte bis zur Hälfte gefüllt sei. Die Destillation geschehe bei Anfangs gelindem, gegen das Ende allmählig verstärktem Feuer, bis der Rückstand ruhig fließt.

In die erhaltene Säure tröpfele salpetersaure Silberauflösung so lange sie davon trübe wird. Die hell abgegossene und durch Destilliren aus einer Retorte fast bis zur Trockniss rectificirte Flüssigkeit verdünne mit destillirtem Wasser, bis ihr specif. Gewicht 1,200 beträgt. Man bewahre sie dann in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen auf.

Sie sei klar, gänzlich farblos, von Salzsäure und Schwefelsäure frei. Sie enthält 27 bis 28 Theile wasserfreie Säure in 100 Theilen.

(Diese Vorschrift kommt, wie man sieht, was die relativen Verhältnisse der Materialien anlangt, mit der a. a. O. § 849 angegebene überein, nur dass keine fractionirte, sondern eine ununterbrochene Destillation, Fällung des jedenfalls chlorhaltigen Destillats mit Silberoxydlösung und Rectification vorgeschrieben ist. Das erstere ist aber jedenfalls kürzer und führt zu gleichem Ziele, d. h. zur Gewinnung einer salz- und schwefelsäurefreien Salpetersäure. Die Anwendung von gepulvertem Salpeter ist aber aus mehreren

Gründen nicht rathsam und im Uebrigen ganz ohne Vortheil, es sei denn, dass man Gelegenheit hätte, sich des im Handel vorkommenden Salpeterkry stallmehls, welches fast chemisch rein ist, zu bedienen. — Die Möglichkeit, aus der im Handel vorkommenden rohen concentrirten Salpetersäure durch eine fractionirte Destillation eine reine Salpetersäure zu gewinnen, ist von mehreren Seiten bezweifelt worden; es wird aber stets gelingen, wenn man nur eine hinreichend starke (1,36 bis 1,40) rohe Säure anwendet.

2. Rohe Salpetersäure (*Acidum nitricum crudum*). Eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit, ätzend, erwärmt völlig flüchtig, ein wenig rauchend, ausser Salpetersäure bisweilen salpetrige Salpetersäure und Salzsäure, seltener Schwefelsäure enthaltend. — Spec. Gew. = 1,250 bis 1,260.

Sie wird in chemischen Fabriken aus salpetersaurem Kali oder Natron mittelst Schwefelsäure bereitet.

3. Rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*). Nimm gereinigtes pulverisirtes salpetersaures Kali vier Pfund. Nachdem sie in eine Retorte gethan worden, giesse man darauf rohe Schwefelsäure zwei Pfund, so dass die Retorte bis zur Hälfte angefüllt sei.

Mit der Retorte verbinde eine Vorlage, und zwischen den Retortenhals und die Vorlage schiebe ein Glasrohr von zwei Linien Durchmesser, durch welches das entwickelte Gas entweichen kann. Nachdem die Fugen mit einem aus Leinmehl und Wasser bereiteten Lutum verschlossen worden sind, geschehe die Destillation bei gut abzukühlender Vorlage, bei anfangs schwächerem, gegen das Ende sehr verstärktem Feuer, so lange noch Säure überdestillirt. — Sie werde in mit gläsernen Stöpseln versehenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt. — Sie sei von pomeranzengelber Farbe, an der Luft einen rothen, erstickenden Rauch verbreitend, höchst ätzend, spec. Gew. 1,520 bis 1,525, von Chlor durchaus frei.

(Auch diese Vorschrift stimmt im Wesentlichen mit der im II. Hauptabschn. § 49. c. angegebenen überein. Die Anwendung von gepulvertem Salpeter ist übrigens auch hier überflüssig, ebenso ist zum Eingiessen der Schwefelsäure durchaus ein langes Glasrohr nothwendig, welches man vor dem Herausziehen am besten mit höchst concentrirter Salpetersäure nachspült, um eine Verunreinigung des Retortenhalses durch Schwefelsäure zu vermeiden, welche die Anwendung der rauchenden Salpetersäure zu gewissen analytischen Zwecken unzulässig macht. Durch das Anbringen eines Glasrohres zwischen den Fugen der Vorlage und Retorte wird das luftdichte Lutiren sehr erschwert, ja fast unmöglich gemacht, daher auch die Anwendung einer tubulirten Vorlage weit vorzuziehen ist, und es wird ausserdem dadurch leicht möglich, das Gas, welches sehr reich an salpeteriger Säure ist, in eine Woulf'sche Flasche entweder unter Wasser oder selbst unter Salpetersäure zu leiten. Enthält die Woulf'sche Flasche eine alkalische Lauge, so ist das aus der offen gelassenen Oeffnung der Flasche entweichende Gas Sauerstoffgas. Nur muss man sich hüten, dass gegen Ende der Destillation ein Zurücksteigen der in der Woulf'schen Flasche enthaltenen Flüssigkeit in die Vorlage stattfinde, was bei einiger Aufmerksamkeit übrigens sehr leicht vermieden werden kann, besonders wenn man in dem Stöpsel der Vorlage noch eine zweite kleine Oeffnung anbringt, durch welche ein enges an beiden Enden offenes Glasrohr durchgesteckt wird, dessen äussere Oeffnung leicht durch ein wenig Wachs sich verschliessen und nöthigenfalls sich leicht wieder öffnen lässt.)

Ad 4. Einwirkung der Salpetersäure auf organische Verbindungen. Manche Verbindungen, wie Paraffin, Bernsteinsäure, Buttersäure, Baldriansäure, verhalten sich indifferent gegen die Salpetersäure. Andere, wie der gewöhnliche Campher, der Alantcampher, lösen sich in der concentrirten Säure auf und werden durch Vermischen mit Wasser wieder unverändert niedergeschlagen. Noch andere verbinden sich damit unverändert (Leimstüss, Lencin), oder unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen (Benzoëssäure) zu gepaarten Salpetersäuren. Auf mehrere wirkt sie im verdünnten Zustande unter Entwicklung von salpetriger Säure oxydirend, ohne das Radical zu zersetzen. So geben Kakodyl, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, Kakodyloxyd, Bittermandelöl, Benzoëssäure, Aldehyd, Essigsäure, Stearinsäure, Margarinsäure, Indigblau, Isatin. In den meisten Fällen aber findet Zersetzung statt, wenn die Salpetersäure in mehr oder weniger concentrirtem Zustande auf die organischen Verbindungen einwirkt. Die Producte, welche gebildet werden, sind verschieden, nicht allein nach der Concentration der Säure, sondern besonders nach der Zusammensetzung der organischen Substanzen. Es lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

1. Die Salpetersäure oxydirt das organische Radical, indem sie den Wasserstoff theilweis oder ganz in Wasser verwandelt; im letztern Falle bildet sich stets Kleesäure, welche durch weitere Oxydation in Kohlensäure übergeht.

2. Es findet eine gleichzeitige Oxydation des Kohlenstoffes und Wasserstoffes statt; es entstehen, neben Kohlensäure und Wasser, neue Radicale und Oxyde derselben.

So giebt Terpentinöl, Terpentinssäure, Anisöl, Anissäure, Zimmtöl bei längerer Behandlung Benzoëssäure; Margarinsäure giebt Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, endlich Korksäure und Bernsteinsäure. Stärke und Zucker geben Zuckersäure; Gummi, Milch- und Schleimzucker geben Schleimsäure.

3. Die Salpetersäure theilt sich in O und NO^2 . Der Sauerstoff oxydirt ein Aeq. Wasserstoff, und NO^2 tritt an dessen Stelle. So geben Benzin = $\text{C}^{12}\text{H}^{12}$ und Salpetersäure 1 Aeq. Wasser und Nitrobenzid = $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^2$; Naphthalin = $\text{C}^{20}\text{H}^{16}$ giebt Nitronaphthalid = $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{N}^2\text{O}^2$. Diese Körper sind neutral und werden Nitroverbindungen genannt. In gewissen Fällen verbindet sich eine solche Nitroverbindung im statu nascenti als Paarling mit einem oder mehreren Aeq. unveränderter Salpetersäure zu einer gepaarten Salpetersäure, z. B. die Pikrinsalpetersäure. Sowohl die Nitroverbindungen, als auch die gepaarten Salpetersäuren, und die durch die Letzteren gebildeten Salze haben die Fähigkeit, bei schnellem Erhitzen lebhaft zu verpuffen.

§ 51.

Phosphor.

$\text{P} = 392,286$ oder $31,436$.

1. *Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche.*

2. *Reindarstellung und Prüfung.*

3. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe (Allotropie), Geruch, Verhalten zum Lichte und zur Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln.*

4. *Chemisches Verhalten gegen andere Körper: Phosphor und Sauerstoff, Phosphor und Alkalien (Phosphorwasserstoff, phosphorige Säure), Phosphor und halogene Oxygenoide, Phosphor und Metalle.*

5. *Pharmaceutische Zubereitungen.*

a. *Reiner Phosphor.*

b. *Phosphoröl.*

c. *Phosphoräther.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 368 u. ff.)

Zusätze ad 5. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat nachstehende Phosphorpräparate aufgenommen.

1. *Phosphor (Phosphorus):* Eine in Stängelchen geformte, compacte, zähe Substanz, frisch bereitet weiss, fast durchsichtig, später auf der Oberfläche undurchsichtig, im Dunkeln leuchtend, der Luft ausgesetzt einen nach Knoblauch riechenden Rauch verbreitend, bei + 35 bis 37° C. schmelzend und bei + 72 bis 75° C. an der Luft sich entzündend.

Er wird in chemischen Fabriken bereitet und muss vorsichtig und mit Sorgfalt unter Wasser aufbewahrt werden.

2. *Phosphorhaltiges Oel (Oleum phosphoratum):* Nimm gut getrockneten und zerschnittenen Phosphor sechs Grane. Schütte ihn in eine Flasche, welche eine Unze Mandelöl enthält und die man verschlossen in heisses Wasser taucht, damit der Phosphor zerfliesse. Darauf wird das Gefäss geschüttelt, bis der Phosphor gelöst ist, und nach dem Erkalten das Oel von dem etwa wieder ausgeschiedenen Phosphor sorgfältig abgossen. — Es sei klar, von ausgeschiedenem Phosphor frei.

Phosphor und Sauerstoff.

§ 52.

Phosphorsäure.

$PO_3 = 892,286$ oder $71,430$.

1. *Bildung, Zusammensetzung und Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche.*

2. *Bereitung:*

a. *durch Zerfliessen des Phosphors;*

b. *durch Verbrennung;*

c. *durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure;*

d. *durch Ausscheidung aus Knochenerde.*

3. *Unterscheidende Eigenthümlichkeiten dieser verschiedenen Producte und deren Ursache.*

4. *Erkennung der Phosphorsäure im Allgemeinen und deren Prüfung auf Reinheit.*

5. *Chemisches Verhalten der Phosphorsäure: Verhalten gegen Metalle; gegen Basen und Salze; gegen organische Substanzen (gepaarte Phosphorsäuren); wasserbildende Wirksamkeit der wasserleeren Phosphorsäure.*

6. Phosphorsaure Salze, deren allgemeines Verhalten und Erkennung.

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 57 u. ff.)

Zusatz ad 2. c. Die Ph. Bor. ed. VI. hat nur die mittelst Salpetersäure gewonnene Phosphorsäure aufgenommen und schreibt zu deren Bereitung nachstehendes Verfahren vor.

Phosphorsäure (Acidum phosphoricum). Nimm Salpetersäure vier und zwanzig Unzen, Phosphor zwei Unzen. Diese werden in eine hinreichend geräumige, lose mit einer Vorlage verbundene gläserne Tubulatrete gebracht, und im Sandbade gelinde bei 60° erwärmt, bis der Phosphor vollständig gelöst ist, indem man, was überdestillirt, bisweilen in die Retorte zurückgiesst.

Darauf wird die Flüssigkeit in eine Porzellanschale gegossen, und bis auf 6 bis 7 Unzen abgeraucht, oder bis salpetersaure Dämpfe weder durch den Geruch noch durch ein mit Aetzammoniakflüssigkeit befeuchtetes Glasstäbchen wahrgenommen werden können. Dann werden vier und zwanzig Unzen Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, damit der vielleicht beigemischte Arsenik getrennt werde. Die Flüssigkeit wird darauf einige Tage an einen warmen Ort gestellt, filtrirt und im Sandbade abgedampft, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist. Sie werde dann mit destillirtem Wasser verdünnt, bis das specif. Gew. 1,130 beträgt, und filtrirt.

Sie sei farblos, von Arsenik, Salpetersäure und Schwefelsäure gänzlich frei. Sie enthält 16 Theile wasserfreie Säure in 100 Theilen.

Ad 3. Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, welche auf 1 Aeq. 3 Aeq. Basis, Wasser oder Metalloxyd, aufnimmt. Die bis 150° erhitzte gewässerte Phosphorsäure ist PO^3HO ; bei stärkerem Erhitzen zeigt sie dasselbe Verhalten, wie die krystallisirte Weinsteinsäure (§ 66 a.), es geht Wasser fort und ein Theil der Säure geht in den wasserleeren, indifferenten, Zustand über und bleibt als solche mit der unzersetzt gebliebenen hydratischen Phosphorsäure gepaart. Die bis + 213° erhitzte und dabei, so lange als noch Gewichtsverlust stattfindet, erhaltene Phosphorsäure ist $2 (\text{PO}^3\text{HO}) + \text{PO}^3$ oder $\frac{2}{3} (\text{PO}^3\text{HO}) + \frac{1}{3} \text{PO}^3$, nimmt in ihren Salzen nur 2 Aeq. Basis auf. Durch Erhitzen bis zum Rothglühen wird sie weiter in $(\text{PO}^3\text{HO}) + 2 \text{PO}^3$ oder $\frac{1}{3} (\text{PO}^3\text{HO}) + \frac{2}{3} \text{PO}^3$ verwandelt und nimmt nun in ihren Salzen nur noch 1 Aeq. Basis auf. Die durch feurige Oxydation gewonnene Phosphorsäure ist indifferente Phosphorsäure, welche an und für sich, wie die wasserleere Weinsteinsäure, in Wasser unlöslich zu sein scheint, sich aber damit in Berührung zunächst in mit wasserleerer Säure gepaarte hydratische Phosphorsäure umändert und nun als solche sich löst. Bei dauernder Berührung geht sie allmählig, schneller beim Erhitzen, in ungepaarte hydratische Säure über.

Ad 5. c. Viele Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende organische Körper werden, wenn man sie mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, auf die Weise zersetzt, dass Wasserstoff und Sauerstoff aus ihnen in Form von Wasser aus- und an die Phosphorsäure tritt, während das Uebrige von den Grundstoffen verbunden bleibt und einen neuen Körper bildet. Die grosse Beständigkeit der Phosphorsäure, d. h. das grosse Beharrungsvermögen ihrer Bestandtheile in dem Verbindungszustande von Phosphorsäure, macht sie zur Ausführung solcher Zersetzungsprocesse weit geeigneter als die so leicht zersetzbare Schwefelsäure.

So giebt Campher ($C^{10}H^{16}O$) das Camphron oder Camphogen ($C^{10}H^{14}$), Aethyl ($C^{16}H^{24}O$) giebt Ceten ($C^{10}H^{22}$) u. s. w.

§ 53.

Kohlenstoff.

$C = 75$ oder 6 .

1. *Definition und Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche.*

3. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, (Allotropie), Dichtigkeit, Verhalten zu den Lösungsmitteln, Brennbarkeit.*

3. *Besondere Eigenthümlichkeiten des organischen Kohlenstoffes. (Vgl. S. 96.)*

4. *Chemisches Verhalten zu anderen Körpern im Allgemeinen. Kohlenstoff und Sauerstoff (Polymerie des Kohlenstoffes); Kohlenstoff und Schwefel; Kohlenstoff und Chlor, und Brom, und Jod; Kohlenstoff und Wasserstoff, und Stickstoff (organische Radicale); Kohlenstoff und Metalle.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 227 u. ff.)

7. *Pharmaceutisch angewandte Kohlenstoffarten.*

a. *Graphit a. a. O. § 317.*

b. *Pflanzkohle (a. a. O. § 228. 1.)*

c. *Thierkohle (a. a. O. § 228. 2 u. 3.)*

d. *Russ (a. a. O. § 63. d.)*

Zusatz ad 5. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat allein die gereinigte vegetabilische Kohle aufgenommen und bemerkt darüber folgendes:

Carbo praeparatus. Gröblich gepulverte und mit einer hinreichenden Menge Wassers ausgekochte vegetabilische Kohlen glühe man in einem wohlverschlossenen Schmelztiegel, dessen Deckel mit einem kleinen Loch versehen ist, bis Rauch herauszukommen aufgehört. Die zurückbleibende Kohle verwandelt man in ein sehr feines Pulver, welches man in einem sehr gut, verschlossenen Gefasse aufbewahrt. — Es sei von sehr schwarzer Farbe ein wenig glänzend.

A. Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen.

§ 54.

a. *Kohlensäure.*

$CO^2 = 275$ oder 22 .

1. *Bildung (beim Verbrennen, beim Athmen, beim Verwesen, bei der Gährung) und Zusammensetzung.*

2. *Vorkommen in der Natur (in der Luft, im Wasser, in Gesteinen) und Reindarstellung.*

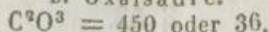
3. *Allgemeine Eigenschaften: Aggregatzustand, Dichtigkeit, Farbe, Geruch, Geschmack, Verhalten gegen Licht und Wärme, zu den flüssigen Lösungsmitteln, zu glühender Kohle (Kohlenoxyd).*

4. *Kohlensaure Salze: Zusammensetzung, allgemeine und besondere Eigenthümlichkeiten und Erkennung.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 18 u. ff.)

§ 55.

b. Oxalsäure.

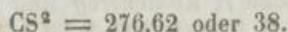
1. *Bildung und Vorkommen im Pflanz- und Thierkörper.*2. *Reindarstellung, allgemeine und besondere Eigenthümlichkeiten.*3. *Oxalsäure Salze: Zusammensetzung, allgemeine und besondere Eigenthümlichkeiten (besonderes Verhalten des oxalsauren Ammoniumoxyds, Oxamid und Oxaminsäure).*

(Vgl. II. Hauptabschn. § 53 u. ff. Anm.)

B. Kohlenstoff-Schwefelverbindungen.

§ 56.

Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstoffsulfid.

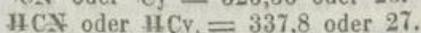
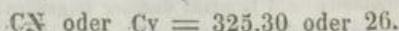


(Vgl. II. Hauptabschnitt § 231.)

C. Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen.

§ 57.

Cyan und Cyanwasserstoff.

1. *Bildung, Isolirung und Zusammensetzung des Cyans.*

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 272)

2. *Allgemeine und chemische Eigenthümlichkeiten des Cyans (a. a. O. §. 273).*3. *Nomenclatur und Eigenthümlichkeiten der Cyanmetalle (a. a. O.).*4. *Darstellung des Cyanwasserstoffs und dessen allgemeine Eigenthümlichkeiten (a. a. O. §. 28 u. ff.).*5. *Pharmacutisch-wichtige cyanwasserstoffhaltige Präparate, deren Bereitung, Erkennung und Prüfung.*a. *Medicinische Blausäure (a. a. O. §. 31 u. ff.).*b. *Blausäurehaltige destillirte Wässer. Amygdalin, Bittermandelöl, Mandelsäure etc.*

(Vgl. a. a. O. § 138–142.)

6. *Beziehungen des Harnstoffs zum Ammonium und zum Cyan.**Harnstoff, Cyanursäure, Cyansäure, Cyamelid, Cyanurenoxid, Urensäure. Asparagin.*

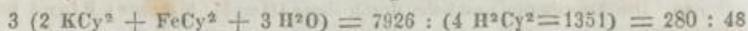
(Vgl. a. a. O. § 274.)

Zusätze ad 5. n. Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt zur Bereitung der medicinischen Cyanwasserstoffsäure folgende Vorschrift.

Acidum hydrocyanatum. Nimm gelbes Ferro-Cyankalium, in kleinen Stücken zerbrochen, eine halbe Unze und zwei Scrupel, destillirtes Wasser zwei Unzen, höchstrectificirten Weingeist vier und eine halbe Unze, rectificirte Schwefelsäure eine halbe Unze und zwei Scrupel.

Diese Ingredienzen werden, nach einander wie oben angeführt, in eine zwölf Unzen Wasser fassende gläserne Flasche gethan. In die Oeffnung passe man mit Hilfe von Cautschuck ein Glasrohr, zwei bis drei Linien weit, zwei Fuss lang und unter einem Winkel von 45° gebogen, ein, dessen anderes Ende in eine 8 Unzen Wasser fassende Vorlage geleitet wird. Darauf werde die Flasche in ein mit Wasser gefülltes Gefäss über einer angezündeten Spirituslampe gestellt und die Destillation bei gut abzukühlender Vorlage in kochendem Wasser ausgeführt, so lange noch ein Tropfen übergeht. Fünf Unzen müssen übergehen; wenn etwas an dem Gewichte fehlt, wird dasselbe durch Zusatz von destillirtem Wasser hergestellt. — Man bewahre sie in gut verschlossenen halben Unzgläsern sehr vorsichtig auf. Sie sei klar, farblos und von eigenthümlichem Geruche. Hundert Grane davon müssen 9—10 Gr. gut getrocknetes Cyansilber geben, welche Granen wasserfreier Blausäure entsprechen.

(Der Vorgang bei diesem Processo ist im zweiten Hauptabschnitte § 29 genau beschrieben. *) Setzen wir nun, mit Zugrundlegung der neuesten Aequivalentenbestimmungen, das Aeq. des Kaliumeisencyanürs = 2642 und das des Cyanwasserstoffs = 337,80, so ergiebt die nachstehende Gleichung als die absolute Menge Cyanwasserstoff, welche durch eine halbe Unze und zwei Scrupel oder 280 Gr. Blutlaugensalz geliefert werden kann, 48 Grane, welche in fünf Unzen vertheilt genau zwei Proc. ausmachen.



Es ist somit bei obiger Vorschrift vorausgesetzt, dass nicht der mindeste Verlust stattfindet; bei wiederholter genauer Befolgung derselben, wobei zur Abkühlung allerdings nur kaltes Wasser angewendet wurde, ist es mir indess niemals gelungen, solchen Verlust an Cyanwasserstoffgas zu vermeiden und ein Präparat zu erzielen, welches den geforderten Gehalt an Cyanwasserstoffsäure enthalten hätte, und es ist dies gewiss auch nur bei Anwendung einer Abkühlung der Vorlage bis unter dem Frostpuncte zu bewerkstelligen. Bestimmt und sicher gelangt man dagegen zu diesem Ziele, wenn der Weingeist, anstatt ihn mit überzudestilliren, in die Vorlage gegeben und das äussere Ende des Rohres $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie tief hinein gesenkt wird. Am besten wendet man als Vorlage eine weite schwere Flasche an, welche man in einer Schale mit kaltem Wasser umgiebt. Die Operation ist hier binnen höchstens $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden vollendet, und es ist bei einiger Auf-

*) *Thaulow* hat allerdings angegeben, dass $\frac{1}{4}$ vom Cyankalium des Kalium-Eisencyanürs durch die Schwefelsäure zerlegt werden, was eine grössere Ausbeute an Cyanwasserstoff ergeben würde. Diess ist jedoch jedenfalls nicht richtig, wie auch schon in Widerspruch mit *Gay-Lussac* und *Wackenroder*. Die Ausbeute, welche ich von 280 Gr. Blutlaugensalz erhielt, war stets unter 48 Gr., und zwar bedeutend darunter, wenn nur Wasser als Abkühlungsmittel angewandt wurde.

merksamkeit nichts leichter, als einem etwaigen Zurücksteigen zu begegnen. Aber auch unter solchen Umständen ist es durchaus rathsam, die quantitative Erforschung des Gehalts der Flüssigkeit an Cyanwasserstoffsäure vor der weiteren Verdünnung auszuführen, um jedenfalls sicher zu sein, kein zu schwaches Präparat zu erhalten. Solche quantitative Prüfung lässt sich aber mit Hilfe einer genau titrirten Auflösung von geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd sehr schnell ausführen.

Man verfährt hierbei entweder nach der a. a. O. § 32 beschriebenen Weise, oder noch kürzer folgendermassen: Man wägt in einem passenden Glase 100 Gr. von der beschriebenen Silberlösung und fügt nun dazu von einer genau abgewogenen Menge der fraglichen Blausäure tropfenweise zu, bis nach starkem Umschütteln der Geruch von Blausäure nicht mehr verschwindet und ein weiter hinzugefügter Tropfen keine weitere Trübung veranlasst. Man wägt hierauf, wieviel von der Blausäure verbraucht worden. In dieser verbrauchten Menge ist ein Gran wasserleere Blausäure enthalten gewesen; was daher an fünfzig Granen fehlt, muss Wasser zugesetzt werden, um ein Präparat von der vorgeschriebenen Stärke zu erhalten.)

ad 5. b. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat von blausäurehaltigen destillirten Wässern nur allein das Bittermandelwasser und ausserdem das aetherische Bittermandelöl aufgenommen und giebt zu deren Bereitung folgende Vorschriften.)

Aqua Amygdalarum amararum. Nimm bittere Mandeln zwei Pfund, lasse sie zerstoßen und durch Wärme vermeidendes Auspressen von dem fetten Oele befreien. Die pulverisirten Kuchen werden mit zehn Pfund Fluss- oder Regenwasser zusammengerieben. Die Mischung bringe man, nachdem dazu vier Unzen höchstrectificirten Weingeistes zugesetzt worden, in eine dergestalt eingerichtete Destillationsblase, dass in einem anderen Gefässe entwickelte Wasserdämpfe hineintreten können. Die Destillation geschehe durch diese Dämpfe, bis zwei Pfund überdestillirt sind. — Es werde in kleinen gut verstopften Gefässen aufbewahrt. — Es sei klar oder ein wenig trübe, und zwei Unzen geben 6,66 bis 7 Grane gut getrocknetes Cyansilber, welches in jeder Unze Bittermandelwassers $\frac{2}{3}$ Gran wasserfreier Blausäure anzeigt.

(Es ist in dieser Vorschrift nicht hervorgehoben, dass die Mischung aus dem Mandelkuchen und Wasser mindestens 12 Stunden maceriren müsse, bevor sie der Destillation unterworfen wird, indem es doch keinem Zweifel unterliegt, dass das Präparat ohnedem viel schwächer ausfällt. Ein Breuzlichwerden ist bei der angegebenen Vorrichtung allerdings nicht zu befürchten; allein man vermeidet dieses nicht minder sicher, wenn man die zerstoßenen Mandelkuchen mit der hinreichenden Wassermenge zur Emulsion anstösst, diese durch ein Sieb colirt, den Rückstand gut auspresst, und die Flüssigkeit nach 12 bis 15stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefässe in der Destillirblase der Destillation unterwirft. Von auf solche Weise bereitetem Mandelwasser lieferte 1 Unze genau 3,5 Gr. Cyansilber. Als die Emulsion ohne vorgängiges Maceriren unmittelbar destillirt wurde, wurde ein Wasser erhalten, von dem die Unze nur 1,875 Gr. Cyansilber gab. In beiden Fällen war vor der Destillation die gehörige Menge Weingeist mit in die Blase gegeben worden.)

Oleum Amigdalorum aethereum. Nimm bittere Mandeln zehn Pfund. Durch Auspressen bei Ausschluss von Wärme werden sie vom

fetten Oele befreit, der Rückstand wird gepulvert, mit fünf und vierzig bis fünfzig Pfund Wasser genau gemischt, die Mischung in ein Destillationsgefäss gegossen, woein sogleich aus einem andern Gefässe Wasserdämpfe eingeleitet werden, und die Destillation so schnell als möglich beeilt, bis zehn bis zwölf Pfund überdestillirt sind. Das am Boden befindliche Oel wird durch Abgiessen des Wassers sogleich geschieden. Das abgessene Wasser wird von Neuem der mittelst Wasserdämpfe auszuführenden Destillation unterworfen, so lange als Oel übergeht, welches auf gleiche Weise abgeschieden wird. Das gesammte Oel wird in kleinen wohl zu verschliessenden Gefässen höchst vorsichtig aufbewahrt. — Es sei klar, farblos oder gelblich, schwerer als Wasser.

(Auch diese Vorschrift leidet an den beim Bittermandelwasser erwähnten Mängeln.)

D. Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen gehören ausschliesslich den organischen Verbindungen an, denn sie sind entweder unmittelbare Erzeugnisse organisirter Körper, oder sie gehen aus der Entmischung solcher Erzeugnisse hervor. Die reinen Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen sind an und für sich schon weit zahlreicher als die reinen Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Schwefel-, und Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen, aber noch weit zahlreicher sind diejenigen, welche ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff entweder allein, oder ausserdem noch Stickstoff oder Stickstoff und Schwefel als Bestandtheile enthalten. Da sich aber diese verschiedenen Arten von Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen nicht gut abgesondert systematisiren lassen, so sollen sie ungetrennt nach ihren natürlichen Verwandtschaften in nachstehende Gruppen und Untergruppen nach der Reihenfolge ihrer mehr oder weniger allgemeinen Verbreitung eingereiht werden.

§ 58.

Die Gruppe der Protein-Substanzen und diesen verwandten thierischen Stoffe.

Die Proteinstoffe gehören zu den in beiden organischen Reichen verbreitetsten chemischen organischen Gebilden; sie fehlen in keinem organisirten Körper, gleichviel ob er dem Thier- oder Pflanzenreiche angehört, obwohl sie sich in dem Thierkörper in grösster Menge angehäuft vorfinden. Sie haben ihren Namen daher, dass sie eine gemeinsame Grundlage zu haben scheinen, welche *Mulder* eben Protein genannt hat, von *πρωτεῖον*, ich nehme den ersten Platz ein, weil sie sich gleichsam als die erste organische Grundlage aller organisirten Körper verhält. Die bekanntesten und am gründlichsten, obwohl lange noch nicht vollständig untersuchten unter den Proteinstoffen sind: Fibrin oder Faserstoff, Albumin oder Eiweissstoff, Casein oder Käsestoff, welche Benennungen von den Namen der organischen Substanzen abgeleitet sind, worin diese Körper respectiv vorzugweise in grosser Menge angetroffen werden.

Die Proteinstoffe besitzen nachstehende gemeinschaftliche Charaktere: Sie sind fünffach zusammengesetzt und enthalten als Bestandtheile Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. — Sie sind eines doppelten Zustandes fähig, des flüssigen (löslichen) und geronnenen (festen), und haben die Eigenthümlichkeit, dass sie sich, einmal geronnen, ohne Veränderung ihrer Eigenschaften nicht wieder in den flüssigen Zustand zurückführen lassen. Sie sind nicht krystallisirbar, daher sehr schwierig, wenn nicht unmöglich vollkommen rein, d. h. frei von allen Einmengungen, darzustellen. Diess ist auch der Grund, warum sie, je nach ihrer Abstammung, manche Abweichungen in ihren respectiven Eigenthümlichkeiten darbieten. Sie sind im flüssigen Zustande in kaltem Wasser vollkommen löslich und unterscheiden sich unter einander hauptsächlich durch die besondere Art, wie sie in den geronnenen Zustand übergeführt werden können.

Der flüssige Faserstoff gerinnt von selbst, sobald er die Gefässe, worin er circulirt, verlassen hat, oder wenigstens bald nachdem er aus dem lebenden Körper entleert worden ist. — Der flüssige Eiweissstoff gerinnt erst beim Erwärmen der Auflösung und zwar schon bei einer Temperatur zwischen 60 und 61° C, wenn die Auflösung concentrirt, oder erst bei 90–95°, wenn die Auflösung verdünnt ist. — Der flüssige oder aufgelöste Käsestoff gerinnt weder von selbst, noch beim Erwärmen, doch geht beim Abdampfen ein Theil in den geronnenen Zustand über, die Flüssigkeit bedeckt sich mit einer Haut von geronnenem Käsestoff, welche sich, wenn sie entfernt wird, immer wieder erneuert.

Sie sind in geronnenem Zustande in Wasser, Weingeist, Aether und Oelen unlöslich, löslich in verdünnten Alkalien und zum Theil in Essigsäure. — Die wässerigen (der nicht geronnenen) und die schwach alkalischen Lösungen werden durch Metallsalze gefällt, ebenso die essigsäure Auflösung durch Blutlaugensalz und Gerbestofflösung. Die ersteren Niederschläge sind metalloxydhaltige Verbindungen, sogenannte Fibrat, Albuminate, Caseate.

Sie werden durch concentrirte Salpetersäure zersetzt, und man erhält daraus unter anderen Producten einen gelben, in Wasser und Weingeist unlöslichen, in Alkalien mit dunkelrother Farbe löslichen Körper, die sogenannte Xanthoproteinsäure, welche eine geparte Stickstoffsäure ist.

Sie werden durch starke Salzsäure unter Zersetzung mit indigo- oder violettblauer Farbe gelöst. Ist die Salzsäure nicht stark genug, so zeigt sich die Färbung nicht, wohl aber, wenn zu dem Gemisch etwas concentrirte Schwefelsäure zugefügt wird.

Sie werden mit Leichtigkeit von Kalilauge aufgenommen und geben, damit längere Zeit in mässiger Wärme behandelt, einerlei Zersetzungsproducte: ein Theil des Kali's geht nämlich hierbei durch Aufnahme von Schwefel in Schwefelkalium und, unter Mitwirkung der Luft, in schwefelsaures Kali über, und man erhält aus der alkalischen Lösung bei vorsichtiger Neutralisation durch Essigsäure, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, einen gelatinösen Niederschlag, welcher, wenn die Elimination des Schwefels vollständig gelungen

ist, eben das ist, was *Mulder* Protein genannt hat. Er enthält, nach *Mulder's* Analyse in 100 Theilen sehr nahe 56 Kohlenstoff, 7 Wasserstoff, 16 Stickstoff und 21 Sauerstoff. Der trockenen Destillation unterworfen, liefern die Proteinstoffe neben denselben Producten, welche bei der trockenen Destillation der Kohlenhydrate gewonnen werden, noch viele alkalische (vgl. § 61. d.) und ammoniakalische Producte, daher das Destillat stark alkalisch reagirt, ausserdem Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff, und hinterlassen eine sehr stickstoffreiche poröse Kohle (*Carbo animalis*). Im Faserstoff sind mit diesen Elementen noch 0,36 Proc. Schwefel und im Eiweissstoff 0,72 Proc. Schwefel verbunden. *Mulder* nimmt ferner an, dass im Faser- und Eiweissstoff ausserdem noch 0,35 Proc. Phosphor enthalten sei, letzterer aber in dem Käsestoff fehle. Aus dem Verhalten dieses Proteins zu gewissen Metalloxyden, besonders Blei- und Silberoxyd, und ebenso zu Schwefelsäure, glaubt *Mulder* folgern zu können, dass dessen stöchiometrische Zusammensetzung den Verhältnissen $C^{40}H^{60}N^{10}O^{12}$ entspreche, und dass Fibrin = $10 Pr + P + S$, Albumin = $10 Pr + P + 2 S$ und Casein $10 Pr + S$ sei.

Die Proteinstoffe und alle dieselben enthaltenden organischen Gemenge sind ausserdem noch ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie im feuchten Zustande in Fäulniss übergehen unter Aushauchung sehr übelriechender Producte. Auch übertragen sie die Entmischung, welche sie hierbei erleiden, leicht auf andere Körper, und verhalten sich hierdurch als sehr kräftige Gährmittel. Hefe, Diastas, Synaptas sind derartige proteinhaltige Substanzen.

Die am meisten untersuchten Proteinstoffe sind, wie bereits erwähnt:

a. Faserstoff oder Fibrin (von *Fibra*, womit *Malpighi* zuerst den bei gewöhnlicher Temperatur in eine Masse von Fasern oder Fäden gerinnenden Theil des Blutes bezeichnete) bildet im Thierkörper in gelöster Form einen Bestandtheil des Blutes, der Lymphe und des Chylus, und macht in fester Form die Hauptmasse der Muskeln, also auch des Fleisches aus. Er ist in allen frisch ausgepressten Pflanzensäften enthalten, und sondert sich daraus nach einigen Minuten in Form eines gelatinösen Niederschlages aus, gewöhnlich von grüner Farbe, welcher aber, mit Flüssigkeiten behandelt, die den Farbstoff lösen, in eine grau-weiße Masse sich verwandelt. Der Saft der Gräser ist vorzüglich reich an diesem Bestandtheile, er ist in reichlichster Menge in dem Weizensaamen, sowie überhaupt in dem Saamen der Cerealien enthalten, und kann aus dem Weizenmehl durch eine ziemlich einfache mechanische Operation erhalten werden. In diesem Zustande heisst er gewöhnlich Kleber (*Gluten*); allein die klebenden Eigenschaften gehören ihm nicht an, sondern einer geringen Menge eines beigemischten fremden Körpers, der sich durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist daraus entfernen lässt.

In dem frisch entleerten Blute tritt bekanntlich nach kurzer Zeit Gerinnung ein; diese beruht auf einer Ausscheidung des Fibrins, welches sich von der Flüssigkeit in Gestalt einer Gallerte oder eines Netzwerkes von unendlich feinen, farblosen, undurchsichtigen Fäden trennt, die die Blutkörperchen einschliessen und so den sogenannten Blutkuchen bilden. Aus diesem kann das Fibrin rein abgeschieden werden, wenn man ihn, in reiner Leinwand gebunden, in einem

Strome reinen Wassers so lange knetet, bis das Wasser klar und farblos abfließt, und darauf noch durch Digestion mit Weingeist und Aether die fettigen Einmengungen entfernt.

Frisches Fibrin aus venösem Blute löst sich bei 40 bis 50° in einer kalt gesättigten Salpeterlösung auf. Die filtrirte Flüssigkeit coagulirt beim Kochen und zeigt überhaupt ganz das Verhalten des aufgelösten Albumins. Aehnlich verhält sich das Fibrin der Muskelfaser. Dem Fibrin aus arteriellem Blute, sowie dem Fibrin aus dem in entzündlichen Krankheiten gelassenen Blute geht diese Eigenthümlichkeit ab. Durch Aussetzen an die Luft, Behandlung mit siedendem Wasser geht sie auch dem Fibrin des venösen Blutes verloren.

b. Eiweissstoff oder Albumin ist in fast allen Säften des Thierkörpers enthalten, besonders im Ei, im Blute und Chylus; pathologisch bisweilen im Urin, in den meisten rein pathologischen Flüssigkeiten, wie in entzündlichen Exsudaten, in der hydropischen Flüssigkeit. Er ist in allen frischen Pflanzensäften enthalten, in reichlicher Menge besonders in gewissen Saamen, in Nüssen, in den Mandeln und anderen, in denen das Stärkemehl der Getreidesaamen durch Oel und Fett ersetzt ist.

Charakteristisch für das Albumin sind die bereits erwähnten eigenthümlichen Verhältnisse, unter denen das Gerinnen stattfindet. Ist die eiweisshaltige Flüssigkeit merklich alkalisch, so tritt beim Erhitzen keine Gerinnung ein; sie muss zuvor durch Essigsäure vorsichtig neutralisirt werden; ein geringer Ueberschuss von Essigsäure hindert übrigens die Gerinnung nicht.

In einer sehr verdünnten Mineralsäure, z. B. Salzsäure, löst sich gekochtes, (geronnenes) Albumin bei 70—80° unter Zurücklassung von wenig weissen Flocken in einigen Tagen auf. Wird die verdünnte Salzsäure vorher einige Stunden mit der Schleimhaut des Labmagens vom Kalbe digerirt, so erlangt sie dadurch die Fähigkeit, gekochtes Eiweiss bei 30—40° in 8 bis 12 Stunden aufzulösen. Die Auflösung in kochender concentrirter Salzsäure färbt sich nach einiger Zeit schön blau, bisweilen purpurroth.

c. Der Käsestoff oder Casein macht einen Hauptbestandtheil des Käses aus, daher der Name, ist im Thierkörper vorzugsweise in grosser Quantität in der Milch enthalten und zwar in Auflösung durch Vermittelung freien oder vielmehr dreibasischen phosphorsauren Natrons. Wird die abgerahmte Milch durch eine Säure neutralisirt und darauf bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich das Casein in zähen, weissen zusammenhängenden Flocken aus. Unter den Vegetabilien sind besonders die Hülsenfrüchte, Erbsen, Linsen, Bohnen reich an Casein, daher auch der diesem vegetabilischen Casein gegebene Name Legumin. Zur Darstellung dieses Legumins übergiesst man diese Früchte mit warmem Wasser und lässt sie damit so lange stehen, bis sie weich und in einem Porcellanmörser zerreibbar geworden sind. Den fein zerriebenen Brei verdünnt man mit vielem Wasser und giesst die Mischung auf ein feines Sieb, auf welchem die Hülsen zurückbleiben, während Amylum in dem Wasser suspendirt und Casein darin gelöst durchfliessen. Beim ruhigen Stehen setzt sich das Amylum zu Boden, und man kann die Auflösung des vegetabilischen Caseins klar abgießen. Sie ist gewöhnlich gelblich-weiss, milchartig getrübt und wird, an der Luft stehend, rasch sauer, indem sie gerinnt, ähnlich der verdünnten abgerahmten Milch. Bis zum Sieden erhitzt, wird sie nicht coagulirt; beim Abdampfen entsteht auf der Oberfläche eine Haut, die sich eben so oft erneuert, als man sie hinwegnimmt. Durch vorsichtigen Zusatz einer Pflanzensäure entsteht sogleich

ein dickes Congutum, welches durch einen Ueberschuss dieser Säure gelöst wird; in diesen Auflösungen bringen Mineralsäuren bleibende Niederschläge hervor.

Den Proteinstoffen in chemischer Beziehung nahe verwandt ist die Hornsubstanz oder das hornartige Gewebe, woraus im Wesentlichen die Oberhaut der Thiere, die Haare, die Wolle, Borsten, Federn, Nägel, Klauen, Hufe und Hörner, ebenso das Schildplatt bestehen. Die Elementarbestandtheile sind dieselben, und auch in den procentischen Verhältnissen finden nur geringe Abweichungen statt. Die Hornsubstanz kommt jedoch nur im festen geronnenen Zustande vor und widersteht in Folge der grössern Cohärenz den Lösungsmitteln der Proteinstoffen kräftiger als diese. Diese Lösungsmittel müssen daher concentrirter angewandt werden und längere Zeit einwirken. Die Endresultate sind dann unter gewissen Modificationen dieselben.

Mit dem Namen Leimsubstanz oder leimgebendes Gewebe (Collagen) werden mehrere Bestandtheile des Thierkörpers bezeichnet, welche die Fähigkeit besitzen, durch anhaltendes Kochen mit Wasser in eine Materie überzugehen, welche sich in heissem Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit löst, die beim Erkalten zu einer zitternden Gallerte erstarrt. Wenn nun auch die Hornsubstanzen durch ihr chemisches Verhalten und ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung den Proteinstoffen sich sehr nahe anschliessen und ihre Entstehung aus derselben beurkunden, so ist diess mit den Leimsubstanzen weit weniger der Fall: sowohl im chemischen Verhalten als auch in der procentischen Zusammensetzung unterscheiden sie sich wesentlich von jenen. Die qualitative Zusammensetzung ist im Uebrigen dieselbe, daher sie auch bei der trockenen Destillation ähnliche Produkte liefern.

In vorzüglicher Menge ist die Leimsubstanz enthalten in dem Zellgewebe, der Lederhaut, den Membranen, Sehnen, Bändern, Knochen, Knorpel, dem Hirschhorn. Das Zellgewebe und die Membranen bestehen zum grössten Theile daraus. In dem Zustande, in welchem die Leimsubstanz in diesen Körpern vorhanden ist, löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Wasser, verdünnter Mineralsäure, Weingeist, Aether, Oelen. Im feuchten Zustande sich selbst überlassen, geht sie aber leicht in Fäulniss über, verliert jedoch diese Eigenthümlichkeit durch Einweichen in Auflösungen von Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd und Gerbesäure (Lohgerberei), indem sie dem Wasser diese Substanzen entzieht und damit innige, durch Wasser nicht zersetzbare Verbindungen eingeht. In ähnlicher Weise verhält sich die thierische Haut gegen eine Auflösung von Alaun, der man Kochsalz zugesetzt hat: sie verbindet sich mit einem Theile des Thonerdsalzes und wird dadurch in Luft und kaltem Wasser unveränderlich (Weissgerberei). In siedendem Wasser wird jedoch das Thonerdsalz ausgezogen, und die Haut nimmt ihre frühere Beschaffenheit und Eigenschaften wieder an.

Durch anhaltendes Kochen (12—24 Stunden, schneller unter höherem Drucke) mit Wasser werden aber die Leimsubstanzuendlichen in Leim verwandelt und als solchen aufgelöst. Mineralsäuren befördern die Umwandlung sehr. Diese Auflösung ist ganz besonders durch ihre gelatinöse Eigenschaft beim Erkalten charakterisirt. Verliert aber auch diese endlich durch langes Kochen. Die Auflösung wird aber auch bei grosser Verdünnung (1: 5000) durch Gerbesäure und gerbesäurehaltige vegetabilische Auszüge gefällt. Aetzende fixe Alkalien und ebenso mässig verdünnte Schwefelsäure erzeugen damit Ammoniak und unter andern zwei krystallisirbare stickstoffhaltige Körper, das Laucin ($C^{12}N^2H^{24}O^4$) und den Leimzucker ($C^4N^2H^8O^3$). Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali der Destillation unterworfen, werden unter anderen Einmischungsprodukten auch Baldriansäure, Benzoësäure und Blausäure erzeugt.

Der Leim zeigt Verschiedenheiten in seinem chemischen Verhalten je nach seinem Ursprunge. Man unterscheidet Knochenleim oder Glutin und Knorpelleim oder Chondrin.

Das Glutin wird erhalten durch fortgesetztes Kochen von Zellgewebe, fibrösem Gewebe, serösen Häuten, der äussern Haut, der Faserknorpel und der Knochenknorpel nach der Ossification. Die Auflösung wird weder durch Säuren, noch durch Alaun-, Quecksilberchlorid- und Bleizuckerlösung gefällt. Das Chondrin wird gebildet durch anhaltendes Kochen der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Ossification, der Knorpel krankhaft afficirter Knochen, der Hautknochen, der Knochenzähne und der Cornea. Die Auflösung wird durch Säuren, Alaun- und Bleizuckerlösung reichlich gefällt.

Dem Collagen rücksichtlich des ausschliesslichen und allgemeinen Vorkommens im Thierkörper und ebenso auch rücksichtlich der qualitativen Zusammensetzung ähnlich ist das Bilin, oder der wesentliche Bestandtheil der Galle, welches in letzterer mit Natron verbunden enthalten ist, daher auch als eine eigenthümliche organisch-thierische Säure betrachtet, und aus diesem Gesichtspunkte mit dem Namen Choleïnsäure oder Gallensäure bezeichnet wird. Man erhält das gallensaure Natron der Galle rein und krystallisirt, indem man den Inhalt einer frischen Ochsengallenblase im Wasserbade zum Trocknen abdunstet und den Rückstand mit ungefähr 20 Theilen wasserfreien Weingeistes behandelt, wobei das gallensaure Natron aufgelöst wird, der Gallenschleim aber ungelöst zurückbleibt. Die weingeistige Lösung wird zur Entfernung des grünen Gallenfarbestoffes mit Thierkohle behandelt und dann so lange vorsichtig mit Aether versetzt, bis sie anfängt, milchig trübe zu werden, worauf man das Gemisch an einem kühlen Orte der Ruhe überlässt. Das gallensaure Natron setzt sich in freien Spiesschen, die sich allmählig zu concentrischen Gruppen vereinigen, an den Wänden des Gefässes ab. Der Körper, welcher in dem gallensauren Natron mit 1 Aeq. Natron (NaO) verbunden ist, ist den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{44}H^{40}N^2SO^9$ entsprechend zusammengesetzt, enthält demnach in 100 Theilen 64,33 Kohlenstoff, 9,59 Wasserstoff, 4,53 Stickstoff, 4,11 Schwefel, 17,44 Sauerstoff. — Mit concentrirter Schwefelsäure, unter Vermeidung starker Erhitzung, und dann mit etwas Zuckerlösung versetzt, liefert das

Bilin eine schöne purpurviolette Lösung. Die Galle, oder vielmehr deren wesentlicher Bestandtheil, das Bilin, zerfällt bei der Fäulniss, ebenso bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien in verschiedene eigenthümliche aber übereinstimmende Producte, nämlich in Ammoniak, in Taurin, einen neutralen stickstoffhaltigen, schwefelreichen, leicht krystallisirbaren Körper, und in Choloïdinsäure, eine harzartige, in Wasser unlösliche, stickstofffreie Säure, welche im Verfolge des Umwandlungsprocesses in krystallisirbare Cholsäure sich umwandelt, deren Salze meist in Wasser löslich sind und durch einen zucker-süssen Geschmack sich auszeichnen.

Der färbende Bestandtheil der Galle, von *Berzelius* Cholepyrrhin genannt, findet sich in dieser durch Vermittelung des vorwaltenden Alkali's gelöst, zuweilen aber auch in besonderen Concrementen abgesondert. Diese werden zuerst mit Aether und Wasser und zuletzt mit Aetzkalklösung, welche das Cholepyrrhin löst, ausgezogen. Die alkalische Lösung ist hellgelb und wird an der Luft allmählig grün. Durch Salpetersäure wird dieselbe Lösung anfangs grün, dann blau, violett, roth und endlich wieder gelb gefärbt. Salzsäure fällt es aus der alkalischen Lösung grün. Der in bereits gestandener Galle enthaltene grüne Gallenfarbestoff, Biliverdin von *Berzelius* genannt, ist nach Letzterem identisch mit dem grünen Farbestoff der Vegetabilien, dem Chlorophyll.

§ 59.

Die Gruppe der Kohlenstoffhydrate.

Dieser Name ist durchaus ohne Beziehung auf die chemische Constitution der zu dieser Gruppe gehörigen Körper, und soll nur ausdrücken, dass diese ausser Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff in dem relativen Verhältnisse, wie im Wasser, als Bestandtheile enthalten. Sie sind theils natürliche, theils künstliche Erzeugnisse und die ersteren ausschliesslich vegetabilischen Ursprungs, mit Ausnahme des Milchzuckers und des Krümelzuckers, welcher letztere auch im Thierkörper abnormer Weise angetroffen wird; sie sind organisch construiert (Holzfaser, Stärke), amorph (Gummi), oder auch krystallisirbar (Zucker), ohne Zersetzung zu erleiden weder schmelzbar, noch verflüchtbar, in Wasser löslich, oder unlöslich, neutral. Der trockenen Destillation bei Ausschluss der Luft unterworfen, werden sie zersetzt. Zunächst entweicht fast reines Wasser, dann destillirt unter Bildung eines dicken grauweissen Rauches eine gelbliche, sauer reagirende wässrige Flüssigkeit (brenzliche Essigsäure, ein Gemeng aus sehr mannigfaltigen theils harzigen und öligen, theils geistigen und sauren Körpern mit Wasser) über, welche allmählig, in dem Maasse als die Erhitzung fortschreitet, immer dunkler, ölig und consistenter wird, so dass sie zuletzt fast schwarz aussieht und so dick ist, dass sie kaum mehr aus dem Hals des Destillationsgefässes herausfliessen kann. Man nennt diese Flüssigkeit Holztheer; sie enthält dieselben Stoffe, wie die brenzliche Essigsäure, nur sind darin die brandharzigen und brandöligen Produkte bei weitem vorherrschend, daher mit Wasser nicht mischbar. Dabei entweichen gleichzeitig fortwährend gasförmige Stoffe (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffgas). Wenn diese nicht mehr erscheinen, so ist die

Zersetzung beendigt, und in dem Gefässe ist Kohle zurückgeblieben, welche genau die Gestalt der erhitzten Substanz darbietet, wenn diese während der Operation keine Schmelzung erlitt, oder als eine einzige, poröse, glänzende Masse erscheint, wenn eine Schmelzung stattgefunden. Die erstere besitzt in hohem Grade das Vermögen, luftförmige, farbige und riechende Stoffe zu absorbiren, die letztere nicht. Geschieht die Erhitzung bei vollem Luftzutritte, so liefern die reinen Kohlenhydrate als Verbrennungsproducte nur Wasser und Kohlensäure. Es gehören dahin:

1. Die holzfaserartigen Körper (*Corpora lignosa*) = $C^{12}H^{10}O^{10}$. Man bezeichnet mit dem Namen Holzfaser (Lignin, Cellulose, Membranstoff) die eigentliche feste, in Wasser, Weingeist, schwachen Säuren und Alkalien unlösliche Substanz der Pflanzenzellen, nachdem sie durch successive Behandlung mit den genannten Lösungsmitteln von allen darin abgelagerten, in diesen Flüssigkeiten löslichen Stoffen soviel als möglich befreit worden. Diese Substanz bildet den Hauptbestandtheil des Holzes und des holzigen Skeletts der weichen Pflanzentheile; rücksichtlich ihrer Structur kann sie weder als amorph, noch als krystallinisch, sondern sie muss als organisch construirt betrachtet werden. — Die Art und Weise dieser organischen Structur bietet aber mannigfaltige Abweichungen dar, wodurch die vielen Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften der einzelnen Arten der Holzfasersubstanz hervorgerufen und bedingt werden; sie ist z. B. sehr hart und dicht, wie in den Saamenschalen von Nüssen, Steinobst u. a., oder faserig, zähe und äusserst biegsam, wie im Hanf, Flachs und in der Baumwolle.

In trockener Luft und luftfreiem Wasser erhält sich die reine Holzfaser sehr lange unverändert, nicht aber, wenn sie gleichzeitig dem Zutritt der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt ist. Unter diesen Verhältnissen nimmt sie Sauerstoff aus der Luft auf, welcher mit Wasserstoff aus der Holzfaser zu Wasser sich verbindet, während gleichzeitig Kohlenstoff und Sauerstoff daraus in Form von Kohlensäure austreten, so dass in Folge dieser Entmischung die Holzfasersubstanz immer kohlenstoffreicher wird. Zuletzt müsste auch bei diesem Entmischungsprocesse, welchen man Verwesung nennt, wie bei der trockenen Destillation, nur reiner Kohlenstoff übrig bleiben, wenn nicht bei der rohen Holzfaser mannigfaltige Nebenumstände gleichzeitig auch eine directe Oxydation des Kohlenstoffes auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes bedingten. Dahin gehören besonders die in den Pflanzenzellen abgelagerten stickstoffhaltigen Materien, welche bei ihrer Entmischung Ammoniak entwickeln, eine die Sauerstoffabsorption in hohem Grade fördernde Substanz. Es bleibt daher von der organischen Substanz zuletzt nichts übrig. Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit sind Producte einer unvollkommenen Verwesung der Holzfaser, welche unter sehr mannigfaltigen modificirenden äussern Einflüssen stattgefunden.

Durch anhaltende Digestion mit mässig verdünnter Schwefelsäure wird die Organisation der Holzfaser allmähig zerstört und letztere in eine auflösliche gummöse und endlich zuckerige Substanz verwandelt.

Wird die reine Holzfaser mit concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung aller Erhitzung anhaltend zerrieben, bis Alles flüssig geworden ist, so hat sich endlich eine gepaarte Schwefelsäure (Holzschwefelsäure) gebildet, deren Sättigungscapacität nur die Hälfte von der darin enthaltenen Schwefelsäure beträgt, und deren Gehalt an organischer Substanz verschieden ist, je nach der Dauer der Einwirkung. — Durch Salpetersäure wird die Holzfaser bei längerer Einwirkung vollständig zerstört, es entsteht eine pulverige Masse, die sich später grösstentheils in Korksäure und in Kleesäure verwandelt. Kurze Zeit mit höchst concentrirter Salpetersäure oder mit einem Gemisch aus dieser und concentrirter Schwefelsäure in Berührung gelassen, wird sie ohne Verlust der Structur unter Ausscheidung eines Theiles des Wasserstoffes in Form von Wasser in einen eigenthümlichen Körper verwandelt, worin der ausgetretene Wasserstoff durch NO^4 ersetzt ist, dessen Sauerstoff zu dem der ursprünglichen Holzfaser addirt mehr oder weniger hinreicht, um den zurückgebliebenen Wasserstoff und den Kohlenstoff zu verbrennen. Diese Verbrennung tritt bei starkem Stoss, Berührung mit einem glimmenden Körper sogleich ein. Am besten eignet sich zur Darstellung dieses merkwürdigen Körpers die Baumwolle. — Verdünnte Salzsäure wirkt auf die Holzfaser nicht ein, verdunstet sie aber auf derselben, so wird sie so mürbe, dass sie zwischen den Fingern zu Pulver zerrieben werden kann. — Durch dauernde Einwirkung des Chlors wird unter Mitwirkung der Wärme die Holzfaser vollständig zerstört; eben so wirken concentrirte Auflösungen von unterchlorigsauren Salzen, indem sie dieselben vollständig oxydiren. Die mit Chlor gebleichte Baumwolle und Leinfaser enthält stets eine gewisse Quantität Chlor in chemischer Verbindung, welches sich weder durch reines noch durch alkalisches Wasser, wohl aber durch ein Gemenge aus kohlen-saurem, schwefelig- und unterschwefeligsäurem Natron (sogenanntes Antichlor) ausziehen lässt.

2. Die stärkemehlartigen Körper (Corpora amylacea) = $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}$. Die Stärke oder das Amylum ist ein in der Pflanzenwelt sehr verbreiteter Stoff; und es dürfte kaum eine Pflanze geben, die nicht zu irgend einer Jahreszeit mehr oder weniger davon enthielt, oft nur in einzelnen Körnern in den Zellen, oft die Zellen in Körnern von der verschiedensten Grösse ausfüllend. Gewisse Theile der Pflanzen enthalten davon am meisten, namentlich das Albumin der Saamen (Cerealien), die Cotyledonen des Embryo's (Leguminosen), das Mark des Stengels (Cycadeen, Palmen), die Zwiebeln (Liliaceen), die Knollen, Wurzelstöcke und Wurzeln aus sehr verschiedenen Familien, manche fleischige Früchte (Äpfel, Birnen) im unreifen Zustande; in geringer Menge findet es sich auch in der Rinde und dem Splinte der Bäume zur Winterzeit.

Das Amylum erscheint meistens in Gestalt mikroskopischer runderlicher oder ovaler Körner von sehr verschiedener Form und Grösse, welche indess niemals $\frac{1}{5}$ Millimeter im längsten Durchmesser übersteigen dürfte, in den Pflanzenzellen abgesetzt. Diese Kügelchen sind nicht gleichartig durch ihre ganze Masse, sondern sie werden durch

schaalenartig über einander liegende Schichten gebildet, welche von aussen nach innen an Festigkeit und Dichtigkeit abnehmen. Die einzelnen Schichten werden durch eine geringe Menge einer zähen klebrigen Flüssigkeit von einander geschieden.

Je nach ihrem Ursprunge bieten die einzelnen Stärkemehlarten in Bezug auf absolute Grösse der einzelnen Körner, rücksichtlich der verschiedenen Dicke der festen und flüssigen Schichten und endlich rücksichtlich der Quantität der fremden fett- und wachsartigen Stoffe, welche sie einschliessen, gewisse constante Abweichungen untereinander dar, daher die unterscheidenden Bezeichnungen Weizenstärke, Kartoffelstärke, Sagostärke, Marantastärke (Arrow-root) u. s. w. Wie verschieden aber der Ursprung, die äussere Gestalt und Grösse und das Verhalten gegen gewisse specielle Reagentien ist, so werden doch die einzelnen Stärkemehlarten, ausser der ähnlichen organischen Structur, noch durch den gemeinsamen Besitz folgender Eigenschaften charakterisirt: Mangel an Geruch und Geschmack, Unlöslichkeit in Aether, Weingeist und kaltem Wasser, Fähigkeit mit heissem Wasser ein Gemisch zu liefern, welches beim Erkalten kleisterartig gelatinirt und durch Berührung mit Jod eine dunkelblaue Färbung erhält. Durch eine bis zu 200° gesteigerte Erwärmung, ebenso durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser unter zuweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers, und noch leichter, wenn die Kochung bei einer den Siedepunkt des Wassers mehr oder weniger übersteigenden Temperatur stattfindet, oder wenn dem Wasser eine gewisse Quantität einer Mineralsäure (am besten Schwefelsäure) zugesetzt wird, endlich auch durch Digestion mit einem wässrigen Aufguss von Gerstenmalz innerhalb einer begränzten Temperatur wird das Stärkemehl in Wasser vollkommen löslich und verliert die Fähigkeit beim Erkalten einen Kleister zu liefern. Durch fortgesetzte Einwirkung der beiden letztern Mittel wird es endlich in eine gummige und zuletzt in eine zuckerige Substanz übergeführt. — Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Stärke wie die Holzfaser. Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt, liefert sie Kohlensäure und Ameisensäure. — Mässig verdünnte Salpetersäure mit Stärke gekocht, oxydirt dieselbe zu Zuckersäure (§41. Anm.) und Kleesäure. Concentrirteste Salpetersäure macht sie gallertartig aufquellen und verwandelt sie unter Austritt von Wasserbestandtheilen in eine eigenthümliche, in Wasser unlösliche neutrale Substanz, welche Xylidin genannt worden ist und eine analoge Zusammensetzung und ein ähnliches Verhalten darbietet, wie das aus der Holzfaser (Baumwolle) unter ähnlichen Verhältnissen gewonnene Product.

Amyloide oder stärkemehlähnliche Körper, welche in ihrem Verhalten zwar im Allgemeinen mit dem eigentlichen Stärkemehl übereinstimmen, im Einzelnen aber mehr oder weniger abweichen, sind unter andern das Inulin, das Taraxacin, die Flechtenstärke.

3. Gummiartige Körper (Corpora gummosa) = $C^{12}H^{11}O^{11}$. Das Gummi ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, kommt im Innern der Zellen nur im aufgelösten Zustande vor, sehr häufig aber im erstarrten Zustande in den grossen Gummigängen. — Die natürlichen Gummiarten sind im Allgemeinen durch folgende gemeinsame Eigen-

schaften charakterisirt: grössere oder kleinere unkrystallinische Massen ohne organische Structur, im reinsten Zustande farblos, geschmack- und geruchlos, in kaltem und heissem Wasser leicht löslich zu einer beim Erkalten nicht gelatinirenden Flüssigkeit, oder zu einer aufgequollenen gallertartigen Masse, welche beim Verdunsten wieder zu einer amorphen, durchaus unkrystallinischen Masse eintrocknet. Unlöslich in Weingeist und Aether, durch Kochen mit verdünnten Säuren dieselbe Umwandlung wie Holzfaser und Stärkemehl erleidend; mit Salpetersäure behandelt liefern sie unter andern Schleimsäure ($C^6H^8O^7$). Unter einander sind die verschiedenen Gummiarten (Arabisches Gummi, Senegalgummi, Kirschgummi) durch ein mehr oder weniger abweichendes Verhalten gegen einzelne Reagentien, (z. B. Kieselfeuchtigkeit, Eisenoxylösung) charakterisirt. Wird eine verdünnte Gummilösung mit Kali versetzt, und dann eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzugefügt, so entsteht ein blauer Niederschlag, der gekocht werden kann, ohne schwarz oder roth zu werden.

Der sogenannte Pflanzenschleim ist eine Modification des Gummi's, dessen Eigenschaften darin durch beigemengtes Stärkemehl, stickstoffhaltige Substanzen und Erdsalze mehr oder weniger modificirt sind. Er giebt mit Wasser keine dünnflüssige Auflösung, sondern quillt zu einer gallertartigen schleimigen Masse auf, welche übrigens, wie *C. Schmitt* nachgewiesen, durch verdünnte Säuren dieselben Veränderungen erleidet, wie Stärkemehl und reines Gummi. — Manche Pflanzen enthalten diesen Körper in grosser Menge, wie z. B. der Traganthstrauch, der Lein im Saamen, der Eibisch, der Salep, der Knorpeltang (*Sphaerococcus crispus*).

Eine eigentümliche Art von Gummi ist noch der gummöse Körper, worin Holzfaser, Stärkemehl und die im Vorhergehenden erwähnten Pflanzenschleime unter dem Einflusse von Säuren, die Stärke auch mittelst Malzaufgusses (vgl. II. Hauptabschnitt S. 478. Anmerk.) verwandelt werden und welchen man Dextrin genannt hat.

100 Theile Stärke werden mit 200 Theilen Wasser, zu welchen 2 Theile reine Schwefelsäure zugesetzt werden, bei einer Temperatur von 80 bis 90° digerirt, bis Jodwasser auf die Mischung nicht mehr reagirt. Darauf wird die Schwefelsäure durch kohleensauren Baryt entfernt, die Flüssigkeit wird etwas verdünnt, absetzen gelassen und das klare Filtrat so weit verdunstet, bis das Gewicht nur noch das Anderthalbfache von dem der angewandten Stärke beträgt, darauf mit starkem Alkohol vermischt, wodurch das Dextrin gefällt wird, während der gebildete Stärkezucker gelöst bleibt. — 1000 Theile Stärke werden mit einer Mischung aus 2 Theilen concentrirter Salpetersäure und 300 Th. Wasser so gleichförmig, wie nur irgend möglich, vermischt. Die erhaltene Masse wird zuerst an der Luft getrocknet und dann so lange einer Temperatur von 100° ausgesetzt, bis sie sich vollständig im Wasser löst.

Das Dextringummi unterscheidet sich in mehreren Punkten wesentlich vom reinen (arabischen) natürlichen Gummi. Die wässrige Lösung besitzt mehr als irgend ein anderer organischer Körper das Vermögen, den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts abzulenken. Daher auch der Name. Das natürliche Gummi besitzt kein Ablenkungsvermögen. Wird eine Dextrinlösung mit Kali und etwas schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, so entsteht, ohne Spur

eines Niederschlages, eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit, welche, wenn man sie eine Zeitlang stehen lässt, sich nicht verändert, woraus aber, wenn sie bis 85° erhitzt wird, sich alsbald ein rother krystallinischer Niederschlag von Kupferoxydul absetzt. In Weingeist von 30% ist das Dextringummi löslich, unlöslich aber in Weingeist von 80%.

4. Zuckerartige Körper (Corpora saccharina). Die Zuckerarten sind in Wasser und wässrigem Weingeist löslich, die wässrige Lösung schmeckt süß, gelatinirt nicht beim Erkalten, fällt nicht den Bleiessig, ist weit weniger klebend als die des Gummi's, geht in Berührung mit Hefe in die weinige Gährung, d. h. der Zucker zerfällt in Kohlensäure und Weingeist, in Berührung mit faulendem Käse in Milchsäure und zuletzt in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff über, erleidet durch fortgesetztes Kochen mit verdünnter Mineralsäure eine ähnliche Veränderung, wie die des Gummi's, nur in weit kürzerer Zeit. Durch Salpetersäure werden sie, mit Ausnahme des Milchzuckers, in Zuckersäure (§ 41. Anm.) und endlich in Oxalsäure verwandelt. Beim Verdunsten erstarrt die Auflösung zu mehr oder weniger deutlich krystallinischen Massen. Die Elementarbestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, letztere in demselben Verhältnisse, worin Beide Wasser bilden, doch ist der procentische Gehalt an diesen Wasserbestandtheilen nicht bei allen Zuckerarten gleich; ausserdem sind sie noch durch eine verschiedene Krystallisationsfähigkeit, ein verschiedenes Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl und gegen Kupferoxydhydrat unterschieden.

a. Der Rohrzucker ($C^{12}H^{20}O^{10}$) findet sich vorzüglich im Zuckerrohr, daher der Name, im Ahorn, in den Wurzeln der Gattungen Beta, Daucus, Althaea u. a. Er krystallisirt mit 1 Aeq. Wasser verbunden in geschobenen 4- und 6seitigen Säulen, phosphorescirt beim Reiben und Stossen, verliert durch Schmelzen und durch starkes Einkochen seiner Lösung die Krystallisirbarkeit, schmilzt bei 150° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer amorphen Masse, Gerstenzucker, erstarrt; etwas über 200° verwandelt er sich unter Abgabe von 3 Aeq. Wasser in Caramel; er löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf, erleidet durch verdünnte Schwefelsäure dieselbe Umwandlung, wie Stärke und Gummi, geht, mit Hefe versetzt, zuerst in Fruchtzucker, darauf in Gährung über. Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene des polarisirten Lichtes nach Rechts ab, Das Ablenkungsvermögen nimmt bei fortgesetztem Kochen immer mehr ab und verschwindet endlich ganz, während der Zucker unter Aufnahme von Wasserelementen in unkrystallisirbaren Zucker übergegangen ist. Kleine Quantitäten von Kleesäure, Weinsteinsäure, Citronensäure beschleunigen diese Metamorphose ausserordentlich, aber ebenso auch die spätere Umwandlung in Krümelzucker.

Concentrirte Schwefel- und Salzsäure lösen in der Wärme den Rohrzucker leicht auf und bilden damit unter wechselseitiger Zersetzung eine schwarze undurchsichtige Masse. Salpetersäure verwandelt ihn in Zuckersäure, Oxalsäure und Kohlensäure, gleichzeitig entsteht auch Blausäure. Aetzende Kali- und Natronlauge lösen den Zucker ebenfalls leicht auf und bilden damit bitterschmeckende Verbindungen, woraus, nach genauer Neutralisirung mit Schwefelsäure, mittelst Alkohol der Zucker unverändert ausgezogen werden kann. Wird jedoch die alkalische Flüssigkeit gekocht, so erleidet der Zucker eine allmälige Zerlegung,

die Flüssigkeit färbt sich und lässt braune Flocken fallen. Kalk wird vom Zuckersyrup in grosser Menge aufgenommen; an der Luft absorbiert die Auflösung Kohlensäure und es fällt kohlensaurer Kalk nieder; auch Kupferoxyd und Bleioxyd werden vom Zuckersyrup aufgelöst. - Eine Auflösung von Rohrzucker mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, färbt sich intensiv blau, und kann bei Ueberschuss von Kali wiederholt aufgeköcht werden, ohne dass sich Kupferoxydul ausscheidet; nach längerer Zeit findet es indess doch statt.

b. Krümelzucker, $C^{12}H^{22}O^{12}$, findet sich in vielen süssen Früchten (Weintrauben, Kirschen, Pflaumen, Feigen), im Honig, im Harn der Harnrührkranken, bildet sich durch Behandlung von Pflanzenfaser, Stärkemehl, Gummi mit Schwefelsäure, oder aus Stärkemehl mittelst Diastas (Malzaufguss), stark verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure. Der im Handel vorkommende Stärkesyrup ist ein Gemenge aus Dextringummi, Fruchtzucker und Traubenzucker.

Der reine Krümelzucker krystallisirt mit 2 Aeq. Wasser in kleinen Aseitigen Tafeln oder blumenkohlartig gruppirten Blättchen oder krümeligen Massen, daher der Name, er schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Er schmilzt bei 100° , verliert Wasser und wird ebenfalls in Caramel verwandelt. Er löst sich in $1\frac{1}{2}$ kaltem, in jedem Verhältnisse in kochendem Wasser auf, der Syrup besitzt aber nie die Consistenz des Rohrzuckersyrups. Er löst sich schwierig in kaltem, bei 25° C. in 8 Theilen Weingeist von $85\frac{5}{10}$, nicht im wasserfreien Weingeist auf. Krystallisirt der Traubenzucker aus einer weingeistigen Lösung, so hält er Weingeist sehr lange zurück. Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene des polarisirten Lichtes nach Rechts ab, nur in etwas minderm Grade als Rohrzucker. Versetzt man eine Auflösung von Krümelzucker mit ein wenig aufgelöstem schwefelsauren Kupferoxyd und setzt dann Kali zu, bis Alles zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit rothes Kupferoxydul aus, sehr schnell beim Erwärmen. Mit Hefe versetzt geht der Krümelzucker unmittelbar in die weinige Gährung über.

Der zersetzenden Einwirkung der Säuren widersteht der Traubenzucker weit länger als der Rohrzucker, dagegen wird er durch freie Alkalien weit schneller verändert. Setzt man zu einer Zucker enthaltenden Flüssigkeit Aetzkaliilauge bis zur stark alkalischen Reaction und erwärmt die Mischung, so nimmt sie bald eine braune Farbe an, welche durch ein Uebermaass von Salpetersäure wieder verschwindet unter Entwicklung des deutlich wahrnehmbaren Geruchs nach gebranntem Zucker. Diese Reaction ist in ihrer Gesamtheit so characteristisch, dass sie zur Erkennung dieses Zuckers in Flüssigkeiten, z. B. in Harn, benutzt werden kann. Wenn jedoch der Harn nur wenig Zucker enthält, dagegen vielleicht reich ist an anderen abnormen Gemengtheilen, so ist es zweckmässig, ihn im Wasserbade bis auf etwa den vierten bis sechsten Theil zu verdunsten, den Rückstand mit etwas kohlensaurem Bleioxyd innig zu zerreiben, das Gemisch hierauf mit der doppelten Menge stärkstem Weingeist zu schütteln, zu filtriren, und das Filtrat von Neuem zu verdunsten. Mit dem Rückstand kann nun die eben beschriebene Probe oder auch die oben erwähnte Kupferoxydprobe angestellt werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der krystallisirte Krümelzucker mit schwachgelber Färbung auf und bildet mit derselben eine gepaarte Schwefelsäure, Zuckerschwefelsäure, deren Sättigungscapacität gleich ist der der darin enthaltenen Schwefelsäure.

c) Fruchtzucker, $C^{12}H^{22}O^{12}$, also genannt wegen seines Vorkommens

in sehr vielen süßen Früchten neben Krümelzucker. Ebenso kommt er auch im Honig vor, besonders in dessen flüssigbleibendem Theile, und entsteht ausserdem durch die Einwirkung der Säuren auf andere Zuckerarten, sowie durch den Einfluss anhaltender Hitze und auch der Hefe auf den Rohrzucker. Er kommt in der Süßigkeit dem Rohrzucker am nächsten, unterscheidet sich aber von diesem und allen übrigen gährungsfähigen Zuckerarten dadurch, dass seine Lösung das Licht nach Links polarisirt. Bei $+80^{\circ}$ übt sie gar keine Drehung aus und jenseits dieser Temperatur eine Drehung nach Rechts. Die wässrige Lösung geht mit Hefe unmittelbar in die weinige Gährung über. Das Kupferoxyd wird aus der alkalischen Lösung ebenso schnell als durch Krümelzucker zu Kupferoxydul reducirt.

Dampft man die mittelst Säuren bereitete Auflösung von Fruchtzucker bis zur Syrupsconsistenz ein und lässt sie dann längere Zeit hindurch stehen, so sondert sich aus derselben Krümelzucker aus. Nicht selten wandelt sich in den Fruchtsyrupen beim längeren Aufbewahren der darin aus dem Rohrzucker unter dem Einfluss der vegetabilischen Säuren entstandene Fruchtzucker in Krümelzucker um und krystallisirt heraus. Erwärmen, behufs des Wiederauflöses, beschleunigt die vollständige Umwandlung noch mehr.

d) Schleim- oder Syrupzucker = $C^{12}H^{24}O^{12}$, weil er ein Hauptbestandtheil des braunen Syrups ist. Er bildet sich bei anhaltendem Kochen einer wässrigen Lösung des Rohrzuckers, besonders in hoher Temperatur. Die Auflösung geht, mit Hefe versetzt, unmittelbar in die weinige Gährung über, verhält sich gegen den polarisirten Lichtstrahl indifferent, gegen Kupferoxydlösung aber wie die vorhergehende.

e) Milchzucker, $C^{12}H^{20}O^{12}H^2O$ in krystallisirtem Zustande, findet sich nur in der Milch der Säugethiere und wird aus den Molken, der nach Abscheidung des Käses zurückbleibenden wässrigen Flüssigkeit, durch Abdampfen erhalten. Er krystallisirt in weissen, vierseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen von blätterigem Gefüge. Er ist sehr hart, schmeckt wenig süß, mehlig, löst sich langsam in 6 Th. kaltem und halbsoviel kochendem Wasser, nicht in Weingeist. Durch verdünnte Mineralsäuren, sowie auch durch Pflanzensäuren geht er in Krümelzucker über; mit Hefe versetzt ist er nicht unmittelbar der weinigen Gährung fähig. Gegen Kupfervitriol und Kali verhält er sich wie Krümelzucker. Die wässrige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts ab. Durch Salpetersäure wird er in Schleimsäure ($C^6H^6O^7$), welche eine gepaarte Oxalsäure zu sein scheint, verwandelt, und zerfällt, ähnlich den übrigen Zuckerarten, nur schneller, in Berührung mit sogenannten metamorphischen Stoffen (S. 52. g.) in Milchsäure (vgl. II. Hauptabschnitt § 39), und zuletzt in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas.

An diese eben beschriebenen Zuckerarten schliessen sich noch einige andere süße Substanzen an, welche man gewöhnlich, wegen ihres süßen Geschmacks, ebenfalls Zucker nennt, welche sich aber durch die Zusammensetzung und den Mangel an Gährungsfähigkeit wesentlich von den eigentlichen Zuckerarten unterscheiden, nämlich der Mannazucker oder Mannit, der Wurzelzucker oder Glycyrrhizin und der Oelzucker oder Glycerin.

Der Mannazucker, $C^8H^{16}O^8$, ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, findet sich aber hauptsächlich in dem Saft von *Fraxinus Ornus*, *rotundifolius* und *excelsior*, welcher freiwillig ausfließt und im eingetrockneten Zustande die officinelle Manna ausmacht, welche ungefähr $\frac{2}{3}$ Mannit enthält. Das Uebrige ist Rohrzucker

und eine eigenthümliche gelbliche extractartige Materie, welche der eigentliche abführende Bestandtheil der Manna ist. Der Mannazucker findet sich ferner noch in dem ausgeschwitzten Saft mancher Kirsch- und Aepfelbäume, in dem Splinte verschiedener Pinusarten, besonders *Pinus Larix*, in vielen Schwämmen (*Cantharellus esculentus*, *Clavellaria coralloides*), in verschiedenen Seegräsern (*Laminaria saccharina*, *Halydris siliquosa*, *Alaria esculenta*, *Fucus*), und erzeugt sich endlich aus dem gewöhnlichen Zucker bei der sogenannten schleimigen Gährung und findet sich daher zuweilen im gegohrenen Saft der Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln und des Spargels. — Am leichtesten und reinsten erhält man ihn aus der *Manna canellata*, wenn man diese mit kochendem starken Weingeist auszieht. Beim Erkalten der Auflösung sondert er sich, da er in kaltem Weingeist nur sehr wenig löslich ist, in Nadeln aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren reinigt. Er ist in 5 Th. kaltem und sehr leicht in heissem Wasser löslich. Die Lösung besitzt kein Ablenkungsvermögen, reducirt aber, wie der Krümelzucker, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul. Mit verdünnten Säuren behandelt geht er nicht in Krümelzucker, mit Hefe versetzt nicht in geistige Gährung über. Salpetersäure verwandelt ihn in Wasser, Zucker- und Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure löst ihn zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, welche eine gepaarte Säure, Mannitschwefelsäure, enthält, deren Lösung aber beim Verdampfen sich leicht wieder in Mannit und freie Schwefelsäure zerlegt.

Wurzelzucker, $C^{10}H^{24}O^6$, findet sich in der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*, und wird erhalten, wenn man eine Abkockung der Wurzel mit Schwefelsäure fällt; den ausgewaschenen Niederschlag mit Weingeist auszieht, die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, filtrirt und abdampft, oder wenn der wässrige Auszug mit basisch-essigsäurem Bleioxyd gefällt, der wohl- ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und der Abdampfungsrückstand wiederholt in Weingeist gelöst wird. Es ist ein hellgelbes glänzendes Pulver von ekelhaft süßem Geschmack, schmilzt bei $+ 200^\circ$, verbrennt in der Lichtflamme wie Harzpulver, verbindet sich mit Säuren zu unlöslichen, mit Alkalien zu löslichen Zusammensetzungen, ist nicht gährungsfähig.

Der Oelzucker ist ein Entmischungsproduct der nichtflüchtigen Fettstoffe und soll bei diesen erwähnt werden.

§ 60.

Die Gruppe der nichtflüchtigen Fettstoffe.

Die Glieder dieser Gruppe gehören, ebenso wie die Proteinstoffe, zu den in beiden organischen Reichen sehr verbreiteten Körpern; ihre Zusammensetzung ist aber viel einfacher, denn sie enthalten, ebenso wie die Kohlenhydrate, nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Bestandtheile. Der Kohlenstoff herrscht aber in denselben bei weitem vor, und der Wasserstoff ist in weit grösserer Menge vorhanden, als der vorhandene Sauerstoff zur Wasserbildung erfordert. In dem thierischen Körper finden sie sich vorzugsweise in dem Zellgewebe, mangeln aber ausserdem in keinem Organe gänzlich; im Pflanzenkörper sind sie besonders reichlich enthalten in vielen Saamen, Saamenlappen, wo sie häufig die Stelle des Stärkemehles vertreten, z. B. in den Cotyledonen der Cruciferen und Synantheren, und dem den Saamen umgebenden Fleische, z. B. in den Oliven.

Die natürlich vorkommenden Fettsubstanzen sind rücksichtlich ihrer speciellen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr mannigfaltig. Ihre allgemeinste Eigenschaft ist aber eben ihre Fettigkeit, d. h. die Eigenschaft, auf Papier einen bleibenden durchsichtigen Fleck zu machen und an Wasser nicht zu adhären. Ausserdem bieten sie noch, mehr oder weniger allgemein, nachstehende charakteristische Eigenthümlichkeiten dar.

Bei einer dem Siedepunct des Wassers nahen Temperatur sind sie ohne Ausnahme flüssig. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Aggregationszustand je nach der Specialität und Mischung verschieden, worauf sich auch die verschiedenen Bezeichnungen Talg, Schmalz, Butter, Oel beziehen, deren man sich im gemeinen Leben zur Unterscheidung der natürlichen Fettkörper bezüglich ihres verschiedenen Cohäsionszustandes bedient. — Sie sind ohne Ausnahme leichter als Wasser, schwimmen daher auf demselben. Sie sind darin unlöslich, aber mehr oder weniger löslich in starkem Weingeist und Aether. Sie selbst lösen in der Wärme manche Stoffe, die in Wasser unlöslich sind, z. B. Schwefel, Selen, Phosphor, Schwefelkohlenstoff, organische Basen, Campher. — Sie können, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht verflüchtigt werden. Bei ungefähr 300° C. fangen sie an zu kochen, entwickeln Wasserdämpfe, Kohlensäure und weiterhin andere eigenthümliche Zersetzungsproducte. Erhitzt einem brennenden Körper genährt werden sie entzündet und brennen dann mit stark leuchtender Flamme fort. Daher ihre Anwendung als Leuchtmaterial. Im vollkommen reinen Zustande sind sie geruch- und geschmacklos; doch ist diess mit den rohen Naturproducten selten vollständig der Fall, denn diese üben allerdings in den meisten Fällen eine deutlich wahrnehmbare Wirkung auf die Geruchs- und Geschmacksorgane aus, welche für manche Arten derselben specifisch ist, aber keinesweges dem reinen Fett, sondern fremden schwierig trennbaren Gemengtheilen angehört. Dasselbe ist auch hinsichtlich der Färbung der Fall. Das sogenannte Raffiniren der als Leuchtmaterial benutzten Oele hat im Wesentlichen die Entfernung mancher dieser die Leuchtkraft beeinträchtigenden Einmengungen zum Zweck.

Sie sind im reinen Zustande vollkommen neutral. Ausnahmen rühren von einer bereits theilweise eingetretenen Veränderung her.

Der Einwirkung wasserhaltiger starker anorganischer Basen unterworfen, werden sie entmischt; es entstehen auf Kosten der Bestandtheile derselben saure Körper (vgl. fettölige Säuren § 66. d), welche mit den angewandten Basen zu salzartigen Verbindungen sich vereinigen, und ausserdem, unter Incorporation von Wasserbestandtheilen, ein neutraler Körper von süßem Geschmack, welcher daher auch Oelsüß, Oelzucker, Glycerin, genannt worden ist. Die salzartige Verbindung wird Seife genannt, daher die Verseifbarkeit als eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Fettsubstanzen bezeichnet wird, gleichwie die Gährungsfähigkeit als charakteristische Eigenthümlichkeit der Zuckerstoffe gilt.

Mit der Luft in ausgedehnte Berührung gebracht, absorbiren die Fettstanzen langsam Sauerstoff und geben Kohlensäure aus; jedoch

keinesweges in einer dem absorbirten Sauerstoffe entsprechenden Menge. Bei in ausserordentlicher Weise vermehrter Berührung mit der Luft kann zuweilen die Sauerstoffabsorption so rasch vor sich gehen, dass in Folge der dabei entwickelten Wärme Selbstentzündung eintritt. Die flüssigen Fettsubstanzen (Oele) zeigen hierbei noch die merkwürdige Erscheinung, dass, während gewisse Arten derselben dabei zähe und klebrig werden, andere zu einer festen, zähen aber nicht klebrigen, durchscheinenden, in dünnen Lagen durchsichtigen Masse eintrocknen. Daher die Unterscheidung in trocknende Oele (Leinöl, Wallnusöl, Hanföl, Mohnöl, Ricinusöl, Crotonöl, Tollkirschöl, Tabaköl), und nicht eintrocknende Oele (Mandelöl, Olivenöl, Rüböl), und die Anwendbarkeit der ersteren zu Firnissen.

Die, wie oben erwähnt, mit den Namen Talg, Schmalz, Oel bezeichneten natürlichen Fettkörper sind übrigens keine homogene Verbindungen, sondern Gemenge aus verschiedenen Fettarten, welche von einander sowohl in den speciellen physikalischen, als auch in den speciellen chemischen Eigenschaften mehr oder weniger abweichen und durch Anwendung verschiedener theils mechanischer, theils chemischer Mittel mehr oder weniger vollkommen von einander getrennt werden können. Drei dieser verschiedenen Fettarten sind besonders sehr verbreitet und bilden die wesentlichen Gemengtheile fast aller, sowohl vegetabilischer als thierischer, Fettsubstanzen. Sie haben den Namen Stearin (von *στέαρ*, Talg), Margarin (von *μάργαρον*, Perlmutter) und Elain (von *έλαιον*, Oel) erhalten. Das Stearin waltet besonders in den Talgarten, das Margarin in den Schmalzen, das Elain in den Oelen vor. Bei der Verseifung liefern sie eigenthümliche fette Säuren, die mit entsprechenden Namen belegt worden sind. Stearin und Margarin und ebenso Stearinsäure und Margarinsäure sind, mit wenigen Ausnahmen, überall dieselben, dagegen müssen im Allgemeinen zwei Arten von Elain und ebenso von Elainsäure unterschieden werden, je nach dem Ursprung aus einem trocknenden oder nicht trocknenden Oele.

Ausser den eben genannten drei besondern Fettarten, welche, wie erwähnt, mit einander in variirenden Verhältnissen vermengt die wesentliche Grundlage der meisten natürlichen Fettkörper ausmachen, hat man noch einige andere von mehr eingeschränktem Vorkommen zu unterscheiden, z. B. das Ricinusöl, Palmöl, Cocosnussöl, die thierische Butter, welche bei der Verseifung entsprechende fette Säuren liefern, von den einige sich wesentlich darin von der Stearin-, Margarin- und Elainsäure unterscheiden, dass sie flüchtig sind, auf Papier daher verschwindende Fettflecken veranlassen und eigenthümlich riechen. Daher die Unterscheidung der fetten Säuren in fixe und flüchtige. Dergleichen flüchtige fette Säuren liefernde Fettarten sind die Butter, der Bockstalg, der Fischthran, das Cocosnussfett, das Oel aus den Sabadillsaamen und aus dem Saamen von Croton Tiglium.

Wie manigfaltig übrigens die sauren Producte sind, welche aus den Fettsubstanzen bei der Verseifung hervorgehen, das gleichzeitig entstehende neutrale Product ist, mit Ausnahme einer einzigen Fettart, des Wallrathfettes, immer dasselbe, nämlich das schon berührte Glycerin.

Die Entmischung der Fettsubstanzen in fette Säuren und Glycerin findet übrigens nicht bloss unter der Einwirkung basischer Metalloxyde statt, sondern auch durch Einwirkung von Mineralsäuren, besonders von Schwefelsäure, welche sich hierbei mit einem aus dem Glycerin unter Ausscheidung von Wasserelementen entstandenen organischen Oxyde, Glyceryloxyd = $C^6H^{14}O^5$, zu einer gepaarten Schwefelsäure, Glycerin-Schwefelsäure = $C^6H^{14}O^5SO^3 + SO^3$, verbindet, während die fetten Säuren frei auftreten.

Auch ohne alle Mitwirkung von organischen Basen und Säuren erleiden die natürlichen Fettsubstanzen unter gewissen äusseren Verhältnissen dieselbe Art von Entmischung. In dem Zustande nämlich, in welchem die fetten Körper aus Theilen von Pflanzen oder Thieren erhalten werden, sind sie selten oder fast nie vollkommen rein, sondern enthalten Zellgewebe, Eiweissstoff oder Schleim u. s. w. eingemengt, welche in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit eine Art Fäulniss erleiden und dabei auf die Fette selbst wie Ferment wirken, so dass sie allmählig in fette Säuren und Glycerin zerfallen. Letzteres tritt dabei entweder rein auf oder erfährt eine weitere Zersetzung. Diese Art der Selbstentmischung der Fettsubstanzen wird das Ranzigwerden genannt. Ebenso verhält es sich, wenn die Fette der Destillation unterworfen werden. Man findet unter den Destillationsproducten dieselben Körper wieder, welche die respectiven fetten Säuren und Glycerin liefern, wenn sie bereits fertig gebildet in Destillirgefässen erhitzt werden. So rührt z. B. der Nase und Augen so äusserst reizende Dunst, welcher sich aus Fettsubstanzen beim Erhitzen bis zum Sieden entwickelt, vom Acrolein her, welches ein Zersetzungsproduct des Glycerins ist.

Diese so eben beschriebene unter so sehr verschiedenen Verhältnissen eintretende Zersetzungsweise der Fettsubstanzen in bestimmte fette Säuren und Glycerin hat die Ansicht hervorgerufen, dass erstere diese Verbindungen bereits fertig gebildet enthalten und somit eine eigenthümliche Art von Salzen darstellen aus fetten Säuren einerseits und einem basischen organischen Oxyd (Glyceryloxyd) andererseits bestehend, welches bei seinem Austritt aus der Verbindung unter Aufnahme von Wasserbestandtheilen in Glycerin sich umwandelt. Man nahm früher an, dass das Glyceryloxyd = C^3H^4O zusammengesetzt sei, allein die Constitution der Glycerinschwefelsäure beweist, dass es = $C^6H^{14}O^5$ sein muss und hiernach nicht die Basis der neutralen Fette sein kann. Geht man daher davon aus, dass jene Ansicht von der Constitution der Fette richtig ist, so muss man auch annehmen, dass in den Fetten mit den fetten Säuren das Oxyd eines Radicals von der Zusammensetzung, die man früher dem Glyceryl zuschrieb, enthalten, und dass 2 Aeq. von diesem Oxyd, bei seiner Trennung von den fetten Säuren, unter Wasseraufnahme sich in 1 Aeq. Glycerin umwandeln. Berzelius hat jenes hypothetische Radical Lipyl (von λιπος, Fett) und sein Oxyd Lipyloxyd genannt. Das Stearin, $C^{74}H^{140}O^7$, würde hiernach zusammengesetzt sein aus 1 Aeq. Stearinsäure und 2 Aeq. Lipyloxyd = $C^{68}H^{132}O^5 + 2C^3H^4O$,

welche die Stelle der zwei Wasseräquivalente in dem Stearinsäurehydrat einnehmen.

Wie schon früher erwähnt, liefert das reine Wallrathfett (Cetin), von *Physeter macrocephalus* u. a., kein Glycerin, sondern ein in Wasser unlösliches, nicht weiter verseifbares krystallinisches Fett, Aethyl = $C^{32}H^{68}O^2$, welches, ähnlich dem Glycerin, unter der Einwirkung der Schwefelsäure in ein basisches Oxyd, Cetyloxyd $C^{32}H^{66}O$, übergehen kann, und mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt Ceten (Wallrathätherin), $C^{32}H^{64}$, liefert. Es wird später von diesem Körper nochmals die Rede sein.

Das Thranfett, Phocenin oder Delphinin, von *Delphinus globiceps*, liefert bei der Verseifung neben Glycerin eine Säure, welche man früher als Delphin- oder Phocen-Säure unterschied, von der aber *Dumas* und *Moro* nachgewiesen haben, dass sie mit der Baldriansäure identisch ist.

(Vergl. II. Hauptabschnitt §. 331.)

Anhangsweise sind noch die nicht verseifbaren Fette zu erwähnen, welche sich zu den verseifbaren Fetten verhalten, wie die nicht gährungs-fähigen Zuckerarten zu den gährungs-fähigen, nämlich, ausser dem bereits erwähnten Aethyl, das Gallenfett oder Cholesterin ($C^{37}H^8O^1$), das Ambralfett oder Ambrein ($C^{22}H^{64}O$), und das Bibergeilfett oder Castorin. Sie werden durch Salpetersäure in gepaarte Stickstoffsäuren verwandelt.

Ausserdem reihen sich noch an die nicht flüchtigen Fettstoffe die Wachsorten an, welche fast ausschliesslich Pflanzenerzeugnisse sind und unter verschiedenen Namen im Handel vorkommen. Das chinesische oder japanische Wachs stammt von *Rhus succedaneum*, das Palmwachs von *Ceroxylon andicola*, das Myricawachs von *Myrica cerifera* ab. Das Acubawachs kommt wahrscheinlich von *Myristica acuba* und das Bieuhyawachs von *M. bieuhya*. Die Rinde des Zuckerrohres enthält eine grosse Menge Wachs, welches unter dem Namen *Cerosin* bekannt ist. Das aus den Zellen der Bienen gewonnene gewöhnliche Bienenwachs, welchem vorzugsweise der Name Wachs gegeben wird, findet sich gewiss in den Pflanzenstoffen schon fertig gebildet vor, welche den Bienen zur Nahrung dienen, doch haben auch neuere Versuche ausser Zweifel gesetzt, dass die grössere Menge des Waxes, welches bei den Bienen zwischen den Bauchringen ausschwitz, ein Umsetzungsproduct des von den Bienen genossenen Zuckers ist.

Die Bestandtheile der Wachsorten sind, abgesehen von fremden Beimengungen, ebenfalls ausschliesslich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; die beiden ersten sind, wie bei den bereits abgehandelten Fettsubstanzen, bei weitem vorherrschend und zu gleichen Aequivalenten in allen enthalten, nur rücksichtlich des Sauerstoffgehalts zeigen sich mehr oder weniger bedeutende Abweichungen. Sie schmelzen unter dem Siedpunkte des Wassers, sind aber nicht unverändert destillirbar, sondern werden zersetzt. Das ehemals officinelle sogenannte Wachsöl (*Oleum Cerae*) wurde durch trockene Destillation von Bienenwachs und mehrmalige Cohobation des anfangs butterartigen, grösstentheils aus Margarinsäure und Paraffin bestehenden, Destillats erhalten. Die Margarinsäure ist in Folge der wiederholten Erhitzungen zum Theil in einen flüssigen Kohlenwasserstoff, aus Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten bestehend, über-

gegangen, daher das cohobirte Destillat bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Acrolein und Fettsäure werden dabei nicht gebildet.

In Wasser, kaltem Aether und Weingeist sind die Wachsorten unlöslich, aber mehr oder weniger leicht löslich in siedendem Aether und Weingeist. Durch Kochen mit alkalischen Laugen werden sie mehr oder weniger leicht verseift, ohne gleichzeitige Bildung von Glycerin, am leichtesten verseift das japanische Wachs, welches überhaupt einer fetten Säure sich sehr ähnlich verhält und durch Erhitzen mit einem Gemeng aus Kalihydrat und Aetzkalk unter Entwicklung von Wasserstoffgas in eine solche (Sinesinsäure) verwandelt wird. Bienenwachs verwandelt sich unter solchen Verhältnissen in Stearinsäure und gasförmigen Wasserstoff. — Durch Behandlung mit Salpetersäure wird das Wachs endlich in Bernsteinsäure verwandelt, wobei zunächst dieselben Uebergangsproducte wie bei ähnlicher Behandlung der Stearinsäure entstehen, nämlich Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure.

Die natürlichen Wachsorten sind übrigens keine homogene Substanzen, sondern ebenfalls Gemenge aus verschiedenen, aber meistens isomeren Wachsorten, welche zunächst durch ihre verschiedene Löslichkeit in Weingeist unterschieden sind. So enthält das Bienenwachs einen in heissem Weingeist verhältnissmässig leicht löslichen (Cerin = $C^{16}H^{32}O$) und einen schwer löslichen (Myricin = $C^{20}H^{40}O$) Gemengtheil und ausserdem noch einen dritten in kaltem Weingeist leicht löslichen (Cerin).

§. 61.

Die Gruppe der flüchtigen Fettstoffe.

Die flüchtigen Fettstoffe unterscheiden sich von den nicht flüchtigen zunächst dadurch, dass sie auf Papier einen allmähig wieder verschwindenden Fettfleck veranlassen, auch die Finger nicht schlüpfrig, sondern rauh machen. Sie sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet, und gehören, was die natürlich vorkommenden anbetriift, fast ausschliesslich demselben an. Das im Mineralreiche vorkommende Steinöl stammt ursprünglich ebenfalls von Pflanzen her, denn es ist höchst wahrscheinlich ein Entmischungsproduct von untergegangenen Vegetabilien durch Feuer, gleichwie auch viele den natürlichen flüchtigen Fettstoffen ähnliche Körper unter den Producten der trockenen Destillation nicht flüchtiger organischer Substanzen sich vorfinden.

Die natürlichen flüchtigen Fettstoffe finden sich in den Vegetabilien bald durch die ganze Pflanze verbreitet, bald nur in einzelnen Theilen derselben, besonders den starkkriechenden. In manchen Pflanzen kommen zuweilen in verschiedenen Theilen derselben verschiedene flüchtige Oele vor, wie z. B. in der Arnicapflanze, im Orangenbaum. Gewöhnlich werden sie durch Destillation der ölhaltenden Pflanzensubstanzen mit Wasser gewonnen, indem man diese zu diesem Zwecke mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Wasser übergiesst, damit eine Zeitlang maceriren lässt und dann $\frac{2}{5}$ des Wassers abdestillirt. Das flüchtige Oel, obwohl weit minder flüchtig als Wasser, verdampft inmitten der Wasserdämpfe, sammelt sich gleichzeitig mit dem Wasser in der Vorlage und schwimmt auf diesem

oder sinkt darin unter, je nachdem es specifisch leichter oder schwerer ist. Immer bleibt aber doch ein Theil des Oels in dem Wasser gelöst, daher man auch bei gewissen ölarmen Substanzen, oder bei Bereitung von aetherischen Oelen im Grossen die Cohobation anwendet. Man giesst nämlich das bereits mit aetherischem Oele angeschwängerte Wasser auf eine neue Portion des Vegetabilis und destillirt von Neuem. Man gewinnt nun von dieser Portion eine grössere Menge Oel als von der erstern, weil das Wasser, mit welchem es gemengt übergeht, weniger davon zurückbehält. Bei sehr ölarmen Substanzen ist es zuweilen nöthig, diese Operation 2 — 3 Mal zu wiederholen, bevor eine Absonderung von Oel wahrgenommen werden kann. Ist das Oel sehr schwer verflüchtigbar, so setzt man dem Wasser Kochsalz zu, um dadurch den Siedpunkt und somit die Tension des Oels zu erhöhen. — Das also gewonnene Oel ist nicht immer Educt, zuweilen ist es auch Product aus der Einwirkung des Wassers auf gewisse in dem angewandten Material enthaltene Stoffe, welche sonst nichts mit flüchtigen Oelen gemein haben, wie z. B. das aetherische Mandelöl.

Manche Oele werden auch auf ganz einfachem mechanischem Wege durch Reiben und Auspressen der respectiven Pflanzentheile gewonnen (Citronöl).

Frisch bereitet erscheinen zwar die meisten Oele mehr oder weniger gelblich gefärbt, sind aber im reinsten Zustande meistens vollkommen farblos, doch besitzen einige eine eigenthümliche wesentliche Farbe, wie z. B. das Chamillen- und das Schafgarbenöl, welche schön blau gefärbt sind. An der Luft färben sie sich allmählig in Folge einer Veränderung, welche sie durch Absorption von Sauerstoff erleiden, wodurch sie auch dickflüssiger werden (verharzen) und an angenehmem Geruche verlieren. Sie haben sämmtlich einen ausgezeichneten Geruch, übereinstimmend mit dem der Vegetabilien, von denen sie abstammen, und einen aromatisch-scharfen, brennenden Geschmack. Sie sind in Wasser wenig löslich, dagegen ohne Ausnahme leicht löslich in starkem Weingeist und Aether, ebenso in stärkster Essigsäure und fetten Oelen. Sie selbst nehmen Schwefel und Phosphor und überhaupt die meisten Körper, welche auch von den fetten Oelen gelöst werden, auf. Jod bringt mit manchen eine Verpuffung hervor, daher derartige Mischungen vorsichtig, durch Eintragen des Jodes in das Oel oder die ölhaltige Mischung, aber nicht umgekehrt geschehen darf. Sie sind schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht entzündlich und brennen mit stark russender Flamme; einige entzünden sich beim Mischen mit rauchender Salpetersäure oder mit einer Mischung aus dieser und concentrirter Schwefelsäure. Sie sind reich an Kohlenstoff und Wasserstoff, viele bestehen allein daraus; andere sind gleichzeitig sauerstoffhaltig, einige wenige schwefelhaltig. Die ersteren sind ohne Ausnahme leichter als Wasser, die übrigen häufig schwerer.

Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest, in höherer Temperatur sämmtlich flüssig, in noch höherer (130 — 200°) kommen sie in's Sieden und verdampfen unverändert, wenn die Luft

nicht Zutritt hat, gegenfalls findet eine sehr rasche Sauerstoffabsorption statt, es tritt eine partielle Oxydation ein, das Oel färbt sich dunkler, und die Oxydation kann leicht bis zur Selbstentzündung sich steigern. — Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen flüchtigen Fettstoffe werden aetherische Oele (Essenzen), die starren dagegen Campher genannt.

Die natürlichen flüchtigen Fettstoffe sind selten homogene Substanzen, sondern, wie die natürlichen nicht flüchtigen Fette, meistens Gemenge aus verschiedenen flüchtigen Oelen, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten und ebenso auch in ihrer Zusammensetzung, letzteres aber nicht immer, wesentlich von einander abweichen. Manche bei gewöhnlicher Temperatur flüssige flüchtige Fettstoffe trennen sich in niedriger Temperatur in einen erstarrenden (Stearopten) und einen flüssigbleibenden (Eläopten) Theil. Die meisten flüchtigen Fettstoffe sind neutral, einige sauer (aetherischölige Säuren), wenige alkalisch; diese letzteren sind stickstoffhaltig. Manche lassen sich durch Behandlung mit kräftig oxydierenden Mitteln (Chromsäure, Salpetersäure) in Säuren verwandeln (Terpentinsäure, Anissäure).

Ihrer Zusammensetzung nach lassen sich die flüchtigen Fettstoffe, mit Ausnahme der pyrogenen, welche für sich eine besondere Abtheilung bilden, eintheilen in sauerstofffreie, sauerstoffhaltige und in schwefelhaltige.

a) Die sauerstofffreien flüchtigen Fettstoffe sind mit Ausnahme des erstarrenden Theils des Rosenöls, welcher an und für sich geruchlos ist und in seiner Zusammensetzung dem ölbildenden Gase entspricht, flüssig und von gleicher procentischer Zusammensetzung; sie enthalten nämlich in 100 Theilen auf 88,26 Kohlenstoff 11,74 Wasserstoff, was in Aequivalenten ausgedrückt mit der empirischen Formel C^5H^8 übereinstimmt. Die rationelle Formel entspricht aber bei einigen dem Doppelten, bei anderen dem Dreifachen, bei noch anderen dem Vierfachen von diesem Quantum. Sie sind ohne Ausnahme leichter als Wasser. Längere Zeit damit in Berührung setzen sie nicht selten einen krystallinischen Körper ab, welcher seiner Zusammensetzung nach wie ein Hydrat des Oels sich verhält, durch allmälige Incorporation von Wasser entstanden zu sein scheint und in Wasser weit löslicher ist als das Oel, woraus es sich gebildet. Wiederholte Cohobation mit Wasser scheint überhaupt diese Hydratbildung sehr zu begünstigen. Das Terpentinölhydrat ist gleich der Formel $C^{20}H^{32} + 6 H^2O$ zusammengesetzt.

Sie absorbiren trockenes Chlorwasserstoffgas und verbinden sich damit in bestimmten Verhältnissen theils zu krystallisirbaren (Kind's künstlicher Campher), theils zu flüssig bleibenden Verbindungen, worin auf 1 Aeq. Chlorwasserstoff (H^2Cl^2), je nach der Specialität des Oels, bald $C^{10}H^{16}$, bald $C^{15}H^{24}$, bald $C^{20}H^{32}$ enthalten ist, und woraus durch Destillation mit Aetzkalk die respectiven Kohlenwasserstoffe abgesondert erhalten werden können. — Es gehören zu den sauerstofffreien aetherischen Oelen besonders die Oele der Coniferen, Aurantiaceen und Piperaceen, also das Terpentinöl, Wach-

holder-, Sadebaum-, Copaiva-, Citronen-, Aepfelsinen-, Pommeranzenschalen-, Cubeben- und Pfefferöl, ferner der neutrale Theil des Baldrian- und Nelkenöls. Das Bergamottöl ist sauerstoffhaltig. Man hat diese Oele mit dem Collectivnamen Camphene bezeichnet.

b) Die sauerstoffhaltigen flüchtigen Fettstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur entweder flüssig oder fest (Campher).

Die flüssigen sauerstoffhaltigen Oele sind, was die quantitative Zusammensetzung und das chemische Verhalten anlangt, weit mannigfaltiger als die sauerstofffreien. Die rohen Oele sind meistens Gemenge, entweder aus einem sauerstofffreien Oele, welches in der quantitativen Zusammensetzung mit den vorhergehenden übereinstimmt, und einem sauerstoffhaltigen (Baldrianöl, Nelkenöl, Kümmelöl, Gaulteriaöl), oder aus einem in niedriger Temperatur erstarrenden (Stearopten) und einem nicht erstarrenden (Eläopten) Oele, welche am häufigsten beide sauerstoffhaltig sind (Anisöl, Fenchelöl, Pfeffermünzöl). Bezüglich ihres chemischen Verhaltens sind sie entweder neutral und durch Zutritt der Luft nicht säuerungsfähig (Lavendelöl, Cajeputöl, Pfeffermünz- und Krausemünzöl, Neroliöl, Bergamottöl, Rosenöl), oder neutral, aber bei Luftzutritt allmähig in eine ätherisch-ölige Säure übergehend (Römisch-Kümmelöl, Zimmetöl, Bittermandelöl), oder ursprünglich sauer, also den ätherisch-ölgigen Säuren unmittelbar angehörend (Nelkensäure, Baldriansäure, Spiräasäure), oder endlich basisch (Coniin, Nicotin), also den organischen Basen beizuzählen, dann stickstoffhaltig. Eine ganz eigenthümliche Zusammensetzung bietet das Gaulteriaöl dar, wovon später beim Salicin noch Erwähnung geschehen soll *).

Die Campher sind weisse, fettig anzufühlende, durchscheinende oder durchsichtige, krystallinische, feste Körper, schmelzbar, flüchtig, in Wasser sehr wenig löslich, löslich in Aether, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen, gewöhnlich von starkem Geruch und Geschmack. Sie kommen entweder in Vegetabilien rein vor, oder finden sich in den daraus gewonnenen ätherischen Oelen aufgelöst, und scheiden sich bei längerem Stehen derselben in niedriger Temperatur als Stearopten daraus ab. Unter den Camphern der ersten Art nimmt der japanische Campher oder der Campher im

*) Die im Handel vorkommenden ätherischen Oele sind häufig verfälscht, und zwar entweder mit einem fetten Oel, oder mit Weingeist, oder endlich mit einem wohlfeileren ätherischen Oele.

Einen Zusatz von fetten Oelen entdeckt man leicht, wenn man eine Probe von dem fraglichen Oele auf Papier erwärmt, wo dann ein Fettfleck zurückbleibt. Man kann auch das fragliche Oel mit seinem gleichen Gewicht Weingeist von 0,823 vermischen, der es vollkommen auflöst, wenn es rein ist, nicht aber wenn fettes Oel vorhanden, ausgenommen jedoch Ricinusöl, welches in solchem Weingeist ebenfalls löslich, allein sicher durch den Fettfleck erkannt wird.

Die Verfälschung durch Weingeist lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln: a) man schüttelt das Oel in einem engen Probircylinder mit Wasser, oder besser mit Kochsalzlösung. Ist nun die Menge des Weingeistes nicht unbeträchtlich, so erhält das Wasser ein milchigtes Ansehen, und das Volum des Oels nimmt ab, b) Das Oel wird in eine graduirte Röhre gegossen, das Volum bestimmt, und dann ein Stück geschmolzenes Chlorcalcium hineingelegt. Ist das Oel rein, so verändert es sich nicht,

engern Sinne, d. h. der Körper von dem der Gattungsname hergenommen, bei weitem die erste Stelle ein, einerseits wegen der Häufigkeit seines Vorkommens und seiner Anwendung, andererseits wegen des genauen Studiums, dem sein chemisches Verhalten bereits unterworfen ist.

Der japanische Campher ist ein Erzeugniß mehrerer zur Gattung *Laurus* gehöriger Bäume: in grösster Menge liefert ihn *Laurus Camphora*. Er findet sich darin in der ganzen Masse des Holzes vertheilt, häufig in grösseren Massen abgesondert. Ein einziger Baum liefert zuweilen 12 bis 24 Pfund. Das Holz wird in Stücken zersägt und in einem eisernen Kessel mit einem irdenen Helm, in welchem sich Reisser und Stroh befinden, mit Wasser destillirt; an diese setzt sich der Campher an. Dieser rohe Campher wird mit etwas Kalk oder Kreide und Kohle in flachen gläsernen Kolben sublimirt und bildet dann eine in kleineren Stücken leicht zu zerbröckelnde farblose, heildurchsichtige Masse, welche nur etwas leichter als Wasser ist, bei 175° schmilzt, bei 204° siedet und sich, ohne Zersetzung zu erleiden, vollständig in Dampf verwandelt, dessen specifisches Gewicht unter dem normalen Verhältnisse 5,317 ist. Im Uebrigen besitzt derselbe die oben bemerkten allgemeinen Eigenthümlichkeiten des Genus Campher. Aus dem Verhalten des Camphers gegen Chlorwasserstoff geht hervor, dass seine Zusammensetzung der rationellen Formel $C^{20}H^{22}O^2$ entspricht, welche 4 Vol. Dampf repräsentirt. Durch concentrirte Salpetersäure wird der Campher in der Kälte ohne Veränderung aufgenommen; damit erhitzt, wird er aber verändert und zu Camphersäure, $C^{10}H^{14}O^2$, oxydirt, welche sowohl im hydratischen, d. h. mit 1 Aeq. Wasser verbunden, als auch im wasserleeren Zustande gewonnen werden kann, in beiden Zuständen aber merkwürdige Verschiedenheiten darbietet. Wiederholt über wasserleere Phosphorsäure destillirt, verliert der Campher allen Sauerstoff gleichzeitig mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff und wird in einen flüssigen Kohlenwasserstoff, $C^{20}H^{28}$, verwandelt, welchen *Dumas* Camphogen, *Mitscherlich* Cymen (weil er im Römisch-Kümmelöl fertig gebildet enthalten ist) nennt. — Identisch mit dem japanischen Campher ist der Campher, welcher sich zuweilen aus mehreren von lippenblüthigen Pflanzen (*Lavendel*, *Salvei*, *Rosmarin*, *Majoran*) abstammenden aetherischen Oelen absondert. Verschieden ist dagegen der Pfeffermünzcampher, $C^{20}H^{40}O^2$, woraus ebenfalls mittelst Phosphorsäure ein eigener Kohlenwasserstoff, *Menthen* = $C^{20}H^{20}$, abgesondert werden kann.

Von dem japanischen Campher in der Zusammensetzung ebenfalls verschie-

enthält es nur wenig Alkohol, so schwillt das Chlorcalcium an der Oberfläche auf, enthält es mehr, so zerfliesst es zuletzt darin, man bringt dann noch ein Stück hinein und vergleicht darauf das Volum des übriggebliebenen Oels mit dem, welches zur Prüfung eingemessen worden war. Sollte übrigens die zweite Portion Chlorcalcium durch den ausgezogenen Alkohol nicht flüssig geworden sein, so hat man nur nöthig, einige Tropfen Wasser hinzuzusetzen, um ein Liquidum mit horizontaler Fläche unter dem Oele zu erhalten. c) Man vermischt einige Tropfen von dem flüssigen Oele, welches geprüft werden soll, mit einem klaren Oele und schüttelt sie. War das Oel rein, so entsteht ein klares Gemisch, enthielt es Weingeist, so wird es trübe.

Die Entdeckung der Verfälschung eines theuern ätherischen Oels mit einem wohlfeilern, z. B. Terpentinöl, ist müder leicht; man kann nur den Geruch als Kriterium benutzen, und auch dieser kann zuweilen täuschen, in so fern als manche Oele, wenn sie längere Zeit in nicht wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt wurden, einen terpentinähnlichen Geruch erlangen, auch wenn sie ursprünglich rein waren.

den ist der sogenannte Borneo- oder Sumatracampher, welcher von *Dryobalanops Camphora* abstammt, und im Handel in kleinen Stücken, die aus weissen, durchsichtigen, zerreiblichen Krystallen bestehen, vorkommt, im Geruch, Verhalten gegen die Lösungsmittel dem gewöhnlichen (japanischen) Campher ähnlich ist, aber erst bei 198° schmilzt und bei 212° kocht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{30}O^2$. Durch Behandlung mit wasserleerer Phosphorsäure geht er in Borneen, $C^{20}H^{32}$, einen mit den sauerstofffreien aetherischen Oelen der Coniferen und Aurantiaceen isomerischen Kohlenwasserstoff über. Durch Kochen mit mässig starker Salpetersäure wird er in Wasser und gewöhnlichen Campher verwandelt. Der flüssige Borneocampher oder das sogenannte Campheröl von Sumatra fliesst aus dem Einschnitten junger Bäume von *Dryobalanops Camphora* aus und ist in seiner Zusammensetzung dem Borneen vollkommen entsprechend, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dass der feste Campher aus ihm durch Incorporation von Wasserbestandtheilen sich erzeugt. — Das sich aus dem Anis-, Fenchel- und Sternanisöl in der Kälte absondernde Stearopten, Aniscampher, ist ein und derselbe Körper, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{20}H^{24}O^2$ entspricht.

An diese verschiedenen Campherarten schliessen sich noch an: der Alantcampher oder Helenin aus der Wurzel von *Inula Helenium*, der Asarcampher oder Asarin aus der Wurzel von *Asarum europaeum*, der Tabakcampher oder Nicotianin aus den Blättern von *Nicotiana Tabacum*, der Anemonencampher oder Anemonin, im Kraute von *Anemone Pulsatilla* u. a., das Coumarin in den Tonkabohnen und in *Asperula odorata*, endlich der in medicinischer Beziehung höchst wichtige Cantharidencampher oder Cantharidin, dem die Canthariden ihre blasenziehende Wirkung verdanken und dessen Zusammensetzung nach *Regnault* der Formel $C^{10}H^{12}O^4$ entspricht. Man stellt ihn folgendermassen dar:

Man zieht die Insecten mit Wasser aus, verdampft zur Trockene und behandelt den Rückstand mit heissem Alcohol. Diese Lösung wird ebenfalls verdampft, der Rückstand mit Aether extrahirt, der beim freiwilligen Verdampfen das Cantharidin in glimmerartigen Blättchen niederfallen lässt, welche man durch Waschen mit kaltem Weingeist von einer noch anhängenden gelben Materie befreit. Es ist unlöslich in Wasser, in Verbindung mit der gelben Materie wird es aber gelöst. Es ist leicht löslich in heissem Weingeist und krystallisirt daraus beim Erkalten. Aether und fette Oele nehmen es ebenfalls leicht auf. Von Essig- und Salzsäure wird es nicht gelöst. Es schmilzt beim Erhitzen und ist in höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

c. Schwefelhaltige aetherische Oele. Die meisten Cruciferen, besonders aber deren Saamen und die meisten Alliumarten liefern bei der Destillation mit Wasser ein schwefelhaltiges aetherisches Oel von höchst durchdringendem Geruch und beissen- dem Geschmack, welches in Wasser untersinkt und die Augen zu Thränen reizt.

Das Oel aus dem Senfsaamen und aus den zerstampften Zwiebeln von *Allium sativum* sind unlängst Gegenstände ausführlicher Untersuchungen Seiten der Herren *Will* und *Wertheim* gewesen, aus denen die interessante Thatsache hervorgegangen ist, dass beide Oele ein gemeinschaftliches Radical, Allyl = C^6H^9 , enthalten, welches im Senföl mit Schwefelcyan (Rhodan), im Knoblauchöl

mit Schwefel verbunden ist. Das Senföl ist demnach $C^6H^{10} + C^2N^2S^2$, das Knoblauchöl $C^6H^{10} + S$. Andere schwefelhaltige Oele sind nach den Untersuchungen von *F. Pless* Gemenge aus beiden, wie z. B. das Oel von *Thlaspi arvense*, *Alliaria officinalis*, *Raphanus Raphanistrum*, *Sisymbrium officinale* u. m. a. Durch Behandlung des Senföls mit Natronhydrat wird letzteres in Rhodanatrium und ersteres in Allyloxyd verwandelt, welches ebenfalls ein ölartiger Körper von eigenthümlichem, unangenehmem Geruche ist. Durch Behandlung des Knoblauchöls mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich neben Fällung von Schwefelsilber eine krystallisirbare Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd, woraus ebenfalls Allyloxyd isolirt werden kann. Wird das Senföl anstatt mit Natronhydrat mit Einfach-Schwefelkalium behandelt, so geht letzteres in Rhodankalium, ersteres in Knoblauchöl (Allylsulfür) über. Wendet man bei dieser Operation, statt Einfach-Schwefelkalium, eine höhere Schwefelungsstufe an, so erhält man ein Sublimat von nadelförmigen Krystallen, welche den intensivsten Geruch nach *Asa foetida* besitzen. (*Ann. d. Ch. u. Pharm.* LV. 300).

d. Endlich bilden die pyrogenen flüchtigen Fettstoffe oder sogenannten Brandöle die vierte Untergruppe der hierher gehörigen Körper. Sie sind Producte der durch Erhitzung bei Ausschluß der Luft bewirkten Entmischung nicht flüchtiger organischer Stoffe (vgl. II. Hauptabschnitt § 62). Sie sind theils flüssig, theils fest; theils sauerstoffhaltig, theils sauerstofffrei; theils neutral, theils sauer, theils alkalisch; die letzteren sind stickstoffhaltig und sollen bei den organischen Basen näher erwähnt werden.

Die rohen Brandöle sind, wie auch a. a. O. angegeben, sehr gemengte Producte von mehr oder weniger dicklicher Consistenz, bräuner Farbe, höchst unangenehmem Geruch und alkalischer oder saurer Reaction, je nachdem das Material reich oder arm an Stickstoff war. Die Ursache der alkalischen Reaction ist vorzugsweise beigemengtes Ammoniak, die der sauren beigemengte Essigsäure. Man nennt die rohen Brandöle gewöhnlich Theere.

Einige solcher Theere werden in der Medicin, besonders in der Veterinärpraxis, angewandt und in Apotheken vorräthig gehalten, z. B.:

das sogenannte Ziegelöl (*Oleum Laterum*) oder Philosophenöl (*Ol. Philosophorum*), durch Destillation nicht flüchtiger fetter Oele erhalten, indem man damit Ziegelmehl trinkt und das Gemisch der Destillation unterwirft. Es ist ein braunes, etwas dickflüssiges, stinkendes Oel von saurer Reaction, enthält als eigenthümliche Gemengtheile Oelsäure, Margarinsäure, Fettsäure und Acrolein und ausserdem kleine Mengen von den gewöhnlichen Producten der trockenen Destillation stickstoffreicher organischer Körper.

Der Thiertheer oder das sogenannte stinkende Thieröl (*Ol. animale s. Cornu Cervi foetidum*), durch trockene Destillation des Hirschhorns und anderer thierischer Substanzen, als Knochen, Fleisch, Blut u. dgl. gewonnen. Es ist eine sehr brandharzreiche, daher dickflüssige, braunschwarze Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruche und stark alkalischer Reaction.

Der Braunkohlentheer (*Ol. empyreumaticum Ligni fossilis*), ein schwarzbraunes dickes Oel von eigenthümlichem brenzlichen Geruch und schwach alkalischer Reaction, welches durch trockene Destillation der Braunkohlen gewonnen wird.

Bei der Rectification zerfallen die Theere zunächst in Brand-

harze, welche in dem Destillationsgefäße zurückbleiben, und in aetherische Brandöle, welche überdestilliren. Diese sind farblos oder wenig bräunlich gefärbt, dünnflüssig, von minder unangenehmem Geruche als die Theere, leicht entzündlich, absorbiren bei Luftzutritt mehr oder weniger rasch Sauerstoff, und färben sich gelb, braun, endlich wohl auch schwarz. Sie sind ebenfalls mehr oder weniger gemengte Producte.

Derartige gemengte aetherische Brandöle sind z. B.:

Das Bernsteinöl, *Oleum Succini rectificatum*, welches durch Rectification des bei der trockenen Destillation des Bernsteins gewonnenen Bernsteintheers (*Ol. Succini crudum*) erhalten wird. Es ist farblos oder blassgelblich und besitzt ein specif. Gewicht = 0,80.

Das Steinkohlentheeröl (*Oleum Litanthracis aethereum*) wird durch Destillation des Steinkohlentheers mit Wasser erhalten; es ist blassgelb, wird aber an der Luft allmähig braunroth, von widrigem Geruch, sehr flüchtig, reagirt alkalisch, ist ein gutes Lösungsmittel für Harze und Cautschuck, besitzt ein specif. Gewicht von ungefähr 0,93.

Das aetherische Thieröl (*Oleum animale aethereum s. Dippelii*). Es wird durch Destillation des Thiertheers und Rectification des Destillats mit Wasser, welche Rectification so oft wiederholt wird, bis das Oel farblos übergeht, erhalten; es ist farblos, nimmt aber in Berührung mit der Luft eine gelbliche Farbe an, was von dem Gehalt an Anilin herrührt, daher es nach der Rectification mit etwas Phosphorsäure farblos bleibt. Es ist sehr dünnflüssig, stark und widerlich riechend, löst sich leicht in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, reagirt, wenn es nicht mit Phosphorsäure rectificirt worden, alkalisch.

Das rectificirte Steinöl (*Ol. Petrae rectificatum*) gehört ohne Zweifel auch hierher; der Bergtheer oder flüssige Asphalt ist der entsprechende Theer und der feste Asphalt das entsprechende Brandharz. Das rohe Oel quillt an mehreren Orten der Erde von selbst hervor, besonders in Persien bei Baku, in Ava bei Rangoon, in Italien bei Amiano, in der Nähe von Tegernsee bei München u. a. O. Das Steinöl von Baku ist nur wenig gefärbt, besitzt ein specif. Gewicht zwischen 0,812 und 0,835 und siedet bei 121 bis 140°. Unterwirft man es einer fractionirten Destillation, so gewinnt man farblose Destillate von verschiedenen specif. Gewichten und verschiedenen Siedpunkten, woraus hervorgeht, dass es ein Gemeng von verschiedenen Oelen sein müsse, deren vollständige Trennung jedoch noch nicht geglückt ist. Das rectificirte Steinöl wird weder von concentrirter Schwefelsäure noch von gewöhnlicher Salpetersäure angegriffen und ist auch ohne Wirkung auf Kalium, woraus folgt, dass es sauerstofffrei ist. Die Flüssigkeit, welche den niedrigsten Siedpunkt hat, nämlich zwischen 95 und 105° enthält auf 1 Aeq. Wasserstoff noch 1 Aeq. Kohlenstoff. Das gewöhnliche (nicht rectificirte) Steinöl enthält Brandharz gelöst, ist von röthlich-gelber schillernder Farbe, besitzt ein specif. Gewicht = 0,836. Manche Arten von Steinöl, besonders das ostindische, sind sehr reich an Paraffin.

Durch eine sorgfältig geleitete fractionirte Destillation der aetherischen Brandöle, starke Abkühlung der Destillate oder successive Behandlung mit Alkalien und Säuren ist es gelungen, aus verschiedenen derselben verschiedene homogene Producte abzuscheiden, von denen mehrere in neuerer Zeit Gegenstände ausführlicher Untersuchungen gewesen sind, nur eins aber in solcher reiner Form in

arzneiliche Anwendung gekommen ist, nämlich das Creosot (vgl. II. Hauptabschnitt § 433). Anderweitige derartige pyrogene flüchtige Fettstoffe, welche, eben so wie Creosot, Gemengtheile der meisten Theere und gemengten Brandöle ausmachen, sind unter andern noch:

Paraffin, CH_2 , eine feste, weisse, krystallinische, fettglänzende, geschmack- und geruchlose Masse, schmilzt bei $43,7^\circ$, bildet in höherer Temperatur weisse Dämpfe und lässt sich unzersetzt sublimiren, ist entzündlich, verbrennt mit weisser heller Flamme, ohne Russ, wird weder von Säuren, noch von Alkalien, noch von irgend einem anderen Körper zersetzt, löst sich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, lässt sich mit Schwefel, Phosphor, Wachs und Harz zusammenschmelzen.

Naphthalin, $\text{C}^{10}\text{H}^{10}$, in weissen, silberglänzenden Blättchen, oder langen durchscheinenden Nadeln krystallisirt, von brennendem, aromatischem Geschmack und Geruch, schwerer als Wasser, schmilzt bei $79-85^\circ$, siedet bei 210° , destillirt mit Wasserdämpfen gemengt sehr leicht über, ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme, die einen dicken Rauch absetzt; in Wasser ist es sehr wenig, leicht in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen löslich. Von Essigsäure und Salzsäure wird es zu einer klaren rothen Flüssigkeit gelöst; von heisser Salpetersäure wird es in eine neue krystallinische Substanz, Naphthalinsäure, umgewandelt; mit Schwefelsäure behandelt, liefert es mehrere gepaarte Schwefelsäuren. Mit Chlor und Brom kann es sich in mehreren Verhältnissen verbinden; durch längere Einwirkung wird ihm jedoch ein Theil Wasserstoff entzogen, und es bilden sich Chloride von einem wasserstoffärmeren Radicale. — Das Paranaphthalin ist ein dem Naphthalin isomerer Körper, welcher erst bei 180° schmilzt und über 300° siedet, sich weder in Wasser, Weingeist noch Aether, wohl aber in Terpentinöl löst.

Phenyl oxyd oder **Phenol**, $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^2$, *Runge's* Carbonsäure, ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, welche bei $+8^\circ$ zu langen, vierseitigen Nadeln erstarrt, die erst bei $+34^\circ$ schmelzen, siedet bei $+187^\circ$, ist schwerer als Wasser, wovon es ein wenig gelöst wird, in Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse löslich, ebenso in Essigsäure, löst Schwefel und Jod auf, löst sich nicht in Ammoniak, wohl aber in fixen Alkalien, coagulirt Eiweiss, verbindet sich mit Schwefel- und Salpetersäure zu gepaarten Säuren. Kocht man die Phenolsalpetersäure (Phenicinsalpetersäure) mit Salpetersäure, so geht sie in Pikrinsalpetersäure über. Durch Behandlung mit Chlor und ebenso mit Brom wird aus dem Phenol ein Theil des Wasserstoffs eliminirt und an dessen Stelle Chlor (Brom) aufgenommen und Chlor- und Bromphenolsäure erzeugt. Die Chlorphenolsäure entsteht auch durch Einwirkung des Chlors auf Indigo, daher sie denn auch ursprünglich Chlorindoptensäure genannt wurde. Das Phenol entsteht auch bei der Destillation von Spirylsäurehydrat (Salicylsäure) mit Kalk, indem aus diesem letzteren 2 Aeq. Kohlensäure austreten, also ganz wie Benzol (Benzin) aus der Benzoësäure unter gleichen Verhältnissen entsteht. Das Product ist aber in letzterem Falle sauerstofffrei ($\text{C}^{12}\text{H}^{12}$).

Eupion, eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, specif. Gewicht 0,655 bei $+20^\circ$, geschmacklos, von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, siedet schon bei 47° , löst sich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, brennt mit heller, nicht russender Flamme, wird durch Alkalien und Mineralsäuren nicht zersetzt, löst Jod, Schwefel, Phosphor und Harze leicht auf, ist sauerstofffrei.

Kapnomor, eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehm gewürzhaftem

Geruch und sehr stechendem Geschmack, spec. Gewicht 0,9775 bei $+20^{\circ}$, siedet bei 185° , löst sich leicht in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, löst auch Schwefel, Phosphor, Harze. Brennt mit Hilfe eines Dochtes mit heller, aber russender Flamme, wird durch concentrirte Säuren und Alkalien zersetzt.

Picamar, der Körper, welcher allen empyreumatischen Stoffen den bitteren Geschmack verleiht. Eine farblose, dickliche, nicht gefrierbare Flüssigkeit, von schwachem Geruche, ausnehmend bitterem, hintennach brennendem Geschmack spec. Gew. 1,1 bei 20° , siedet bei 280° , sehr wenig in Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältnisse mischbar, löst Schwefel, Jod, Phosphor, Harze u. s. w., bildet mit Alkalien krystallisirbare Verbindungen.

Anilin und Leukolin sind organische Basen, vgl. § 67. 10. — Weniger untersuchte und bekannte Körper, von den es auch noch zweifelhaft ist, ob sie in den gemengten Brandölen präexistiren oder Producte sind der bei ihrer Darstellung angewandten Operationen, sind Cedrirt, Pittakal, Chrysen, Pyren, Pyrrhol u. s. w.

Ausserdem sind noch unter beschränkteren Verhältnissen mehrere andere homogene Brandöle dargestellt worden, so aus den Destillationsproducten des Fichtenharzes (von *Pinus maritima*), die Harznaphtha ($C^{14}H^8$), der Harzthran oder Retinol (C^8H^8), der Harztaig oder Retisterin ($C^{10}H^{14}$), ferner aus den Destillationsproducten des Drachenblutes (des rothen Harzes von *Pterocarpus Draco*), das Dracyl, $C^{14}H^{16}$, und das Draconyl, $C^{14}H^{14}$; aus den Destillationsproducten des Tolubalsamharzes das Toluin, $C^{14}H^{16}$, welches mit Salpetersäure Nitrotoluid liefert, das durch Schwefelwasserstoff in eine sauerstofffreie krystallisirbare organische Base, das Toluidin, $C^{14}H^{12}N^2$, verwandelt wird.

Ueber noch andere als Arzneimittel angewandte brandöhlhaltige Producte vgl. II. Hauptabschnitt § 63.

§ 62.

Die Gruppe der Harze.

Die Harze, Resinae, sind organische Producte, welche ebenfalls fast ausschliesslich aus dem Pflanzenreiche abstammen und höchst wahrscheinlich in den häufigsten Fällen aus einer Entmischung aetherischer Oele durch den atmosphärischen Sauerstoff hervorgehen. Sie fließen entweder in aetherischen Oelen gelöst aus der Rinde der Bäume und erhärten an der Luft, oder sie sind, dem Campher ähnlich, in dem Innern der Stämme und Wurzelstöcke abgelagert. Im Mineralreiche kommen die sogenannten fossilen Harze vor, deren Ursprung sich aber ebenfalls auf urweltliche Vegetationen zurückführen lässt. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde (Hartharze), oder weich und biegsam (Weichharze), in der Wärme meistens ohne Zersetzung schmelzbar, aber niemals ohne Zersetzung verdampfbar, leicht entzündlich und verbrennen mit heller russender Flamme. Sie schwimmen auf Wasser, darin unlöslich, mehr oder weniger leicht löslich in starkem Weingeist und Schwefelkohlenstoff, in Aether theils löslich, theils nicht, ebenso in aetherischen und fetten Oelen und alkalischen Flüssigkeiten. Sie lassen sich mit Schwefel, Phosphor und Fetten zusammenschmelzen; durch concentrirte Mineralsäuren werden sie in der Kälte aufgelöst, in der Wärme aber zersetzt. Der trockenen Destillation unterworfen, werden sie zerlegt,

und liefern viel entzündliches Gas und brandölige Producte, welche unter einander verschieden sind, je nach der Art des angewandten Harzes und je nach der Höhe der Erhitzung (vgl. den vorherg. § 61). Wird die Destillation nicht bis zur Verkohlung des Rückstandes gesteigert, sondern nur so lange unterhalten, als noch verhältnissmässig dünnflüssige Producte übergehen, so gehört der Rückstand zu den harzigen Körpern, welche man Brandharze nennt. Ein solches ist z. B. das sogenannte Bernsteincolophonium (Colophonium Succini), welches nun in Flüssigkeiten löslich ist, worin das ursprüngliche Harz nicht löslich war. Im Allgemeinen nennt man aber Brandharze die schwarzbraunen pechähnlichen Massen, welche bei der Destillation der Theere zurückbleiben, nachdem alles Brandöl überdestillirt ist. Es sind sehr complicirte Gemenge von sehr verschiedenen Stoffen, welche nur höchst unvollkommen von einander geschieden werden können, und reagiren entweder sauer oder alkalisch, je nach der Art des Theers, von dem sie geliefert worden sind. Das sogenannte Schwarzpech ist ein Gemeng aus unverändertem Fichtenharz und saurem Brandharz, und wird aus dem Rückstande von der Destillation des Pechtheeres, Behufs der Gewinnung des Pechöls, bereitet, indem man diesen in eisernen Kesseln abdampft, bis er so dick geworden, dass er beim Erkalten erstarrt.

Die natürlich vorkommenden Harze sind keine homogenen Körper, sondern meistens Gemenge aus mehreren Harzen, welche unter sich in ihren besondern Eigenthümlichkeiten verschieden sind. Nicht selten enthalten sie auch nichtharzige Einmengungen, denen sie eine besondere Färbung, Geschmack, Geruch und theilweise Auflöslichkeit in Wasser verdanken. Besonders reich an solchen fremden nichtharzigen Einmengungen sind die sogenannten Gummi- oder Schleimharze (Ammoniak, Galbanum, Stinkasand, Euphorbium, Gummigutt, Myrrhe, Weihrauch, Scammonium). Die Balsame sind Gemenge aus Harze und aetherischem Oele (Terpentin, Copaivabalsam, Meccabalsam, Perubalsam, Tolubalsam, flüssiger Storax).

Die reinen Harze, besonders die in häufigster Menge vorkommenden, sind meistens geschmack- und geruchlos und ohne besondere Wirkung auf die Thierkörper. Wo diess nicht der Fall ist, rührt es gewöhnlich von einem Rückhalt an aetherischem Oele her. Indess giebt es auch mehrere Harze, welche ohne aetherisches Oel zu enthalten durch einen besondern scharfen Geschmack oder eine drastische Wirkung specifisch charakterisirt sind, wie z. B. das Euphorbiumharz, das Guttharz, das Jalappen- und das Scammoniumharz. Gewöhnlich sind die Harze farblos, oder wenig gelblich oder bräunlich, einige aber doch eigenthümlich gefärbt, so das Guajac- und das Guttharz. Sie sind meistens amorph, einige aber auch krystallisirbar, so das eine saure Harz des Fichtenharzes, die Sylvinsäure.

Die reinen Harze bestehen ausschliesslich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; ersterer ist vorherrschend, und letzterer in geringster Menge vorhanden, so dass er lange nicht zur Wasserbildung mit dem vorhandenen Wasserstoff hinreicht. Von den gemengten Harzen enthalten einige wohl auch Stickstoff und Schwefel (Asa

foetida). Rücksichtlich der quantitativen Zusammensetzung sind verhältnissmässig bis jetzt wenige Harze untersucht, wo aber diess geschehen, hat man die Zusammensetzung meist in sehr einfacher Beziehung zu der Zusammensetzung des gleichzeitig vorkommenden Oels stehend gefunden. Es ist zu den Elementen des Oels eine gewisse Quantität Sauerstoff getreten, und gleichzeitig ein Theil des Wasserstoffes in Form von Wasser ausgetreten, keinesweges aber in einer dem zugekommenen Sauerstoff entsprechenden Menge, so beim Terpentin-, Fichten- und Copaivaharz.

In Betreff des chemischen Verhaltens bieten die Harze ebenfalls manche Verschiedenheiten dar; einige sind entschieden sauer, röthen in weingeistiger Lösung Lackmuspapier, treiben aus den kohlensäuren Alkalien die Kohlensäure aus und verbinden sich mit den Basen zu Salzen, sogenannte Harzseife; man nennt sie Harzsäuren, so die Sylvin- und Pininsäure, welche die wesentlichsten Gemengtheile des Fichtenharzes und des daraus gewonnenen Colophoniums ausmachen. Andere zeigen ein solches Verhalten nur in geringem Grade, noch andere verhalten sich vollkommen neutral.

Den Harzen in manchen Beziehungen nahe stehend, andererseits aber sehr verschieden, ist das sogenannte Federharz oder Cautschuck (*Resina elastica*), welches sich in Milchsaft vieler Gewächse, ganz besonders aber in *Siphonia elastica*, *Ureola elastica*, *Ficus indica* und *Artocarpus incisa* vorfindet. Aus den genannten Pflanzen wird es gewonnen, indem man am untern Theil des Stammes Einschnitte in die Rinde macht. Der Milchsaft, worin das Cautschuck emulsionsartig suspendirt ist, fliessen aus und trocknet an der Luft zu einer nicht mehr klebrigen elastischen Masse ein, welche nun unter dem Namen Cautschuck in den Handel kommt, aber ausser dem eigentlichen Cautschuck noch kleine Menge fremder Stoffe enthält, die gleichzeitig mit diesem in dem Milchsaft suspendirt oder in dem verdampften Wasser (60%) desselben aufgelöst waren. Dieses käufliche Cautschuck kommt entweder in 2—3 Zoll dicken Platten (Gummispeck, Cautschuckspeck) vor, welche aussen rau und braunschwarz, innerlich porös, undurchsichtig, weiss, dem Käse sehr ähnlich sind, und von dem nicht vollständig ausgetrockneten Eiweissstoff beim Zerschneiden einen fauligen Geruch verbreiten, oder in Form von Flaschen, welche man auf die Art gewinnt, dass man den Milchsaft auf Thonformen wiederholt aufstreicht, die verschiedenen aufgetrichenen Schichten über freiem Feuer, durch dessen Rauch sie die mehr oder weniger schwarzbraune Farbe erlangen, trocknet, bis der Ueberzug die erforderliche Dicke erhalten hat, worauf man die innere Form zerschlägt oder durch Aufweichen in Wasser entfernt.

Dieser Cautschuck ist ein wenig leichter als Wasser, in diesem, in Weingeist, verdünnten Mineralsäuren, verdünnten und concentrirten Alkalien unlöslich, und widersteht auch der Einwirkung der meisten ätzenden Gase, als des Chlorgases, des schwefeligen und salzsauren Gases, des Ammoniakgases und des Kieselfluorwasserstoffgases. Von salpetersaurem Gase dagegen wird es ziemlich schnell zerstört, ebenso von höchst concentrirter Schwefel- und Salpetersäure. In weingeistfreiem Aether quillt es gallertartig auf, so dass es sich darin vertheilen lässt und scheinbar eine Auflösung bildet, die Menge des wirklich gelösten ist aber nur sehr gering (2 Drachmen auf 16 Unzen). Aehnlich verhält es sich

gegen Terpentinöl und andere Substanzen dieser Art. Es schmilzt bei 125° und bildet eine theerartige, schmierige, äusserst zähe Masse, die fast gar nicht wieder fest wird; im Lichte gehalten lässt es sich entzünden und brennt mit dickem Rauche. In Destillationsgefässen einer allmählig gesteigerten Temperatur ausgesetzt, wird es zum grössten Theile in einen höchst entzündlichen Dampf verwandelt, welcher in gut abgekühlten Recipienten zu einer braun gefärbten öligen Flüssigkeit sich verdichtet, woraus durch wiederholte Rectification ein farbloses, höchst leichtes Oel gewonnen werden kann, welches, ebenso wie das reine Cautschuck selbst, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht.

§ 63.

Die Gruppe der Farbstoffe.

In vielen Pflanzen, seltener in Thieren, sind eigenthümliche isolirbare organische Zusammensetzungen enthalten, welche im Allgemeinen dadurch charakterisirt sind, dass sie entweder schon ursprünglich in der Pflanze eine ausgezeichnete Färbung besitzen, oder doch diese nach ihrer Ausscheidung aus der Pflanze unter gewissen äusseren Verhältnissen erlangen und diese Färbung auch auf viele andere, an sich farblose Körper überzutragen fähig sind, daher sie auch in dieser Beziehung vielfältig, theils mittelbar, theils unmittelbar in der Malerei, Färberei, Zeugdruckerei Anwendung finden. Man bezeichnet diese Körper daher im Allgemeinen mit dem Namen Farbstoffe.

Zu den Farbstoffen der ersteren Art (primäre, d. h. ursprünglich farbige Farbstoffe) gehören unter anderen: Curcumin aus der Wurzel von *Curcuma longa*, Luteolin aus dem Kraute von *Reseda luteola*, Morin aus dem Holze von *Morus tinctoria*, Rhein aus der Rhabarberwurzel, Polychroit aus dem Safran (gelbe Farbstoffe); das Cathamin aus dem Sallor, das Santalin aus dem Sandelholz, der Krapppurpur oder Alizarin, das Carminroth aus der Cochenille (rothe Farbstoffe); das Chlorophyll oder Blattgrün; Anthokyan oder Blumenblau. Zu den Farbstoffen der letztern Art sind zu zählen: das Fernambukroth (Brasilin), das Haematoxylin, das Indigblau, das Flechtenblau (Orcein) und Flechtenroth (Erythrin).

Viele Farbstoffe sind krystallisirbar, viele gehören zu den nicht krystallisirbaren Extractivstoffen oder sind zugleich mit solchen Körpern gemengt, daher ihre Darstellung im reinen Zustande entweder nicht immer möglich oder mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, was in sehr vielen Fällen noch durch den Umstand erschwert wird, dass mehrere besondere Farbstoffe in einer und derselben Pflanze vorkommen. In ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten weichen die Farbstoffe mannigfaltig von einander ab. Die meisten enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Bestandtheile, andere ausserdem noch Stickstoff; viele sind vorzugsweise in Wasser löslich, andere nähern sich den Harzen und lösen sich nur vorzugsweise in Weingeist auf; noch andere stehen bezüglich ihres chemischen Verhaltens den Säuren sehr nahe (z. B. Carthamin, Rhein, Gentianin), andere zeigen ein mehr basisches Verhalten (z. B. Berberin).

In der Technik unterscheidet man substantive und adjective Farbstoffe. Substantive Farbstoffe nennt man solche, die eine dauernde Färbung der Stoffe unmittelbar bewirken, sofern es nur möglich ist, sie mit dem Gewebe in die innigste Berührung zu bringen. Sie sind nämlich an und für sich in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich, daher kann auch die innige Berührung selten durch unmittelbares Zusammenbringen der beiden Körper, des zu färbenden und des färbenden, erreicht werden, sondern man muss letztere entweder durch Entmischung, oder durch Vereinigung mit leicht wieder zu entfernenden Lösungsmitteln auflöslich machen und sich auf dem Zeuge wieder regeneriren lassen. Ein derartiger Farbstoff ist z. B. der Indigo. Adjective Farbstoffe sind in Wasser lösliche Körper, welche nur mit Hülfe eines Aneignungsmittels sich dauerhaft auf das Zeug befestigen lassen, so dass sie beim nachherigen Spülen mit Wasser nicht wieder entfernt werden. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass der Farbstoff mit dem Aneignungsmittel, womit das zu färbende Zeug imprägnirt ist, eine unlösliche chemische Verbindung eingeht, welche nun da, wo sie entstanden, fest haften bleibt. Das Aneignungsmittel wird gewöhnlich Beize genannt. Die meisten in der eigentlichen Färberei angewandten vegetabilischen Pigmente sind Beizfarben, und die durch sie hervorgebrachten Färbungen gehören nicht unmittelbar dem angewandten Farbstoff an, sondern der Verbindung desselben mit dem Beizmittel, welches gewöhnlich Thonerde, Zinnoxid, Eisenoxd oder auch Gerbsäure ist.

Die meisten organischen Farbstoffe werden durch kürzere oder längere Einwirkung des Lichtes, in Folge von Sauerstoffaufnahme, gebleicht; auch schwefelige Säure macht sie verschwinden, aber nicht dadurch, dass sie dieselben zerstört, sondern farblose Verbindungen mit ihnen eingeht; durch Schwefelsäure und andere Mittel kann die schwefelige Säure ausgetrieben werden, wodurch der Farbstoff mit seiner früheren Farbe wieder erscheint. Chlor bleicht die organischen Farbstoffe dauernd, indem es dieselben zerstört, meistentheils ebenfalls durch Zuführung von Sauerstoff.

Von den im Handel vorkommenden gemengten Farbstoffen sind besonders interessant der Lackmus wegen seiner sehr allgemeinen Anwendung als Reagens, und der Indigo durch die vielfachen Producte, zu deren Entstehung er unter der Einwirkung chemischer Agentien Veranlassung giebt. Auch wird derselbe als Arzneimittel benutzt und ist auch als solches von der Ph. Bor. ed. VI. aufgenommen worden.

Der Lackmus wird aus verschiedenen Arten Flechten, besonders *Lecanora tartarea* und *Rocella tinctoria*, durch einen eigenthümlichen Gährungsprocess bereitet. Die Flechten werden gemahlen, mit faulem Urin und Kalk zu einem Brei zerrührt, dieser einige Zeit an der Luft stehen gelassen, bis er eine violette Farbe angenommen, darauf noch durch einen Zusatz von Pottasche, Kreide oder gebranntem Gips verdickt und endlich in kleine Würfel geformt. Bei diesem Prozesse erleidet besonders der in den Flechten enthaltene Flechtenzucker (Orcin, $C^{16}H^{16}O^4$.) unter dem Einflusse des aus dem faulenden Harn sich ent-

wickelnden Ammoniaks und des atmosphärischen Sauerstoffes mannigfaltige Veränderungen, in deren Folge er unter Ausscheidung von Wasser und Assimilation von Ammoniak und Sauerstoff in Farbestoffe übergeht, welche mit einem Theil des Ammoniaks, Kalks oder Kalis die blauen Verbindungen bilden, denen der Lackmus seine Farbe verdankt. Zu diesen Verbindungen gehören besonders das Orcein, $C^{14}H^{20}N^2O^8$, und das Azolitmin, $C^{12}H^{20}N^2O^{10}$. — Nach neueren Versuchen von Schunch soll das Orcein nicht ursprünglich in den Flechten enthalten, sondern ein Entmischungsproduct des Lecanorins (Lecanorsäure, $C^{10}H^{16}O^8$) sein, welche unter anderen beim Kochen mit Alkalien, am besten concentrirter Barytlösung, in $2CO^2$ und $C^{10}H^{16}O^4$ zerfällt (Ann. d. Ch. u. Pharm. LIV, 257).

Der Indigo wird hauptsächlich aus Pflanzen, den Gattungen Indigofera, Isatis und Nerium angehörend, auf folgende Weise bereitet. Die in der Blüthe stehenden Pflanzen werden abgeschnitten, in besonderen Behältern mit Wasser übergossen und der Gährung überlassen. Die durch diese Gährung gelb gewordene Flüssigkeit wird in ein anderes Behälter abgelassen und die Flüssigkeit darin in heftige Bewegung versetzt, theils um die Kohlensäure zu entfernen, theils um sie möglichst mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung zu bringen. Die Flüssigkeit fängt nun bald an, sich blau zu färben, setzt blaue Körner und Flocken ab; dieser Niederschlag wird endlich gesammelt, mit Wasser ausgekocht, abgepresst und in grössere Stücke zusammengeknetet, getrocknet und nun als Indigo in den Handel gebracht. Nicht selten werden aber noch vorher, um das Gewicht zu vermehren, mannigfaltige erdige Theile theils während der Ausscheidung, theils beim Pressen zugesetzt. — Der Indigo stellt eine dichte, leichte, zerreibliche, undurchsichtige blaue Masse dar mit einem Stich in's Purpurfarbene, nimmt beim Reiben mit glatten Körpern Kupferglanz an. Je metallglänzender dieser Strich und je geringer das specif. Gewicht des Indigo's, desto besser ist der Indigo, d. h. desto mehr blauen Farbestoff enthält er. Er ist in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren, die Salpetersäure ausgenommen, und verdünnten Alkalien unlöslich. Beim Erhitzen entwickelt er einen purpurfarbenen Rauch, verkohlt zum Theil und hinterlässt endlich die anorganischen Einnengungen in Form von Asche, welche bei gutem Indigo höchstens 10 Proc. betragen darf.

Nach den Untersuchungen von Berzelius ist der Indigo des Handels ein Gemenge von Indigblau, Indigleim, Indigbraun und Indigroth mit mehr oder weniger erdigen Theilen. Durch successive Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Kalilauge und starkem Weingeist können der Indigleim, das Indigbraun und das Indigroth, sowie auch der grösste Theil der erdigen Einnengungen ausgezogen werden, so dass endlich das Indigblau, welches den Werth des Indigo's bestimmt, jedoch selten mehr als 50 Proc. beträgt, fast rein zurückbleibt. Auch kann man reines Indigblau erhalten, wenn man 1 Theil gemahlten guten Indigo und 1 Theil Traubenzucker oder Honig mit einem Gemenge von $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Aetznatronlösung und 40 Th. Weingeist von 75% mischt und in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln stehen lässt. Nach einigen Stunden wird die klare, schön rothe Flüssigkeit mit einem Heber in eine grössere Flasche abgelassen und leicht bedeckt einige Tage stehen gelassen. Das Indigblau wird durch Aufnahme von Sauerstoff regenerirt und scheidet sich nun allmählig in mikroskopischen Krystallschuppen aus, welche man Anfangs mit Weingeist und zuletzt mit heissem Wasser aussüsst.

Das reine Indigblau zeichnet sich durch eine tief purpurblaue Farbe und den

kupferfarbenen Strich aus, verwandelt sich bei 230° in einen purpurfarbenen Rauch und sublimirt grösstentheils unzersetzt in purpurfarbenen Blättchen und platten Prismen. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Durch Chlor wird es in verschiedene zum Theil sehr merkwürdige Producte verwandelt, welche besonders von *Erdmann* einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden sind, ebenso durch Brom. Von rauchender Schwefelsäure wird es zu einer tiefblauen Flüssigkeit aufgelöst, indem verschiedene gepaarte Indigblauschwefelsäuren entstehen, je nach der Quantität der angewandten Schwefelsäure und je nach der Dauer der Einwirkung. Durch Salpetersäure wird es zunächst in Indigsalpetersäure (Nitrospiroylsäure) und endlich in Pikrinsalpetersäure verwandelt (vgl. II. Hauptabschnitt § 50). Mit concentrirter Aetzkalklösung bei 150° gekocht, wird es in eine braune Salzmasse verwandelt, die, durch eine Säure zersetzt, eine neue Säure, Chrysanilsäure $C^{20}H^{20}N^4O^5 + H^2O$, giebt. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren färbt sich diese blauroth und zerfällt in zwei neue Körper, einen unlöslichen, blauschwarzen indifferenten Körper, und eine aufgelöst bleibende Säure, die Anthranilsäure, $C^{14}H^{12}N^2O^3 + H^2O$, welche krystallinisch, farblos, von säuerlichem Geschmack, in heissem Wasser, Alkohol und Aether sich leicht löst, bei 135° sich unverändert sublimirt, darüber erhitzt in Kohlensäure und Anilin, $C^{12}H^{14}N^2$, zerfällt.

Die Zusammensetzung des reinen Indigblaues entspricht der empirischen Formel $C^{16}H^{10}N^2O^2$; es wird von *Berzelius* als das Oxydul eines ternären Radicals, welches er Inden, $C^{16}H^{10}N^2 = Iv$, nennt, betrachtet, daher Indenoxydul genannt. Durch Erwärmung mit sehr verdünnter Salpetersäure oder Chromsäurelösung wird es aufgelöst und höher oxydirt, nämlich zu Indenoxyd IvO^4 (Isatin). Durch Behandlung mit Kali geht dieses in Isatinsäure, $C^{16}H^{12}N^2O^5$, über, welche jedoch von Basen nicht getrennt werden kann, ohne wieder in Isatin oder Indenoxyd sich zu verwandeln.

Das Indigblau wird bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden durch leicht oxydirbare Stoffe (schwefelige und phosphorige Säure, Eisen- und Zinnoxidul, Schwefelkalium, Schwefelantimon, Schwefelarsen, gährende organische Substanzen, Krümelzucker) sehr schnell zu Indigweiss, Isatinoxidul, $C^{16}H^{12}N^2O^2 = IvO^2$, von *Berzelius*, reducirt, und es beruhen eben hierauf die mannigfaltigen, in der Färberei mit dem Namen Indigküpe bezeichneten Ueberführungen des Indigo's in auflöslicher, auf die Stoffe applicirbarer Form.

In pharmaceutischen Laboratorien hat man nicht selten schwefelsaure Indiglösung (sogenanntes Sächsischblau) zu bereiten. Dieses geschieht am besten folgendermaassen. In einem mehr hohen als weiten Cylinderglas mit abgeschliffenen Rändern werden 4 Theile gute rauchende Schwefelsäure eingegossen, darauf 1 Th. fein gemahlener und darauf wieder gut ausgetrockneter bester Indigo in kleinen Portionen eingetragen, so dass jede starke Erhitzung möglichst vermieden wird. Nach dem jedesmaligen Eintragen wird das Glas mit einer Glasplatte bedeckt und durch Umschwenken die Vermengung bewirkt. Sobald alles Pulver eingetragen ist, lässt man die Mischung 6—8 Stunden ruhig stehen und giesst sie hierauf in ein anderes Gefäss, welches die erforderliche Wassermenge, 24—30 Theile, enthält, spült das Gefäss behutsam mit etwas Wasser aus und trägt nun in die saure Flüssigkeit mit etwas Wasser zerrührte geschlemmte Kreide ein, bis kein Aufbrausen mehr wahrgenommen werden kann. Nachdem der Schaum

sich gesetzt, giesst man die Mischung auf ein leinenes Seihetuch und lässt die klare Flüssigkeit abfließen. Das Abgeflossene kann nöthigenfalls noch durch Papier filtrirt werden.

§ 64.

Die Gruppe der Bitterstoffe.

Mit dem wenig bezeichnenden Namen Bitterstoffe hat man zur Zeit eine an einzelnen Arten sehr reiche Classe von neutralen Pflanzenstoffen belegt, welche, im Allgemeinen, mehr durch negative, als durch positive Eigenschaften von den vorhergehenden sich unterscheiden. Ihr positiver Charakter ist der bittere Geschmack, welcher aber auch vielen Körpern aus den vorhergehenden Gruppen eigenthümlich ist. Viele sind krystallisirbar, daher ihre vollkommene Reindarstellung möglich, andere sind unkrystallisirbar, oder haben wenigstens bis jetzt noch nicht in krystallisirter Form dargestellt werden können, daher in vollkommen reiner Form noch unbekannt. So weit die elementare Zusammensetzung dieser Stoffe untersucht worden ist, so enthalten sie als Bestandtheile meist nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, einige ausserdem noch Stickstoff und bilden dadurch den Uebergang zu den alkalischen Bitterstoffen oder Alkaloiden. Bezüglich ihres chemischen Verhaltens lässt sich ebenfalls nichts allgemein Gültiges aufstellen. Mehrere derselben verhalten sich ganz indifferent; andere haben das Vermögen, sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen zu verbinden, während noch andere mehr die Eigenschaften einer Säure haben. Manche lösen sich in Wasser und Weingeist, andere sind in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, lösen sich aber in Weingeist und Aether. Einige sind durch mehrere merkwürdige Metamorphosen, die sie unter gewissen Einflüssen erleiden, ausgezeichnet, z. B. Salicin, Amygdalin. (Vgl. II. Hptabschn. § 140.)

Bemerkenswerthe aus arzneilichen Pflanzenkörpern gewonnene oder mit solchen in gewissen nahen Beziehungen stehende Bitterstoffe sind folgende:

Absynthiin. Der Bitterstoff des Wermuths, von *Mein* rein und krystallinisch dargestellt, in Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich, nicht flüchtig, harzähnlich, und wie diese in alkalischen Flüssigkeiten leicht löslich (Ann. der Ph. VIII. 61.).

Aesculin oder Polychrom. Verschiedene Vegetabilien, wie die Rinde der Rosskastanie, der Esche, des Quassiaholzes u. a., geben, mit heissem Wasser ausgezogen, eine Flüssigkeit, welche bei durchfallendem Lichte gelb, bei reflectirtem aber blau erscheint. Dieser Stoff ist von *H. Trommsdorf* am genauesten untersucht und auch analysirt und gemäss der Formel $C^{16}H^{18}O^{10}$ zusammengesetzt befunden worden (Ann. der Pharm. XIV. S. 189.).

Ein weisses, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes, Pulver, geruchlos, von schwach bitterm Geschmack, sehr leicht in kochendem Wasser löslich, während es vom kalten an 600 Th. erfordert; in 24 Theilen siedend heissem Weingeist von 0,798 spec. Gew., nicht in Aether löslich. 1 Th. macht $1\frac{1}{2}$ Millionen Theile Wasser schillernd, Säuren heben die Erscheinung auf, Alkalien rufen sie wieder hervor.

Antiarin. Das giftige Princip des Upas Antiar oder indischen Pfeilgiftes, eines von *Antiaris toxicaria* abstammenden Gummiharzes, welches besonders von

Mulder genau untersucht und analysirt worden ist. Es krystallisirt in farblose n silberfarbigen Blättchen, dem äpfelsauren Bleioxyd ähnlich, ist geruchlos, in 27. kochendem, 251 kaltem Wasser, 70 Weingeist und 2792 Aether löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien vermehren die Löslichkeit. Nicht flüchtig, an der Luft unveränderlich, ist gemäss der Formel $C^{14}H^{20}O^5$ zusammengesetzt, wozu im krystallisirten Zustande noch 2 Aeq. Wasser zuzurechnen sind. Es ist das heftigste Pflanzengift. Wird in eine nicht stark blutende Wunde nur 1–2 Milligramme gebracht, so erfolgt sogleich Erbrechen, Verzuckungen und in kürzester Zeit der Tod. (*Edm. Journ. XV. 419.*)

Athamantin. Das bittere Princip von *Athamanta Oreoselinum*, von *Winkler* und *Schnedermann* erforscht und analysirt. Es bildet eine sehr lockere leichte, blendend weisse Masse von höchst zarten Nadeln, ähnlich dem Amianth, mitunter auch lange, farblose, rechtwinkelige Prismen und Pyramiden, riecht eigenthümlich ranzig seifenartig, schmeckt ranzig bitterlich, hintennach etwas kratzend, schmilzt in der Wärme zu einer öligen Flüssigkeit, wird in höherer Temperatur zersetzt und liefert unter anderen Baldriansäure, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, verbindet sich unverändert mit Chlorwasserstoffsäure und schwefeliger Säure in bestimmten Verhältnissen. Beim Erwärmen zersetzen sich diese Verbindungen sehr leicht in Salzsäure oder schwefelige Säure, Baldriansäurehydrat und einen eigenthümlichen neutralen, fettähnlichen Körper, Oreoselon. Aetzende Alkalien rufen dieselbe Zersetzung hervor. Die Zusammensetzung des Athamantins entspricht der Formel $C^{24}H^{30}O^7$ (*Ann. d. Pharm. LI. 315.*)

Cathartin auch *Cytisin* nennen *Fenculle* und *Lussaigne* den nicht krystallisirbaren extractartigen Bitterstoff der *Cassia Senna*, welchem die purgirenden Eigenschaften der *Senna* zukommen und sich auch in *Cytisus alpinus*, *Anagyris foetida* und *Coronilla foetida* vorfinden soll. Nach *Heerlein* wirkt dieser Stoff nicht purgirend, wofür auch der Umstand spricht, dass die Sennesblätter durch Ausziehen mit Weingeist, worin das sogenannte Cathartin löslich ist, ihre purgirende Eigenschaft nicht einbüßen.

Colocynthin nannte *Vanquelin* den mit stark drastisch-purgirender Wirkung begabten, nicht krystallisirbaren, extractartigen Bitterstoff der *Coloquinten*, welchen man durch Extraction des von den Kernen befreieten Marks mit kaltem destillirten Wasser und Verdunsten im Wasserbade erhält. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Die Lösung giebt mit Alkalien keinen Niederschlag, fällt aber mehrere Metallsalze. — Dem *Colocynthin* im arzneilichen und chemischen Verhalten mehr verwandt ist das *Bryonin* aus der Wurzel von *Bryonia alba* und *dioica* und das *Scillitin* aus *Scilla maritima*, welche jedoch beide in Aether unlöslich sind.

Cetrarin. Das ehemals mit diesem Namen bezeichnete bittere Princip des isländischen Mooses ist nach den neuesten Untersuchungen von *Schnedermann* und *Knop* eine Säure, welcher sie daher den Namen *Cetrarsäure* gegeben haben. Ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{34}H^{22}O^{15}$. Sie bildet ein lockeres Gewebe glänzender haarfeiner Krystalle von blendend weisser Farbe, die unter dem Mikroskop als lange Nadeln erscheinen. Sie besitzt einen intensiv rein bitteren Geschmack, ist in Wasser kaum löslich, leicht in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether, gar nicht in ätherischen und fetten Oelen, sehr leicht dagegen in alkalischen Flüssigkeiten, welche dadurch einen intensiv bitteren Geschmack annehmen. Frisch bereitet sind diese Lösungen rein und lebhaft

gelb gefärbt, beim Stehen an der Luft aber nehmen sie bald eine bräunliche Farbe an, die allmählig, schnell in der Wärme, dunkelbraun wird, wobei der bittere Geschmack in dem Maasse sich vermindert. Ausserdem kommt in derselben Flechte noch eine zweite den fetten Säuren sich anreihende Säure vor, welche die oben genannten Entdecker derselben Lichenstearinsäure genannt haben. Sie schmeckt nicht bitter. (Ann. der Pharm. LV. S. 144 u. ff.)

Cocculin oder Picrotoxin, das giftige betäubende Princip der Kokkelskörner. Die geschälten, durch Auspressen vom fetten Öele befreiten Körner werden mit Weingeist ausgezogen, von dem erhaltenen Auszuge der Weingeist abdestillirt, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Das Oel, welches sich abscheidet, wird abgenommen, und die wässerige Flüssigkeit einige Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen. Das Cocculin, welches sich ausscheidet, wird durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gereinigt. 1 Pfund liefert 2 Drachmen. Es krystallisirt in Nadeln und in durchsichtigen Blätchen, ist geruchlos, schmeckt stark bitter, reagirt auf Papier weder sauer noch alkalisch, löst sich in 25 Theilen kochendem und 150 Th. kaltem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether. Auch von verdünnten Säuren und Alkalien wird es leichter als vom blossen Wasser gelöst, doch geht es damit keine Verbindungen ein. Es ist nicht flüchtig; die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{10}H^{12}O^4$ (Ann. d. Pharm. X. 192).

Caincin. Das bittere Princip der Wurzel von *Chiococca racemosa*, welches *Pelletier* und *Caventou* entdeckt und von *Liebig* analysirt worden ist. Die Wurzel wird mit Weingeist ausgezogen, und der Weingeist abdestillirt. Der Rückstand in der Retorte wird mit kochendem Wasser behandelt, und die bittere Lösung so lange mit Kalkmilch versetzt, bis sie nicht mehr bitter schmeckt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Kleesäure und Weingeist gekocht, und aus der weingeistigen Lösung das Caincin in Krystallen gewonnen.

Es krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, ist geruchlos und von höchst unangenehm bitterem, scharfem Geschmack. Es bedarf gegen 600 Theile Weingeist und Aether zur Lösung; in Wasser ist es leichter löslich; die Auflösungen röthen Lackmuspapier. Es ist theilweis unzersetzbar sublimirbar. Durch Mineralsäure wird es zersetzt. Alkalische Flüssigkeiten lösen es leicht, liefern aber damit keine krystallisirbaren Verbindungen. Durch Säuren wird es daraus unverändert niedergeschlagen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^8H^{14}O^4$. Die Krystalle enthalten $9\frac{1}{2}\%$ Wasser, welches durch Basen vertreten werden kann, daher *Liebig* es als *Cainciasäure* bezeichnet.

Cuicin. Nach *Scribe* das bittere Princip aller bitteren Pflanzen der Familie der Cynarocephalen. Krystallisirt in weissen, seidenglänzenden durchscheinenden Nadeln, ist geruchlos und schmeckt rein bitter, ist neutral und an der Luft unveränderlich; in Weingeist sehr leicht löslich, fast unlöslich in Wasser, ebenso in Aether, ätherischen und fetten Öelen, wird durch concentrirte Mineralsäuren zersetzt. Es schmilzt beim Erhitzen und wird zersetzt. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{22}H^{36}O^{10}$.

Cusparin. Das bittere Princip der ächten Angusturarinde, wird erhalten, indem man die Rinde kalt mit Weingeist auszieht, den Auszug bis auf $\frac{2}{3}$ und darunter abdestillirt und den Rückstand der Frostkälte aussetzt, die gebildeten Krystalle nach dem Auspressen der Mutterlauge mit eiskaltem Wasser und Aether aussüsst, darauf in Weingeist von 0,83 spec. Gew. löst, mit Bleioxydhydrat schüttelt, filtrirt und die Lösung verdunstet.

Es bildet weisse nadelförmige Krystalle, welche in 20 Th. Wasser von 15° und in 9 Th. siedendem Wasser, leichter in Weingeist, nicht in Aether löslich sind. Es schmilzt in gelinder Wärme und wird dann zersetzt. Die wässerige und weingeistige Lösung wird durch Gallustinctur gefällt.

Daphnin. Findet sich in der Rinde aller Daphnearten; erscheint in weissen, durchsichtigen, geruchlosen, säulenförmigen Krystallen, besitzt einen bitteren, etwas herben Geschmack. Es ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser, so wie in Weingeist und Aether löslich. Die Lösungen sind neutral, werden nicht durch Metallsalze gefällt.

Elaterin. Das stark brechenenerregende bittere Princip von *Momordica Elaterium*, von *Morries* entdeckt und von *Zuenger* analysirt. Der Saft wird vollständig abgedampft, der Rückstand so lange mit wasserfreiem Weingeist ausgekocht, bis er nicht mehr gefärbt erscheint, die Lösung filtrirt, bis auf die Hälfte verdunstet und darauf mit Wasser vermischt. Der Niederschlag wird mit Aether ausgewaschen, und aus dem Rückstande durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist das reine Elaterin erhalten. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden, sechseckigen Tafeln, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, aber schon in 5 Theilen kaltem und 2 Th. kochendem Weingeist löslich. Die Lösungen reagiren neutral. In rauchender Salpetersäure löst es sich ohne Zersetzung auf, von Salzsäure und anderen verdünnten Säuren wird es nicht aufgenommen, ebenso nicht von Alkalien, von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Es schmilzt in hoher Temperatur und wird zersetzt. Schon $\frac{1}{8}$ Gran bewirkt Erbrechen und Laxiren. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{28}O^5$ (Ann. der Pharm. XXXII. 359).

Ergotin hat *Wiggers* ein extractartiges Präparat aus dem Mutterkorn (*Secale cornutum*) genannt, worin das wirksame Princip dieses letztern enthalten sein soll. Das zerstoßene Mutterkorn wird zuerst mit Aether ausgezogen und dann mit Weingeist ausgekocht. Die weingeistige Flüssigkeit wird verdunstet und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, welches das Ergotin nicht löst. Im vollkommen trockenen Zustand stellt es ein braun-rothes, beim Erwärmen eigenthümlich riechendes, bitterlich schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Aether unlöslich ist, von Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten aber gelöst wird. (Ann. der Pharm. I. 171.)

Fraxinin, von *Keller* aus der Rinde von *Fraxinus excelsior* dargestellt. Die Rinde wird mit heissem Wasser ausgezogen, der erhaltene Auszug mit Bleiessig gefällt, darauf filtrirt, aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, abermals filtrirt und das Filtrat verdunstet. Das Fraxinin krystallisirt in feinen sechseckigen an der Luft unveränderlichen Prismen, welche sich leicht in Wasser und Weingeist, schwer in Aether lösen. Die Lösung besitzt einen intensiv bitteren Geschmack und schillert wie die von *Aesculin*.

Lactucin. Das bittere Princip des *Lactucariums*, des eingetrockneten Saftes von *Lactuca virosa* und *sativa*, welches erhalten wird, wenn mit einem Messer Einschnitte in die Pflanze gemacht werden. Das fein zerriebene *Lactucarium* wird mit einem Gemisch aus 19 Th. starkem Weingeist und 1 Th. Essigsäure so lange extrahirt, als dasselbe noch einen bitteren Geschmack annimmt. Die weingeistige Flüssigkeit wird dann mit einem gleichen Volum Wasser vermischt und mit Bleiessig ausgefällt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und die abermals filtrirte

Lösung so schnell wie möglich bei 50 bis 60° zur Extractdicke verdunstet. Das Extract wird mit wasserfreiem Weingeist ausgezogen, dann abdestillirt, der Rückstand mit Aether extrahirt, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das auskrystallisirte Lactucin erscheint in feinen gelblichen Nadeln, welche geruchlos sind, anhaltend bitter schmecken, in 60—80 Theilen kaltem und in weniger warmem Wasser sich lösen. In Weingeist ist es leichter und in Aether schwerer löslich. Es besitzt weder saure noch basische Eigenschaften. Wird die wässrige Lösung von nicht völlig reinem Lactucin auf 60° erhitzt, so wird es zersetzt, wird braun und verliert den bitteren Geschmack. In der Wärme schmilzt es und wird zersetzt, ebenso beim Zusammenbringen mit concentrirten Mineralsäuren (Ann. d. Pharm. XXXII. 85, wo auch die Resultate der von *Waltz* unternommenen Analyse des Lactucariums von *Lactuca virosa* verzeichnet sind.)

Columbin. Das bittere Princip der Columbowurzel. Die gestossenen Wurzeln werden mit heissem Weingeist von 0,805 ausgezogen, der Auszug bis auf $\frac{1}{2}$ abdestillirt und der Rückstand in einem offenen flachen Gefässe sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen scheidet sich das Columbin aus. Es wird mit Weingeist abgewaschen, dann in heissem Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. 1 Pfund Wurzel giebt 2 Drachmen.

Es krystallisirt in schönen, durchsichtigen, vertikalen rhombischen Prismen; ist geruchlos, schmeckt sehr bitter und zeigt weder saure noch alkalische Reaction; es löst sich in 35 Theilen kochendem Weingeist von 0,835, wenig in kaltem Wasser, Weingeist und Aether. Auch von aetherischen Oelen wird es gelöst und von Essigsäure von 1,040 spec. Gewicht in demselben Verhältnisse wie vom kochendem Weingeist, krystallisirt aus der sauren Lösung in regelmässigen Krystallen, schmilzt in der Wärme und wird in höherer Temperatur zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber und später mit dunkelrother Farbe. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{22}H^{32}O^9$.

Limonin. Das bittere Princip der Citronen- und Apfelsinenkerne. Die gereinigten, aber nicht geschälten Kerne werden mit Wasser zu einem Teig angestossen, und derselbe mit kaltem Weingeist extrahirt. Die weingeistige Lösung wird verdunstet und heiss filtrirt; nach dem Erkalten scheidet sich das Limonin als weisses krystallinisches Pulver aus.

Es besitzt einen rein bitteren Geschmack, ist in Wasser, Aether und Ammoniakflüssigkeit sehr schwer löslich, leichter aber in Weingeist und Essigsäure und am leichtesten in reiner Kalilauge. Aus der essigsauren Lösung wird es leicht in Krystallen gewonnen, die keine Spur von Essigsäure enthalten. Es ist nicht flüchtig, kann aber eine Temperatur von + 240° ertragen, ohne zersetzt zu werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit bluthrother Farbe gelöst, Wasser scheidet es wieder unverändert aus. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{42}H^{56}O^{12}$ (Ann. der Pharm. LI. 338).

Pikrolichenin. Von *Atms* in der *Variolaria amara*, einer durch bitteren Geschmack ausgezeichneten Flechte, entdekt. Die Flechte wird mit Weingeist ausgekocht, von dem erhaltenen Auszug der Weingeist zu $\frac{2}{3}$ abdestillirt, und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach mehreren Wochen ist das Pikrolichenin herauskrystallisirt; die Krystalle werden von der dicken, aus Harz etc. bestehenden Masse durch verdünnte kohlensaure Kalilösung befreit, durch mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt.

Es stellt im reinen Zustande ungefärbte, durchsichtige, an der Luft beständige, sehr flache vierseitige Doppelpyramiden dar, ist geruchlos und von inten-

siv-bitterm Geschmack, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether zu sauer reagirenden Flüssigkeiten. Durch Mineralsäure wird es nur schwierig, leicht dagegen durch kaustische Alkalien zersetzt (Ann. d. Pharm. 1. 61).

Populin. Neben Salicin in der Rinde von *Populus tremula, alba* und *graeca* enthalten. Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, die Abkochung mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrat das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, abermals filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten concentrirt und an einem kalten Orte zum Auskrystallisiren des Salicins hingestellt. Scheidet sich kein Salicin mehr aus, so wird eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali zugesetzt, wodurch das Populin gefällt wird. Es wird zwischen Lösspapier ausgepresst und durch Auflösen in kochendem Wasser und abermaliges Krystallisirenlassen gereinigt. Es kann auch aus den Blättern von *Populus tremula*, welche kein oder nur Spuren von Salicin enthalten, gewonnen werden.

Es bildet ein farbloses, voluminöses, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver, welches mehr denn 1000 kaltes und nur 70 Th. kochendes Wasser zur Lösung bedarf. Auch in kochendem Weingeist ist es ziemlich leicht löslich. Es besitzt einen bittersüßlichen Geschmack, schmilzt in der Wärme und wird in höherer Temperatur zersetzt. Verdünnte Mineralsäuren vermehren die Löslichkeit in Wasser, concentrirte zersetzen es.

Quassin, das krystallisirbare bittere Princip des Holzes von *Quassia amara* und *excelsa*, wird nach *Wiggers* auf folgende Weise erhalten. Das zerkleinerte Holz wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, das Decoct filtrirt und auf $\frac{1}{3}$ des Gewichts vom angewandten Holz verdunstet. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit gelöschtem Kalk vermischt und nach einigen Tagen das Ganze filtrirt. Das Filtrat wird fast bis zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit Weingeist von 80° ausgezogen, und dann der Weingeist abdestillirt. Das zurückgebliebene Extract wird in wasserfreiem Weingeist gelöst, und die Lösung mit Aether vermischt, wodurch eine braune Masse abgeschieden wird. Das Auflösen in Weingeist und Füllen mit Aether wird so oft wiederholt, bis nach der Verdunstung des Aethers das Quassin bei Zusatz von wenig Wasser in reinen Krystallen zurückbleibt. Acht Pfund Holz geben nur 1 Drachma.

Es bildet sehr kleine, weisse, undurchsichtige Krystalle, ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt ausserordentlich bitter, bedarf über 200 Theile kaltes Wasser zur Lösung; durch Säuren, Salze und leicht lösliche organische Stoffe wird aber die Löslichkeit sehr vermehrt. Das beste Lösungsmittel ist wasserfreier Weingeist; aus dieser Lösung scheidet es sich aber beim Verdunsten nicht in Krystallen aus, wenn nicht zuvor etwas Wasser zugesetzt worden. Es schmilzt in der Wärme und wird in höherer Temperatur zersetzt. Gerbsäure bringt in der wässerigen Lösung einen Niederschlag hervor (Ann. d. Pharm. XXI. S. 40).

Quercin, ein in der Rinde von *Quercus Robur*, jedoch nur in geringer Menge, enthaltenes krystallisirbares bitteres Princip, welches von *Gerber* zuerst dargestellt worden. Die Rinde wird mit Wasser, welches $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure enthält, ausgekocht, die Abkochung mit Kalkmilch versetzt, und der aufgelöste Kalk durch kohlensaures Kali niedergeschlagen. Die klar filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Consistenz eines dünnen Extracts verdunstet, dann mit 80procentigem Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestillirt und der Rückstand einige Tage an einem kalten Orte stehen gelassen. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Es bildet kleine weisse Krystalle, ist geruchlos und von stark bitterm Ge-

schmack, in 12 Th. Wasser von 19°, noch leichter in kochendem löslich, in wasserfreiem Weingeist, Aether und Terpentinöl unlöslich. Aus der salzsauren und essigsäuren Lösung krystallisirt es ohne Veränderung aus. Von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure wird es zersetzt. Von Gerbsäure wird die wässerige Lösung nicht gefällt (Arch. d. Pharm. XXXIV. 167).

Phloridzin. II. Hauptabschnitt § 530.

Das Phloridzin ist von *Stass* einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden, es ist darin dem Salicin ähnlich, dass es unter Mitwirkung von verdünnten Mineralsäuren in Zucker und einen neuen Körper, Phloretin, zerfällt. In seinem Verhalten zum Ammoniak und zum Sauerstoff gleicht es dem Orcin; es werden Ammoniak und Sauerstoff incorporirt, und das Phloridzin in einen eigenthümlichen Farbstoff, das Phloridzein, verwandelt.

Salicin. Vgl. II. Hauptabschnitt § 528.

Neuerdings hat *Piria* das Salicin einer wiederholten Untersuchung unterworfen, woraus fast unzweifelhaft hervorgeht, dass es eine gepaarte Verbindung aus Zucker und einem eigenthümlichen krystallisirbaren Körper, welchen er Saligenin nennt. Um es in diese beiden Körper zu zerlegen, reicht es hin, eine wässerige Lösung von Salicin mit etwas Schwefel- oder Salzsäure anzusäuern, bis zum Aufwallen zu erhitzen und dann wieder abkühlen zu lassen. Die Flüssigkeit hat nun die Eigenschaft erlangt, nachdem sie mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und filtrirt worden, Eisenoxydsalze sehr intensiv blau zu färben. Wird die wässerige Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser den Körper, von dem diese Reaction herrührt, auf und hinterlässt ihn nach dem Verdunsten in Gestalt von perlmutterfarbigen Krystallen. Es ist das Saligenin.

Die wässerige Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten Krümelzucker, worin sich der ursprünglich vorhanden gewesene Rohrzucker unter dem Einflusse der Säure umgewandelt hat.

Das Saligenin löst sich in 15 Th. Wasser von 22°, viel mehr in kochendem Wasser. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln wie Eiweisswasser. Aether und Weingeist lösen es sehr leicht. Verdünnte Säuren verwandeln es in der Wärme sehr schnell in Saliretin um, einen in Wasser und Ammoniak unlöslichen, in Alkohol, Aether und fixen Alkalien löslichen Körper, dessen Zusammensetzung von der des Saligenins durch ein Minus an Wasserbestandtheilen sich unterscheidet. Das Saligenin ist nämlich $C^{14}H^{16}O^4$, das Saliretin $C^{14}H^{12}O^2$

(also gleich dem Bittermandelöl), das Salicin ist $C^{14}H^{16}O^4 + C^{12}H^{20}O^{10}$. — Diese leichte Umwandelbarkeit des Saligenins ist Ursache, dass es sich nach der obigen Weise nicht gut darstellen lässt, indem man die secundäre Bildung einer ziemlich grossen Menge Saliretin nicht vermeiden kann. Ein besseres Mittel bietet das Synaptas (der eigenthümliche albuminartige Körper in den Mandeln) dar: schüttelt man 50 Theile fein gepulvertes Salicin mit 200 Th. destillirten Wassers und 3 Th. des nach *Robiquet* bereiteten Synaptases in einer Flasche und erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade bis auf 40°, so verwandelt sich das Salicin in dem Maasse, als es sich auflöst, in 6—12 Stunden vollständig in Krümelzucker und Saligenin, wovon ein grosser Theil aus der Flüssigkeit schon in kleinen Rhomboëdern anschiesst. Der Rest kann durch Aether ausgezogen werden, welcher beim freiwilligen Verdunsten eine in grossen perlmutterfarbenen Tafeln krystallisirte Masse zurücklässt. Durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren wird es gereinigt. Anstatt des Synaptases

könnte man auch eine Emulsion von süßen Mandeln anwenden, allein der Aether zieht aus dieser fettes Oel auf, und andererseits erschwert das Casein der Mandeln die Trennung der aetherischen Flüssigkeit.

Unterwirft man das Salicin der Einwirkung eines kräftig oxydirenden Körpers (z. B. Chromsäure, vgl. a. a. O. Anmerk.), so verwandelt sich das darin enthaltene Saligenin in spirylige (salicylige) Säure oder Spiräasäure, welche mit der Benzoësäure isomerisch ist, während der Zucker in Kohlensäure und Ameisensäure zerlegt wird. Ist dagegen das oxydirende Medium zwar stark genug, das Saligenin zu zersetzen, z. B. stark verdünnte Salpetersäure, aber nicht den Zucker, so verbindet sich dieser mit der spiryligen Säure zu einem neuen gepaarten Körper, welchen Piria Helicin genannt hat. Mit concentrirter Salpetersäure wird Stickoxyd und Kohlensäure entwickelt, während endlich Pikrinsalpetersäure zurückbleibt.

Der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, verliert das Salicin allmählig 1, 2 und 3 Aeq. Wasserstoff, während 1, 2 und 3 Aeq. Chlor an dessen Stelle treten, und die Körper entstehen, welche Piria Chlor-, Bichlor- und Perchlorsalicin genannt hat, und welche unter Einwirkung von Synaptas ganz dieselbe Zerlegung erleiden, wie Salicin, nur dass anstatt gewöhnlichen Saligenins entsprechende chlorhaltige Körper entstehen. Dem Chlor ähnlich verhält sich Brom.

Wird nach Hoffmann Salicin und chloresaures Kali in siedendem Wasser gelöst und der Flüssigkeit in kleinen Portionen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, so nimmt die Mischung eine tief orangegelbe Farbe an; es entwickelt sich eine grosse Menge Kohlensäure, während sich Krystalle von Chloranil ($C^{12}Cl^4O^4$) ausscheiden, welches ebenfalls aus dem Saligenin entsteht.

Santonin. Das Santoninbitter wurde gleichzeitig von Kahler und Alms entdeckt in den Blumenspitzen mehrerer Arten Artemisia, namentlich A. santonica und judaica, einem Gemenge von Blüten, Blumenknospen und unreifem Saamen, welches unter dem Namen Wurmsaamen (Sem. Cinae) im Handel vorkommt. Es wurde später von H. Trommsdorff näher untersucht und von Liebig und Eittling analysirt. Man verbindet die Bereitung desselben am besten mit der des aetherischen Oels.

Acht Pfund grüblich gestossenen Saamens werden in einer Destillirblase mit einer hinreichenden Wassermenge übergossen und der Destillation unterworfen, so lange als noch etwas Oel überzugehen scheint. 1 Pfund reiner Saamen liefert 4 Scrupel bis 2 Drachmen. Es ist blassgelb oder fast farblos, von durchdringendem Geruch nach dem Saamen und bitterlich campherartigem Geschmack, leichter als Wasser, enthält Sauerstoff.

Zu dem Rückstande in der Blase wird nun 2 Pfund Kalkhydrat eingerührt, das Ganze abermals $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch im Kochen erhalten, darauf auf ein Sieb gegossen und nach Ablauf der Flüssigkeit ausgepresst. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser angerührt, wieder ausgekocht und ausgepresst. Die vereinigten Flüssigkeiten werden bis auf 12 bis 16 Theile verdunstet, darauf mit gleichviel höchst rectificirtem Weingeist vermischt und das Gemisch 24 Stunden hingestellt. Darauf wird es klar colirt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure behutsam neutralisirt, damit das in dem freien Kalk aufgelöste Harz niederfalle, dann von dem harzigen Bodensalze abgegossen, nochmals Salzsäure bis zur merklichen sauern Reaction zugefügt, das Ganze aufgekocht und nun durch 48 Stunden ruhig hingestellt. Die noch unreinen Krystalle werden durch Auflösen in heissem Weingeist von 80% und Umkrystallisiren gereinigt.

Es krystallisirt in plattgedrückten sechsseitigen Säulen, in rechteckigen Tafeln und in federartigen farblosen Krystallen, welche am Sonnenlichte gelb werden und dabei mit Heftigkeit zerspringen; durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren werden sie wieder weiss. Es ist geruchlos, schwach bitter, bedarf 4- bis 5000 Theile kochendes Wasser zur Auflösung, aber nur 43 Weingeist von 0,843 spec. Gewicht bei 17° Temperatur, in heissem Weingeist ist es sehr leicht löslich, minder löslich in Aether, wovon es in der Kälte 75 Th. bedarf. Verdünnte Säuren vermehren die Löslichkeit in Wasser wenig, sehr aber die Alkalien, besonders in der Siedehitze. Es geht mit ihnen krystallisirbare Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein. In der Wärme schmilzt es und sublimirt auch zum Theil unzeretzt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{26}O^8$ (Ann. d. Pharm. XI. 190. 208).

Smilacin, auch Parillin und Salsaparin genannt, ist der in der Wurzel von *Smilax Sarsaparilla* enthaltene krystallisirbare Bitterstoff, welchen man erhält, wenn man die Wurzel mit höchst rectificirtem Weingeist und in der Siedehitze auszieht, die erhaltene Tinctur bis auf $\frac{2}{3}$ abdestillirt und den Rückstand durch mehrere Tage sich selbst überlässt. Die gebildeten Krystalle werden dann durch wiederholtes Auflösen in heissem Weingeist und Umkrystallisiren gereinigt.

Es ist weiss, pulverförmig, krystallinisch, in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist schwer löslich, leichter in Aether und kochendem Weingeist. Säuren vermehren die Auflöslichkeit in Wasser sehr, aus der salzsauren Lösung wird es beim Erkalten und freiwilligem Verdunsten in seidenglänzenden Krystallen gewonnen. Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C^{18}H^{20}O^6$ (Ann. d. Pharm. XV. 74). — Mit dem Smilacin soll nach *Buchner* das aus der China nova von *Winkler* dargestellte Chinovabitter identisch sein.

An die neutralen Bitterstoffe schliessen sich die sogenannten kratzenden Extractivstoffe an, welche aber, wegen ihrer Löslichkeit in Wasser, noch weniger allgemein in reiner krystallinischer Form darstellbar sind. Dabin gehören unter anderen: das Senegin aus der Wurzel von *Polygala Senega*; das Saponin aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* und *Gypsophila Struthium*; das Atharnithin oder Cyclamin aus der Wurzel von *Cyclamen europaeum*.

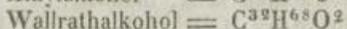
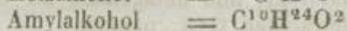
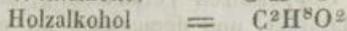
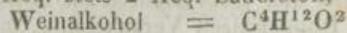
§ 65.

Die Gruppe der Alkohole.

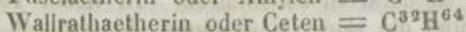
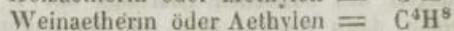
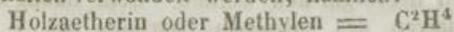
Die Alkohole sind ausschliesslich Entmischungsproducte organischer Körper und werden fertig gebildet in keinem organisirten Körper angetroffen. Wir kennen gegenwärtig mit Sicherheit deren vier, nämlich den Weinalkohol, den Holzalkohol, den Amyl- oder Fuselalkohol und den Wallrathalkohol. Der Wein- und Amylalkohol sind Entmischungsproducte des Zuckers, der Holzalkohol ist ein Entmischungsproduct des Holzes, der Wallrath ist ein Entmischungsproduct des Wallrathfettes (vgl. S. 107). Sie sind, mit einziger Ausnahme des Letzteren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und behalten auch diesen flüssigen Zustand in sehr niederer Temperatur bei, in höherer Temperatur verdampfen sie unverändert. Die Dämpfe

sind leicht entzündlich. Ganz besonders sind aber die Alkohole durch ihre chemischen Verhältnisse charakterisirt.

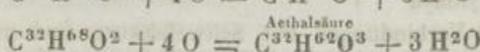
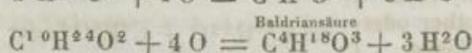
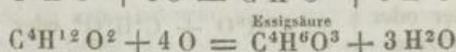
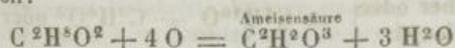
Sie sind aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, letzterer ist aber bei keinem in hinreichender Menge vorhanden, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu erzeugen. Sie enthalten in 1 Aeq. stets 2 Aeq. Sauerstoff, nämlich:



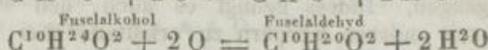
Durch geeignete Mittel können den Alkoholen diese 2 Aeq. Sauerstoff mit der zur Wasserbildung hinreichenden Menge Wasserstoff in Form von Wasser entzogen und dieselben dadurch in 4 polymerische Kohlenwasserstoffe von gleicher procentischer Zusammensetzung aber durchaus abweichenden physikalischen und chemischen Eigenschaften verwandelt werden, nämlich:



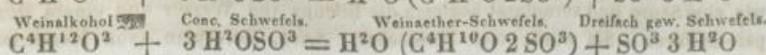
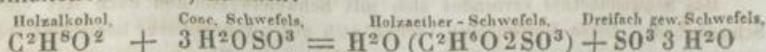
Unter den geeigneten Verhältnissen nimmt 1 Aeq. Alkohol 4 Aeq. Sauerstoff auf und verwandelt sich in 1 Aeq. Säure und 3 Aeq. Wasser, nämlich:

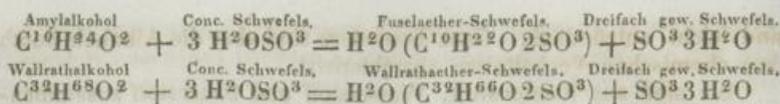


Bei beschränktem Sauerstoffzutritte werden nur 2 Aeq. Sauerstoff aufgenommen und 2 Aeq. Wasserstoff treten in Form von Wasser aus; das Zurückbleibende wird Aldehyd genannt, nämlich:

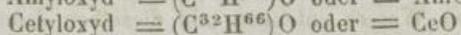
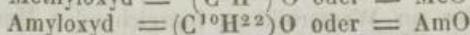
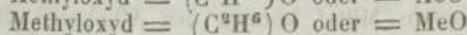
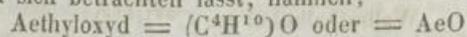


In Berührung mit höchst concentrirter Schwefelsäure werden sie gleichmässig zersetzt, die Hälfte des Sauerstoffs tritt in Verbindung mit der zur Wasserbildung hinreichenden Wasserstoffmenge in Form von Wasser, welches einen Theil von der Säure in vollkommen gewässerte Schwefelsäure verwandelt, aus, während der Rest mit einem anderen Theile Schwefelsäure sich zu einer gepaarten Schwefelsäure verbindet, deren Sättigungscapacität halb so gross ist, als die der darin enthaltenen Säure, nämlich:

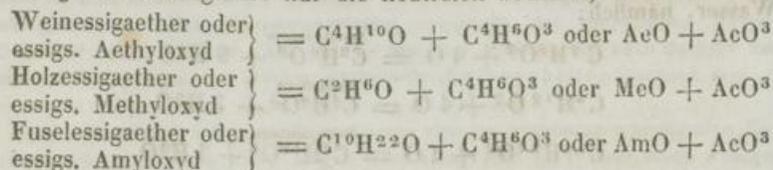




Durch Neutralisation mit anorganischen Basen kann der basische Paarling nicht abgeschieden werden, sondern derselbe geht in die Salzverbindung mit ein und giebt dadurch zur Entstehung einer eigenthümlichen Art von Doppelsalzen Veranlassung, in denen der Paarling die eine Base darstellt, und demgemäss als ein basisches organisches Oxyd sich betrachten lässt, nämlich:

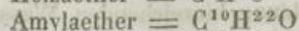
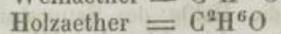
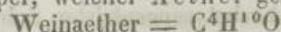


Das organische Oxyd kann noch auf andere Säuren übertragen werden, wodurch mehrere Arten von gepaarten Säuren von ähnlichem Verhalten hervorgerufen werden. Sehr häufig ist es auch möglich, Verbindungen des basischen Paarlings mit 1 Aeq. Säure zu gewinnen, welche dann neutral sind und die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten constituiren. In vielen Fällen gelingt es, die neutrale und die saure Verbindung, in anderen nur die saure, in noch anderen nur die neutrale zu erhalten. So sind von den Verbindungen mit Essigsäure nur die neutralen bekannt, nämlich:



Von den Verbindungen mit Schwefelsäure sind mit Methyloxyd die neutrale und die saure, mit den übrigen nur die sauren bekannt.

In Berührung mit Wasser werden diese Verbindungen, sowohl die sauren als auch die neutralen, mehr oder weniger leicht in Säure und Paarling zerlegt, welcher Letztere im Momente seines Entstehens Wasser assimilirend sich wieder in den Alkohol umwandelt, aus dem er hervorgegangen. Indess gelingt es auch, den Paarling ausser Verbindung mit anderen Körpern zu erhalten, aber umgeformt zu einem neutralen Körper, welcher Aether genannt wird, nämlich:



Der Sauerstoff des organischen Oxyds kann mit Schwefel, Chlor, Jod, Brom und Cyan ausgetauscht werden, wodurch binäre Verbindungen, ähnlich den Haloidsalzen, entstehen, nämlich Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan- und Schwefelaethyl u. s. w.

Das Schwefelaethyl verbindet sich mit Schwefelwasserstoff nach Art einer Schwefelbase. Diese Verbindung verhält sich gegen anorganische basische Oxyde wie eine Säure und veranlasst sogleich die Bildung von Wasser und einem Doppel-Sulfuret. Sie wurde vom Entdecker, Zeise, Mercaptan (von Mercurium

captans, weil es mit grosser Heftigkeit auf Quecksilberoxyd einwirkt), von Andern Aetherschwefelwasserstoffsäure genannt. *Berzelius* nennt sie Aethyl-Sulhydrat = $\text{AeS} + \text{HS}$.

Eine Verbindung noch merkwürdigerer Art ist diejenige, welche das Aethyl-oxyd, und ebenso das Methyloxid, ohne seinen Sauerstoff mit Schwefel auszutauschen, mit dem Kohlenstoffsulfid eingeht, und sich als eine gepaarte Sulfo-kohlensäure verhält, deren Paarling ein basisches Oxyd ist, nämlich = $\text{AeO} \cdot 2\text{CS}^2$ und im hydratischen Zustande = $\text{H}^2\text{O} + \text{AeO} \cdot 2\text{CS}^2$, welches Wasser durch eine fixe Basis ausgetauscht werden kann, wodurch Doppelsalze aus einer Sulfosäure und zwei Sauerstoffbasen entstehen. *Zeise*, der Entdecker dieser Verbindung, nannte sie Xanthogensäure, weil sie mit Kupferoxydul eine schöne gelbe Verbindung eingeht. *Mitscherlich* nennt sie Aetherschwefelkohlenstoffsäure, *Berzelius* Aethyl-oxyd-Bisulfocarbonat = $\text{AeOCS}^2 + \text{H}^2\text{OCS}^2$.

Nicht minder merkwürdig ist endlich noch der mit Chlorkohlenoxyd gepaarte Kohlensäureaether, von *Berzelius* kohlensaures Aethyl-oxyd-Chlorkohlenoxyd genannt ($\text{AeOCO}^2 + \text{COCl}^2 = \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Cl}^2$), welcher erhalten wird, wenn man Kohlenäthylchloridgas (Phosgenas), $\text{CO}^2 + \text{CCl}^2$, in absoluten Alkohol leitet ($\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^2 + 2\text{COCl} = \text{HCl} + \text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Cl}^2$), und die entstandene aetherartige Verbindung über Bleioxyd und Chlorecalcium rectificirt. Bringt man diesen Körper mit Aetzammoniak zusammen, so erhält man durch Destillation des salmiakhaltigen Rückstandes der abgedampften Flüssigkeit das Urethan ($\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Cl}^2 + 2\text{N}^2\text{H}^6 = \text{N}^2\text{H}^6\text{Cl}^2 + \text{C}^6\text{H}^{14}\text{N}^2\text{O}^4$); eine krystallinische, wallrathähnliche Masse, die bei 100° schmilzt, bei 180° unzersetzt sich verflüchtigt und in Weingeist löslich ist. Es kann als eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlensäure-Aether mit 1 Aeq. Harnstoff angesehen werden, daher der Name, besser aber noch als mit Carbamid (CON^2H^4) gepaarter Kohlensäureaether ($\text{C}^4\text{H}^{10}\text{OCO}^2$), sowie Oxamethan mit Oxamid gepaarter Oxalsäureaether ist. Sowie man letztere Verbindung auch Aetheroxamid nennt, kann das Urethan auch Aethercarbamid genannt werden.

Von den im Vorhergehenden genannten Körpern sind, ausser den im nächsten § näher erwähnten Alkoholsäuren, nachstehende von speciellem pharmaceutischen Interesse:

1. Der Weinalkohol. Vgl. II. Hauptabschnitt §. 533 u. ff.
 2. Die Aetherschwefelsäure als Gemengtheil der *Mixtura sulfurico-acida*. Vgl. a. a. O. § 453 u. ff.
 3. Der Weinaether. Vgl. a. a. O. § 82.
 4. Der Wein-Essigaether. Vgl. a. a. O. § 88.
 5. Der Wein-Salpeteraether als Bestandtheil des versüssten Salpetergeistes. Vgl. a. a. O. § 99.
 6. Das Chloräthyl als Bestandtheil des versüssten Salzgeistes. Vgl. a. a. O. § 96.
 7. Das Aldehyd als Gemengtheil der beiden vorhergehenden Praeparate. Vgl. a. a. O. § 102.
 8. Der Holzgeist als Gemengtheil des Holzessigs. Vgl. a. a. O. § 62.
- Zusätze ad 1. Die *Ph. Bor. Ed. VI.* hat drei Arten von Weingeist aufgenommen, nämlich:

1. *Spiritus Vini alcoholisatus*. Nimm trockenes essigsäures Kali (welches zu diesem Zwecke mittelst gereinigten kohlensauren Kali's,

anstatt reinen, bereitet sein kann) ein Pfund Giesse darauf vier Pfund höchst rectificirten Weingeist. Das Gemisch bleibe unter zuweiligem Umschütteln durch vier und zwanzig Stunden stehen, und werde dann aus dem Wasserbade destillirt, so lange als noch Weingeist übergeht. Bewahre das Destillat in wohlverschlossenen Gläsern auf. Es sei hell, farblos und von einem specif. Gewicht = 0,810 — 813.

Das zuzückgebliebene essigsäure Kali ist zu trocknen und zu neuen Destillationen zu verwenden.

2. Spiritus Vini rectificatissimus. Weingeist von 0,840 bis 0,845 spec. Gewicht wird mit dem sechszehnten Theile frisch ausgeglüheter und gröblich gepulverter Holzkohlen gemischt, unter zuweiligem Umschütteln durch einige Zeit hingestellt, darauf abgossen und aus einer Destillirblase Weingeist von 0,833 bis 0,835 specif. Gewicht abdestillirt. — Es sei hell, farblos, von überriechendem Fuselöl vollständig frei.

3. Spiritus Vini rectificatus. Nimm höchstrectificirten Weingeist siebenzehn Theile, destillirtes Wasser sieben Theile und mische untereinander. Es sei klar, farblos, von 0,897 bis 0,900 specif. Gewicht.

Zusatz ad 2. Zur Bereitung der *Mixtura sulphurica acida* giebt die Ph. Bor. Ed. VI. nachstehende Vorschrift.

Mixtura sulphurica acida: Nimm höchst rectificirten Weingeist drei Unzen, tröpfele allmählich hinzu rectificirte Schwefelsäure eine Unze. Bewahre sie in einem mit Glasstöpsel wohl versehenen Glase auf. Sie sei klar, farblos, von 1,005 bis 1,010 specif. Gewicht.

Zusatz ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. lässt den Aether und den Aetherweingeist folgendermaassen bereiten:

1. Aether. Nimm höchst rectificirten Weingeist fünf Pfund, mische behutsam hinzu rohe Schwefelsäure neun Pfund Giesse die erkaltete Mischung in eine im Sandbade befindliche tubulirte Retorte, welche davon nur bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt werden darf. Der Tubus der Retorte wird mit einem durchbohrten Korkpfropfen verschlossen, durch welchen ein 2—3 Linien weites, in zwei ungleich lange Schenkel gebogenes Glasrohr gesteckt wird. Der längere, mit einem Hahn versehene Schenkel wird mit einem höchst rectificirten Weingeist enthaltenden Gefässe verbunden, der kürzere aber, den man bis zur Weite einer Linie verengt hat, in die in der Retorte enthaltene Mischung ein wenig eingetaucht. An die Retorte wird eine Vorlage angefügt, welche man durch kaltes Wasser oder Schnee abkühlt, und darauf die Destillation eingeleitet, anfangs bei mässigem, dann stärkerem Feuer, unter allmählichem Zufluss von soviel Weingeist, als der Verminderung der Mischung in der Retorte entspricht. Die Destillation wird fortgesetzt, bis fünfmal soviel Weingeist verbraucht ist, als Schwefelsäure angewandt worden. Anstatt einer Retorte kann auch ein Kolben benutzt werden, dessen Mündung durch einen zweimal durchbohrten und mit zwei Glasröhren versehenen Korkpfropfen verschlossen wird.

Sechs Pfund von dem Destillat mische durch Umschütteln mit zwei Pfund gemeinen Wassers, worin etwas Kalkhydrat eingerührt worden ist, und rectifice aus einer hinreichend weiten Retorte ohne vorherige Abscheidung des Aethers bei sehr gelindem Feuer, bis zwei Pfund überdestillirt sind, oder so lange, als das Destillat ein specif. Gewicht = 0,725

besitzt. Was dann bei fortgesetzter Destillation noch erhalten wird, mische mit gemeinem Wasser und rectificire von Neuem wie zuvor. Der Aether wird in nicht grossen, aber wohl verschlossenen Gefässen an einem kalten Orte aufbewahrt. — Es sei klar, sehr flüchtig, farblos, von starkem Geruche, mit gelblicher russender Flamme verbrennend, in nicht weniger als zehn Theilen Wasser löslich, frei von Säure und von Weinöl und von dem oben angegebenen specif. Gewicht.

2. Spiritus aethereus: Nimm Aether einen Theil, höchst rectificirten Weingeist drei Theile. Bewahre das Gemisch in wohl zu verschliessenden Gläsern auf. Es sei klar, farblos, und von 0,810 bis 0,815 specif. Gewichte.

ad 4. Zur Bereitung des Essigaethers und des Essigaetherweingeistes giebt die Ph. Bor. Ed. VI. folgende Vorschriften.

1. Aether aceticus: Nimm essigsaueres Natron zwanzig Unzen oder soviel als erforderlich, damit nach vollständigem Austrocknen zwölf Unzen übrig bleiben. Nachdem es in eine tubulirte Retorte oder in einen Kolben eingetragen worden, giesse hinzu eine vorsichtig bereitete Mischung aus vierzehn Unzen roher Schwefelsäure und dreizehn Unzen alkoholisirtem Weingeist. Die Destillation geschehe bei gelindem Feuer, bei guter Abkühlung des Recipienten, bis ungefähr zwölf Unzen übergegangen sind. Zu dem Destillate füge essigsauere Kaliflüssigkeit zu, so viel, als zur Abscheidung des Aethers erfordert wird. Diesen rectificire über einer Drachme gebrannter Magnesia bei gelindem Feuer und bewahre in bestens verschlossenen Gefässen auf. — Er sei klar, farblos, von aller Säure frei, kohlsaures Kali werde dadurch nicht befeuchtet, er sei in nicht weniger als sieben Theilen destillirten Wassers löslich und besitze ein specif. Gewicht zwischen 0,885 und 0,890.

2. Spiritus Aetheris acetic. Nimm Essigaether einen Theil, höchstrectificirten Weingeist drei Theile. Bewahre das Gemisch in wohl zu verschliessenden Gefässen auf. Es sei klar, farblos, nicht sauer und von = 0,845 bis 0,850 spec. Gewichte

ad 5 und 6. Zur Bereitung des versüssten Salz- und Salpetergeistes giebt die Ph. Bor. Ed. VI. folgende Vorschriften.

1. Spiritus Aetheris chlorati: Nimm ausgetrocknetes Chlornatrium sechzehn Unzen, gepulvertes natürliches Manganoxyd sechs Unzen. Nachdem sie in eine Retorte geschüttet worden, füge hinzu eine vorsichtig bereitete Mischung aus zwölf Unzen roher Schwefelsäure und acht und vierzig Unzen alkoholisirtem Weingeist. Man lasse zwei und vierzig Unzen überdestilliren. Das Destillat wird mit drei Drachmen gebrannter Magnesia, oder soviel als zur Neutralisation erforderlich, geschüttelt, dann abgossen und durch eine abermalige Destillation rectificirt. Bewahre es in wohlverschlossenen kleinen Flaschen auf. — Es sei klar, farblos, nicht sauer und von 0,815 bis 0,820 specif. Gewicht.

2. Spiritus Aetheris nitrosi: Nimm rauchende Salpetersäure drei Unzen. Mische sehr vorsichtig mit vier und zwanzig Unzen alkoholisirtem Weingeist und destillire aus der Retorte bei sehr gelindem Feuer zwanzig Unzen ab. Zu dem Destillate füge eine Drachma gebrannter Magnesia zu und stelle das Gemisch durch vier und zwanzig Stunden bei Seite unter zuweiligem Umschütteln. Dann unterwerfe die abge-

gossene Flüssigkeit einer neuen Destillation, welche, nach Hinwegnahme der zuerst übergehenden Unze, bei sehr gelinder Wärme bis zur Trockene festgesetzt wird. Das Rectificat bewahre in kleinen ganz angefüllten und wohl zu verschliessenden Gläsern an einem kalten Orte auf. — Es sei klar, fast farblos, von Säure gänzlich frei, obwohl es mit der Zeit leicht säuerlich wird. Das spec. Gewicht sei = 0,820 bis 0,825.

§ 66.

Die Gruppe der Kohlenwasserstoffsäuren.

Die sauren Kohlenwasserstoffverbindungen, d. h. die Säuren, welche ausser Kohlenstoff und Sauerstoff noch Wasserstoff als Bestandtheil enthalten, sind ausnehmend zahlreich, daher um den Ueberblick zu erleichtern, es besonders nützlich ist, sie in einzelne Untergruppen zu sondern, deren Glieder durch gewisse gemeinsame Eigenthümlichkeiten sich auszeichnen. Eine Anordnung dieser Säuren nach dem Radicale ist unthunlich, da diese selbst, wie bereits in § 25 angeführt, im isolirten Zustande meistens unbekannt sind, und ihre Annahme zur Zeit nur auf hypothetischen Ansichten beruht, ein grosser Theil derselben auch zu den gepartten Verbindungen gehören dürfte.

a. Fruchtsäuren.

Die Fruchtsäuren sind besonders in den sauren Früchten enthalten; daher die Benennung. Sie sind ohne Ausnahme natürliche Erzeugnisse und haben bis jetzt weder unmittelbar noch mittelbar dargestellt werden können. Sie enthalten mehr Sauerstoff als zur Wasserbildung mit dem vorhandenen Wasserstoff erforderlich ist. Sie sind im reinen Zustande fest und krystallinisch. Beim Zutritte der Luft erhitzt, schmelzen sie, werden zersetzt, entwickeln entzündliche Dämpfe und hinterlassen Kohle; in verschlossenen Gefässen innerhalb einer begränzten Temperatur erhitzt, werden sie ebenfalls zersetzt und liefern theils flüchtige, theils nicht flüchtige Brenzsäuren. Zur Lösung eines Eisenoxydsalzes zugesetzt, hindern sie die Fällung des Eisenoxyds durch nachherigen Zusatz von Alkali.

Es gehören dahin:

1. Die Weinstein- oder Tartrylsäure
= $C^4H^4O^5$ oder \bar{T} = 825,44 oder 66.
(Vgl. II. Hauptabschnitt § 76 u. ff.)
2. Die Traubensäure oder Paratartrylsäure
= $C^4H^4O^5$ oder \bar{Uv} = 825,44 oder 66.
(Vgl. a. a. O. § 78. Anm.)
3. Die Citron- oder Citrylsäure
= $C^4H^4O^4$ oder \bar{Ci} = 725,44 oder 58.
(Vgl. a. a. O. § 21 u. ff.)
4. Die Aepfel- oder Malylsäure
= $C^4H^4O^4$ oder \bar{Ma} = 725,44 oder 58.
(Vgl. a. a. O. § 41 Anm.)

Zusatz ad 1. Von den oben genannten Fruchtsäuren hat die Ph. Bor. Ed. VI. in reinem Zustande nur die Weinsteinssäure aufgenommen und sagt darüber Folgendes:

Acidum tartaricum. In Rinden zusammenhängende Krystalle, farblos, an der Luft unveränderlich, bei mittlerer Temperatur in $1\frac{1}{2}$ Theilen Wasser löslich. Sie sei von Schwefelsäure, doppelschwefelsaurem Kali, Kalk und Metallen frei. — Sie wird in chemischen Fabriken aus gereinigtem Weinstein bereitet.

Die an dem oben angeführten Orte (S. 131. Anm.) erwähnten Tartral- und Tartreissäuren, welche ausser durch Wärme auch mittelst concentrirter Schwefelsäure hergestellt werden können, müssen als gepaarte Weinsteinssäuren betrachtet werden, deren Paarling wasserleere Weinsteinssäure ist, welche in diesem Zustande wie ein neutraler Körper sich verhält. Die Tartralsäure ist $= (C^4H^4O^5) 3H^2O T$, die Tartreissäure $= (C^4H^4O^5) 2H^2O T$. Durch vorsichtiges Erhitzen der krystallisirten Weinsteinssäure ist es *Frémy* sogar gelungen, die erstere vollständig zu entwässern; sie stellt dann einen amorphen, vollkommen indifferenten Körper dar, welcher in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, bei längerer Berührung mit ersterem aber allmählig das verlorene basische Wasser wieder aufnimmt und sich so in den ursprünglichen sauren Körper wieder umwandelt. Ganz ähnlich verhält sich die Traubensäure. — Diese Verhältnisse sind übrigens durchaus denjenigen analog, welche Phosphorsäure darbietet.

Wird die Weinsteinssäure behutsam bei einer Temperatur zwischen 200 und 300° C. der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt sie zum grossen Theil in Wasser, Kohlensäure und Brenzweinsäure ($2C^4H^4O^5 = H^2O + 3CO^2 + C^6H^6O^3$), welche überdestillirt. Die Traubensäure giebt unter ähnlichen Verhältnissen Brenztraubensäure, welche anders zusammengesetzt ist, nämlich $= C^6H^6O^5$, es wird daher bei deren Bildung ein Aeq. Kohlensäure weniger erzeugt. Nicht minder merkwürdig verschieden ist auch das Verhalten dieser beiden einander sonst so ähnlichen Säuren gegen das polarisirte Licht, denn während die Traubensäure und ihre Verbindungen ohne Wirkung sind, dreht die Weinsteinssäure die Polarisationsebene um so stärker, je grösser das Aequivalent der mit ihr verbundenen Basis ist.

ad 3. Der trockenen Destillation unterworfen, verwandelt sich die Citronensäure in Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton, welche entweichen, und in Aconitsäure (Citribicsäure $= H^2O + C^4H^2O^3$), welche in der Retorte zurückbleibt, wenn man die Destillation unterbricht, sobald ein ölartiger Körper anfängt überzugehen. — Wird die Destillation fortgesetzt, so geht die Aconitsäure in Brenzaconitsäure (Citricisäure, Itaconsäure $= H^2O + C^6H^4O^3$) über, destillirt in die Vorlage und erstarrt. Abermals destillirt, verwandelt sie sich in Citraconsäure (Citridisäure), welche flüssig ist, aber sonst dieselbe Zusammensetzung besitzt. — Ueber das so höchst verschiedene Verhalten der procentisch gleichartig zusammengesetzten Aepfelsäure vgl. a. a. O. S. 83.

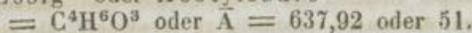
Im reinen Zustande kann die Citronensäure am besten mittelst Kalkwassers von der Wein- und Traubensäure unterschieden werden. Wird nämlich ein wenig von der fraglichen Säure in einigen Tropfen Wasser gelöst mit Kalkwasser übersättigt, so entsteht bei beiden letztern Säuren eine weisse Trübung, bei Citronensäure aber nicht, sondern erst beim Erhitzen. Aepfelsäure giebt gar keine Trübung, weder in der Kälte noch in der Wärme.

b. Alkoholsäuren.

Die Alkoholsäuren sind Oxydationsproducte der Alkohole, daher dieser Gattungsname; indem nämlich unter den geeigneten Verhältnissen zu 1 Aeq. Alkohol 4 Aeq. Sauerstoff zutreten, wird ersterer in 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Säure verwandelt. Ihre Bildung findet übrigens noch auf mannigfaltige andere Weise statt. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, mit Ausnahme der Aethal- säure (Cetylsäure), ohne Zersetzung flüchtig, entzündlich, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar (Ameisensäure, Essigsäure), oder nicht (Aethal- säure, Baldriansäure). Sie hindern nicht die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien; die beiden ersteren färben, nach der Neu- tralisation mit einem Alkali, die Eisenoxydlösung roth.

Es gehören dahin:

1. Die Essig- oder Acetylsäure



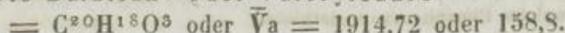
(Vgl. II. Hauptabschnitt § 5.)

2. Die Ameisen- oder Formylsäure

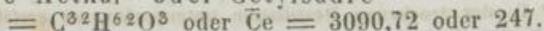


(Vgl. a. a. O. § 25.)

3. Die Baldrian- oder Valerylsäure



4. Die Aethal- oder Cetylsäure



Zusätze ad 1. *Berzelius* führt an, dass die Essigsäure ihrer Zusammen- setzung nach auch als eine gepaarte Oxalsäure betrachtet werden könne, deren Paarling C^2H^6 wäre, gleichwie der Paarling in der Chloroxalsäure (a. a. O. Anm.) C^2Cl^6 ist, demzufolge die Einwirkung des Chlors auf die Essigsäure in der Verwandlung des Paarlings von C^2H^6 zu C^2Cl^6 bestehen würde. (Lehrb. I. S. 709. Jahresb. XXV. S. 90 und 431.)

Concentrirte Schwefelsäure übt bei gewöhnlicher Temperatur keine zerlegende Einwirkung auf die Essigsäure aus. Lässt man aber Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure durch höchst concentrirte Essigsäure absorbiren, so verwandeln sich beide wechselseitig unter Ausscheidung von Wasserelementen aus der Essigsäure in eine gepaarte Schwefelsäure, deren Paarling $C^4H^4O^2$ darin mit $2SO^3$ verbunden ist. Diese Säure neutralisirt 2 Aeq. Basis, und ist demnach eine gepaarte Schwefelsäure mit neutralem Paarling. Sie ist Schwefel-essigsäure und auch Essigschwefelsäure genannt worden, womit aber nur die Entstehungs- weise, aber nicht die Zusammensetzung angedeutet ist, da Essigsäure jedenfalls nicht mehr darin enthalten ist.

Die Ph. Bor. Ed. VI. hat mehrere Arten von Essigsäure aufgenommen, nämlich:

- a. Höchst concentrirte Essigsäure (Acidum aceticum). Nimm rohes pulverisirtes schwefelsaures Kali dreizehn Unzen, rohe Schwefel- säure sieben und eine halbe Unze. Das Gemisch dampfe zur Trock- niss ein, darauf schmelze es bei starkem Feuer. Dieser erkalteten und pulverisirten Masse mische hinzu vollkommen ausgetrocknetes essig- saures Natron zwölf Unzen, die aus ungefähr zwanzig Unzen krystall- isirten essigsauren Natrons in gelinder Wärme bereitet sind. Die De-

stillation geschehe aus dem Sandbade bei gelinder Wärme und gut abzuküh-Vorlage, bis ungefähr sieben Unzen übergegangen sind, welche man in einem gläsernen, mit gläsernem Stöpsel verschlossenen Gefässe aufbewahre.

Sie sei klar, farblos, in der Kälte krystallisirend, von brenzlichem Wesen und schwefeliger Säure frei. Spec. Gew. 1,058 bis 1,060. Sie enthält in 100 Theilen 84 bis 85 Theile wasserfreie Essigsäure.

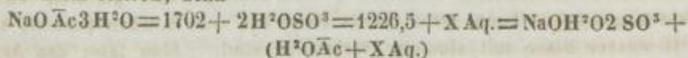
(Diese Vorschrift entspricht, wie man sieht, im Wesentlichen der a. a. O. mitgetheilten Vorschrift der österreichischen Pharmakopöe. Die Darstellung des zweifach schwefelsauren Kali's kann ohne Uebelstand in einem gusseisernen flachen Tiegel ausgeführt werden. Die Ph. Bor. schreibt keine Rectification vor; eine solche wird aber jedenfalls nothwendig sein, um die wohl nie zu vermeidende Einmischung von Empyreuma und schwefeliger Säure zu beseitigen. Die Rectification geschieht am zweckmässigsten aus einer tubulirten Retorte über etwas entwässertem essigsäuren Natron und, wenn viel Empyreuma vorhanden sein sollte, gepulverter Holzkohle von linsengroßem Korn ohne Staub, welche man in einem bedeckten irdenen Topf ausgeglüht hat und noch warm in die Retorte schüttet. Die zuerst übergehende Portion, welche gewöhnlich schwächer zu sein pflegt, wird für sich weggenommen. Das von der Pharmakopöe angegebene spec. Gewicht bezieht sich auf die Temperatur von 14° R. oder 17½° C. Bei 12½° R. ist dasselbe = 1,003.

Melsens' Vorschrift, aus doppelt-essigsäurem Kali durch blosse Destillation bei 250 bis 280° C. Eisessig zu bereiten, habe ich ganz unpraktisch gefunden. Das Product war übermäßig empyreumatisch und konnte auch durch Rectification über frisch ausgeglüheter Kohle nicht rein gewonnen werden.)

- b. Concentrirter Essig (Acetum concentratum). Nimm essigsäures Natron (krystallisirtes) drei Pfund (à 12 Unzen), rohe Schwefelsäure zwei Pfund, verdünnt mit einem Pfund gemeinen Wassers. Destillire aus einem gläsernen Gefässe, bis 33 Unzen übergegangen sind. Das Destillat werde mit destillirtem Wasser verdünnt, so dass das spec. Gewicht 1,040 sei, und 1 Unze zur Neutralisation von 3 Drachmen reinem trockenen kohlen-säuren Kali hinreicht. — Bewahre ihn in gut verstopftem Gefässe auf.

Er muss klar, farblos, frei von brenzlichem Wesen und Schwefelsäure sein. In 100 Theilen muss er 25 Theile wasserfreie Säure enthalten.

Der Rückstand in der Retorte besteht im Wesentlichen aus zweifach-schwefelsäurem Natron, denn



- c. Reiner Essig (Acetum purum loco Aceti destillati). Nimm concentrirten Essig ein Pfund, destillirtes Wasser fünf Pfund. Mische es. Er sei klar und es reichen zwei Unzen hin, um eine Drachme reines trockenes kohlen-säures Kali zu sättigen. (Der destillirte Essig der früheren Pharmakopöe war um ein ⅓ weniger stark).
- d. Rohe Holz-säure (Acidum pyrolignosum crudum). Eine bräunliche oder braune Flüssigkeit, von brenzlichem Geruche, Essigsäure, Kreosot und noch andere Producte der trockenen Destillation enthaltend. Sie wird aus verschiedenen, vornämlich den härteren Holzarten, durch trockene Destillation bereitet. (Vgl. II. Hauptabschnitt § 65.)

- e. Rectificirte Holzsäure (*Acidum pyrolignosum rectificatum*). Rohe brenzliche Holzsäure wird in eine gläserne Retorte gethan und bei gelindem Feuer destillirt, bis drei Vierteltheile erhalten worden sind. Man bewahre sie in gut verschlossenen Gefässen auf. — Sie sei von gelblicher Farbe.
- f. Rother Essig (*Acetum crudum*). Eine klare, farblose, oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit, Essigsäure und einige andere aus dem Wasser und den zur Bereitung angewandten Materialien abstammende Substanzen enthaltend. Er wird in eigenen Werkstätten aus verschiedenen weinigen Flüssigkeiten oder aus mit Wasser verdünntem höchst rectificirten Weingeist durch saure Gährung bereitet. Er enthalte soviel Säure, dass zwei Unzen davon hinreichen eine Drachme trockenen kohlensauren Kali's vollständig zu neutralisiren, und sei frei von fremden Säuren und Metallen.
- g. Reiner Essig (*Acetum purum*). Nimm concentrirten Essig ein Pfund, destillirtes Wasser fünf Pfund. Die Mischung sei klar und und zwei Unzen davon reichen zur Neutralisation von einer Drachme trockenen reinen kohlensauren Kali's hin.

Das im II. Hauptabschnitt § 9 erwähnte Aceton (*Spiritus pyro-aceticus*) wurde unlängst von England aus unter dem Namen *Hasting's Naphtha* als Arzneimittel empfohlen. Zu solchem Zwecke wird es am zweckmässigsten und mit den wenigsten Kosten mit Benützung der *Wöhler'schen* Erfahrung folgendermaassen bereitet:

In einem eisernen Kolben mit tubulirtem Deckel, wie man sie gegenwärtig fast allgemein zur Salmiakgeistbereitung anwendet, wird eine beliebige Menge entwässerten essigsauren Bleioxyds geschüttet, der Deckel mittelst Leinmehlteiges aufstüft, in den Tubus der kurze Schenkel eines zweischenkeligen Rohres eingepasst, dessen längerer Schenkel aber durch den Tubus einer verhältnissmässig kleinen Retorte geführt, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, so dass das Rohr unter diesem Wasser ausmündet. Die Retorte selbst wird mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage luftdicht verbunden und aus dieser ein Gasableitungsrohr in eine wasserenthaltende Flasche, welche nicht weiter verschlossen wird, geführt. Die Vorlage selbst wird mit kaltem Wasser und nassen Tüchern umgeben. Nachdem Alles also vorgerichtet, wird mässiges Feuer unter dem Kolben gegeben und diess allmählig vermehrt, bis dauernd Gasblasen durch das Wasser der letzten Flasche entweichen. Das Feuer wird nun in gleicher Stärke unterhalten, so lange als diese Gasentwicklung ohne Vermehrung des Feuers fortdauert. Ist dieses nicht mehr der Fall, so wird das mit dem eisernen Kolben in Verbindung stehende zweischenkelige Rohr gelüftet, was am leichtesten geschehen kann, wenn dieses Rohr aus zwei Stücken besteht, welche mittelst nasser Blase mit einander verbunden sind. Man lässt den Apparat erkalten. In der Vorlage des gläsernen Apparates ist das Aceton enthalten, in der Retorte selbst findet sich nur wenig davon, durch Erwärmung der Retorte im Wasserbade kann aber auch dieser kleine Antheil in die Vorlage übergeführt und das Ganze endlich aus dem Wasserbade über *Chlorcalcium rectificirt* werden. In dem Kolben ist $\frac{2}{3}$ essigsaures Bleioxyd zurückgeblieben (vgl. II. Hauptabschnitt § 521).

Das Aceton besitzt in seinem reinsten Zustande einen eigenthümlichen angenehmen, durchdringenden, flüchtigen Geruch, dem des Holzgeistes etwas ähnlich. Sein Geschmack ist brennend, campherartig; es ist mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar, leicht entzündlich und brennt mit

stark leuchtender Flamme, besitzt ein spec. Gew. = 0,792 und siedet bei + 56° C. — Ist das Aceton durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk oder Baryt gewonnen worden, so hängt demselben ein höchst widerlicher knoblauchartiger Geruch an, von dem es sich nur sehr schwer befreien lässt. Es rührt derselbe von einem beigemengten secundären Product ölartiger Natur her.

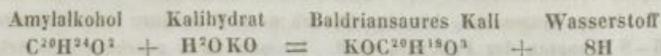
ad 2. Eine interessante und sehr einfache Methode sehr concentrirte reine Ameisensäure zu gewinnen, ist folgende: Cyanwasserstoffgas, welches auf gewöhnliche Weise mittelst Blutlaugensalzes und mässig verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, wird in reine Schwefelsäure von 1,632 spec. Gewicht bis zur Sättigung eingeleitet, und die Mischung an einen kühlen Ort in einem mit einem Glasstöpsel verschlossenen, aber keinesweges vollkommen dicht geschlossenen Glase so lange hingestellt, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden, was nach 6–8 Monaten der Fall sein wird. Ist nun diess geschehen, so setzt man ein wenig Wasser zu der Mischung, giesst dieselbe in eine tubulirte Retorte und destillirt aus dem Sandbade bei gelindem Feuer, so lange das Destillat noch stark sauer reagirt. Letzteres ist concentrirte Ameisensäure, in der Retorte ist schwefelsaures Ammoniumoxyd nebst freier Schwefelsäure enthalten (vgl. a. v. O. § 30).

ad 3. Baldriansäure, *Peetz* beobachtete zuerst, dass das über Baldrianwurzel destillirte Wasser sauer reagirt, und glaubte, dass es Essigsäure enthalte. *Grote*, *Brandes*, *Winkler*, vorzüglich aber *Trommsdorf* (Ann. d. Ch. und Ph. VI. 176) erkannten die Eigenthümlichkeit dieser Säure. *Dumas* und dann *Moro* wiesen die Identität der Baldriansäure mit der früher von *Chevreul* als Verseifungsproduct des Oels von *Delphinus globiceps* entdeckten Phocensäure oder Delphinsäure nach. *Meyer* und *Zemmer* fanden sie in der Wurzel von *Angelica officinalis* neben Angelicasäure. Sie ist ferner ein Entmischungsproduct des Käses und findet sich in mehreren Sorten desselben fertig gebildet vor, wie zuerst *Balard* und später *Ljzenko* und *Luskowski* nachgewiesen haben. *Dumas* und *Stass* endlich zeigten, dass sich die Baldriansäure zum Amylalkohol verhält, wie die Essigsäure zum Weinalkohol und die Ameisensäure zum Holzalkohol, und unter ähnlichen Verhältnissen sich daraus erzeuge.

Bereitung. α . aus der Baldrianwurzel: eine beliebige Menge zerschnittener Baldrianwurzel wird in einer kupfernen Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlrohr mit der zehnfachen Wassermenge übergossen, dünne Kalkmilch bis zur merklichen sauren Reaction zugefügt und darauf ungefähr $\frac{2}{10}$ des Wassers abdestillirt. Das auf dem Wasser aufschwimmende Oel ist säurefreies Baldrianöl, welches dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie Terpeninöl. Man lässt den Inhalt der Blase erkalten, giesst dann das Ganze auf ein Sieb, presst aus, zerrührt den Pressrückstand von Neuem mit Wasser, presst abermals und wiederholt diess noch einmal. Die vereinigten Flüssigkeiten werden bis auf die Hälfte eingekocht, darauf in die Blase zurückgegeben, Phosphorsäure bis zur starksauren Reaction zugefügt und nun so lange destillirt, als das Destillat noch merklich sauer reagirt. Letzteres wird mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, darauf bis zur Trockene verdunstet. Das Salz wird in eine tubulirte Retorte, worin sich bereits eine angemessene, d. h. dem verbrauchten kohlen-sauren Natron angemessene, Menge wässerige Phosphorsäure befindet, behutsam in kleinen Portionen eingetragen, und die ölige Säure endlich aus dem Chlorcalciumbade abdestillirt.

β . aus Amylalkohol. 1 Theil Fuselöl wird in einem Kolben mit engem

Halse mit 10 Theilen eines aus gleichen Theilen gebrannten Kalkes und Kalihydrates bestehenden Gemenges bedeckt. Ist die erste Einwirkung, welche sich durch eine bedeutende Erhitzung kund giebt, beendigt, so wird der Kolben mit einem durchbohrten Pfropfen, durch welchen ein zweischenkeliges Gasableitungsrohr gesteckt ist, dessen äusseres Ende unter Wasser ausmündet, verschlossen und in einem Metallbade zuerst auf 170° und später auf 200° C. einen halben Tag hindurch erwärmt. Es entwickelt sich Wasserstoffgas, während baldriansaures Kali gebildet wird. Dieser Wasserstoff stammt theils aus dem Amylalkohol oder Fuselöl, theils aus dem Hydratwasser des Kali her, dessen Sauerstoff die übrigbleibenden Elemente des Fuselöles in Baldriansäure verwandelt, nämlich



Hat die Entwicklung von Wasserstoffgas aufgehört, so wird das Gasableitungsrohr hinweggenommen, der Kolben mit einem Pfropfen luftdicht verschlossen und erkalten gelassen. Auf die erkaltete Masse wird Wasser gegossen, so dass sie ganz davon bedeckt wird, darauf behutsam verdünnte Schwefelsäure in angemessener Menge zugefügt und das Ganze endlich der Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat wird mit kohlenurem Natron neutralisirt und mit der Flüssigkeit wie im Vorhergehenden verfahren.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das nach den eben beschriebenen Methoden gewonnene Product ist Baldriansäurehydrat, $\text{H}^2\text{O} + \text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O}^2$, eine farblose, dünne, ölige Flüssigkeit von starkem Baldriangeruch, und stark saurem, stechendem, ungemein scharfen, widrigen, zuletzt süßlichen Geschmack; bildet auf Papier Oelflecke, welche in der Wärme vollständig verschwinden. Sie lässt sich leicht entzünden und brennt mit weisser russender Flamme. In Weingeist und Aether ist sie in allen Verhältnissen löslich, ebenso in Essigsäure; vom Wasser bedarf sie bei gewöhnlicher Temperatur 30 Theile zur vollständigen Lösung, kann aber $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes Wasser aufnehmen, ohne die ölige Consistenz zu verlieren. Spec. Gew. = 0,937, Siedpunct 175° C., ist bei -15° noch flüssig.

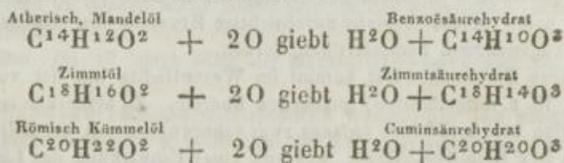
Für sich erhitzt, verflüchtigt sich die Baldriansäure ohne Zersetzung, erleidet auch in wässriger Lösung an der Luft keine Veränderung. Salpetersäure greift sie selbst in der Wärme nicht an, durch concentrirte Schwefelsäure wird sie verkohlt; sie löst Brom und Jod in grosser Menge auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden; dagegen wirkt Chlor heftig zersetzend ein, und veranlasst die Bildung von Chlorwasserstoff und chlorhaltiger Baldriansäure, d. h. Baldriansäure, worin der Wasserstoff theilweise durch Chlor ersetzt ist.

Baldriansaure Salze. Die Baldriansäure bildet mit den Basen neutrale und saure Salze. Die ersteren besitzen sämmtlich den eigenthümlichen süßlichen Geruch der Säure, nur in schwächerem Grade. Auch ihr Geschmack ist süßlich und erinnert an den Nachgeschmack der Säure. Sie sind theils luftbeständig, theils zerfließlich; einige verwittern an trockener Luft. Mehrere lassen sich in deutlichen Krystallen darstellen, andere erscheinen als salzige Massen ohne bestimmte Formen. Sie sind meist in Wasser und Weingeist leicht löslich, das Silbersalz ist schwer löslich. Von andern Säuren, selbst von der Essigsäure wird die Baldriansäure aus ihren Salzen abgeschieden. Destillirt man baldriansauren Kalk mit Kalk, so wird die Säure in Kohlensäure, welche mit Kalk verbunden bleibt, und in einen flüchtigen, farblosen dünnflüssigen, neutralen

Körper (Valeron = $C^9H^{16}O$) zerlegt — Als Arzneimittel sind in neuerer Zeit das baldriansaure Zinkoxyd, Eisenoxydul und Chinin in Anwendung gekommen.

c. Aetherisch-ölige Säuren.

Die aetherisch-ölichen Säuren sind Oxydationsproducte gewisser aetherischer Oele und kommen theils fertig gebildet in gewissen Vegetabilien oder vegetabilischen Producten vor, theils lassen sie sich auch künstlich erzeugen durch einfache Oxydation der betreffenden Oele, welche unter geeigneten Verhältnissen Sauerstoff aufnehmend sich in Säurehydrate verwandeln, z. B.



Die meisten aetherisch-ölichen Säuren enthalten im wasserleeren Zustande, wie die vorhergehenden, in 1 Aeq. 3 Aeq. Sauerstoff und im hydratischen 1 Aeq. Wasser. Die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale sind nicht isolirbar und höchst wahrscheinlich gepaarte Verbindungen, ähnlich z. B. der Mandelsäure (§ 141). Sie sind, mit Ausnahme der Nelken- und Spiräasäure, im hydratischen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallinisch, ohne Zersetzung flüchtig, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Weingeist, Aether, und aetherischen Oelen. Die mit einem Alkali neutralisirte wässrige Lösung bringt in Eisenoxydlösung einen voluminösen rothen Niederschlag hervor. Geruch und Geschmack sind angenehm aromatisch, letzterer nicht bedeutend sauer.

Es gehören dahin unter anderen:

1. Die Nelkensäure = $H^2O + C^{24}H^{30}O^3$
2. Die Spiräasäure oder salicylige Säure = $H^2O + C^{14}H^{10}O^3$ (II. Hauptabschnitt § 529. Anm.)
3. Die Benzoësäure = $H^2O + C^{14}H^{10}O^3$ (II. Hauptabschnitt § 10 u. ff.)
4. Die Zimmtsäure = $H^2O + C^{18}H^{14}O^3$ (a. a. O. § 141.)
5. Die Angelicasäure = $H^2O + C^{10}H^{12}O^3$
6. Die Cuminsäure = $H^2O + C^{20}H^{20}O^3$
7. Die Bernsteinsäure = $H^2O + C^4H^4O^3$ (a. a. O. § 64 u. ff.).

Die letztere ist übrigens nur anhangsweise den aetherisch-ölichen Säuren hier angereiht, da über die Entstehung derselben aus einem aetherischen Oele keine bestimmte Erfahrungen vorliegen, und sie sich auch in mehreren Beziehungen wesentlich von jenen unterscheidet.

Zusätze ad 3. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat allein die auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnene Benzoësäure (Flores Benzoës) aufgenommen und giebt zu deren Bereitung nachstehende Vorschrift:

Benzoësäure (Acidum benzoicum). Nimm: Benzoë, gröblich pulverisirt, ein Pfund. Streue es gleichmässig auf den flachen Boden einer runden eisernen Pfanne von 8 bis 9 Zoll Durchmesser und 1–2 Zoll Tiefe. Ueber

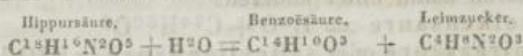
die Pfanne spanne man Fliesspapier von loser Beschaffenheit aus, dessen Ränder man durch Stärkekleister mit der Pfanne verbindet. Darauf setze man auf die Pfanne einen nicht mit einer Oeffnung versehenen zusammengeklebten Cylinder oder Kegel von dichterem Papier, dessen Ränder an die Wandungen der Pfanne durch Bindfaden festgebunden werden. Die auf solche Weise vorgerichtete Pfanne stelle man auf eine eiserne Platte, die mit einer Schicht Sand bestreut worden, zünde ein gelindes Feuer unter der Platte an, welches gleichmässig 4 bis 6 Stunden unterhalten wird. Das erkaltete Geröth kehre man um, schneide den Bindfaden durch und nehme den Papiercylinder ab, in welchem man die Benzoëblumen finden wird, die man gesammelt in einem gut verstopften Gefässe aufbewahre.

Es seien weisse, beinahe durchsichtige Krystalle von seidenartigem Glanze und angenehmem benzoëartigen Geruch.

(Diese Bereitungsweise kommt im Wesentlichen mit der von *Mohr* (a. a. O. § 10. a. mitgetheilten) gegebenen überein. Zu bemerken ist jedoch, dass die also bereitete Säure anfangs zwar schneeweiss, mit der Zeit jedoch einen Stich in's Gelbliche erlangt, was von einer Einwirkung des Lichtes und der Luft auf die kleine Menge derselben anhängenden empyreumatischen Oeles herrührt und dem Präparat keinesweges zum Vorwurf gereicht.)

Die im II. Hauptabschn. S. 74 erwähnte Doppelsäure, welche erhalten wird, wenn man Dämpfe von wasserleerer Schwefelsäure durch Benzoësäure absorbiren lässt, ist eine gepaarte Schwefelsäure mit neutralem Paarling, $C^{14}H^{10}O^2$, aus der Benzoësäure durch Austritt von Wasserelementen entstanden. Ihre Sättigungscapacität ist daher der, der darin enthaltenen Schwefelsäure entsprechend und ihre Formel = $C^{14}H^{10}O^2 \cdot 2SO^2$. Die Benzoësalpetersäure enthält auf dieselbe Menge des Paarlings nur 1 Aeq. Salpetersäure.

In Betreff der mit dem Namen Harnbenzoësäure (*Hippursäure*) bezeichneten gepaarten Benzoësäure (a. a. O. § 12. Anm.) hat *Dessaignes* kürzlich die interessante Beobachtung gemacht, dass sie sich unter Assimilation von Wasserelementen in Benzoësäure und Leimzucker zerlegen lasse, nämlich



Diese Zerlegung findet statt, wenn Hippursäure in siedender Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und das Sieden eine halbe Stunde hindurch fortgesetzt wird. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoësäure heraus, die davon getrennte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Leimzucker, woraus letzterer mittelst kohlsauren Bleioxyds isolirt werden kann. Ausserdem ist es auch ganz neuerdings *Schlieper* gelungen, unter den Producten der vermittelt Chromsäure bewirkten Oxydation des Leimes (S. 94) die Gegenwart von Benzoësäure nachzuweisen. Durch diese beiden Erfahrungen wird es aber unzweifelhaft, dass die im Harn der Menschen und Thiere, besonders der von vegetabilischer Kost sich nährenden, vorkommende Hippursäure ein Umsetzungsgebilde der leimgebenden Gewebe ist.

ad 5. Die Angelicasäure ist nebst Baldriansäure in der officinellen Wurzel von *Angelica Archangelica* enthalten und kann leicht daraus abgeschieden werden (Ann. der Ch. und Ph. LV. S. 319.). Fünfzig Pfund getrocknete Wurzel liefern nahe 3 Unzen. Sie krystallisirt leicht in ziemlich durchsichtigen farblosen Krystallen, welche sauer reagiren, bei 45° C. schmelzen und nach dem Erkalten zu einer glänzenden Masse erstarren. Sie hat einen eigenthümlichen

aromatischen Geruch, siedet bei 190° C. und lässt sich überdestilliren. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

ad 7. Die früher als eigenthümliche Säure betrachtete sogenannte Wermuthsäure ist von Zwenger und ebenso die Lactucasäure von Köhneke als Bernsteinsäure erkannt worden. Es hat sich ausserdem immer mehr als unzweifelhaft herausgestellt, dass diese letztere zu den allgemeinen Oxydationsproducten der Fette und Wachsarten durch Salpetersäure gehöre. Eine merkwürdige Bildung von Bernsteinsäure ist ausserdem noch die, welche stattfindet, wenn Asparagin inmitten einer faulenden Flüssigkeit sich befindet. Das Asparagin verschwindet, und an dessen Stelle findet sich in der Flüssigkeit bernsteinsäures Ammoniumoxyd.

Die Ph. Bor. Ed. VI giebt über die Bernsteinsäure nur nachstehende Mittheilung:

Bernsteinsäure (Acidum succinicum). Weisse, hin und wieder in Rinden zusammenhängende Krystalle, an der Luft unveränderlich, von saurem Geschmack, den Geruch des Bernsteinöls nur schwach aushauchend, im Feuer gänzlich flüchtig, in fünf Theilen (heissem) Wasser und auch in Weingeist löslich. Man bewahre sie in gut verschlossenen Gefässen auf. — Sie wird in den chemischen Fabriken aus dem Bernstein bereitet. Man hüte sich vor unreiner.

Lässt man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure durch trockene Bernsteinsäure absorbiren und die entstandene flüssige Mischung, von stark abkühlenden Mitteln umgeben, 24 Stunden in wechselseitiger Berührung stehen, so bildet sich eine gepaarte Schwefelsäure von anderer Zusammensetzung als die Essig- und Benzoëschwefelsäure. Der Paarling darin ist nämlich zweifach, der eine ist Bernsteinsäure minus 1 Aeq. Wasserbestandtheile ($C^4H^2O^2$), der andere ist unveränderte, aber wasserleere Bernsteinsäure ($C^4H^4O^2$) und beide zusammen gepaart mit 2 Aeq. Schwefelsäure 1 Aeq. dieser Säure ist daher $= (C^4H^2O^2 + C^4H^4O^2)2SO^2$ und neutralisirt 3 Aeq. Basis. Man hat sie Succin- oder Bernsteinschwefelsäure genannt. — Derselbe neutrale Paarling bildet sich auch, wenn bernsteinsäures Ammoniumoxyd in einem Strom von trockenem Ammoniakgas erhitzt wird. Der hierbei entstehende sublimirbare weisse Körper ist nämlich eine Verbindung dieses Paarlings mit Succinamid $= C^4H^2O^2 + (N^2H^4 + C^4H^4O^2)$. Man hat ihn Bisuccinamid und auch Succinimid genannt. Das Succinamid entsteht, wenn Bernsteinaether mit Aetzammoniak digerirt wird. Es ist in seinem Verhalten dem Oxamid entsprechend. Wird das sogenannte Bisuccinamid in Wasser gelöst und die Auflösung an der Luft verdampfen gelassen, so verwandelt sich der neutrale Paarling $C^4H^2O^2$ durch Assimilation von 2 Aeq. Wasser ($2H^2O$) in Bernsteinsäurehydrat, welche aber dabei das Succinamid als Paarling beibehält. Diese gepaarte Bernsteinsäure ist Succinaminsäure.

d. Fettölige oder fette Säuren.

Die fetten Säuren, welche zuerst Chevreul kennen gelehrt, bilden eine an Arten sehr zahlreiche Gruppe von Kohlenwasserstoffsäuren, Sie kommen entweder bereits fertig gebildet in organisirten Körper vor, oder sie sind Entmischungsprodukte der verschiedenen in diesen vorkommenden Fettkörper, mit den sie auch das fettige An-

fühlen, die Nichtmischbarkeit mit Wasser (die Buttersäure und die Sabadillsäure ausgenommen) und das Hervorbringen von Fettflecken auf Papier gemein haben, daher der Name. Sie machen in Verbindung mit Alkali den wesentlichen Bestandtheil der Seifen aus. Sie sind in höherer Temperatur ohne Ausnahme flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig, in heissem Weingeist oder Aether löslich und ertheilen denselben die Eigenschaft Lackmuspapier zu röthen. Erhitzt, einem brennenden Körper genähert, fangen sie leicht Feuer und brennen dann mit stark leuchtender und russender Flamme fort. In verschlossenen Gefässen erhitzt, werden sie entweder ohne Veränderung verflüchtigt (flüchtige fette Säuren), oder sie werden zersetzt (nicht flüchtige fette Säuren). Die ersteren machen daher auf Papier einen verschwindenden, die letzteren einen bleibenden Fettfleck. Sie sind sehr reich an Kohlenstoff und Wasserstoff und verhältnissmässig arm an Sauerstoff, ihr Aequivalent daher sehr gross. Die Salze (Seifen) mit alkalisch-erdiger, rein erdiger und schwermetallischer Basis sind meist in Wasser unlöslich, die mit rein alkalischer Basis sind in Wasser und Weingeist löslich.

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 531.)

Unter diesen Säuren sind wegen der Häufigkeit ihres Vorkommens besonders wichtig:

1. Die Talg- oder Stearinsäure. $C^{68}H^{122}O^8 = \bar{St} = 6537,5$ im Hydratzustande mit 2 Aeq. Wasser (= 3,4 Proc.) verbunden. Sie wird im Grossen, behufs der Fabrikation von Stearinkerzen, erhalten, indem man Rinder- oder Hammeltalg mit Aetzkalk verseift, die erhaltene Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Gemenge zwischen Metallplatten auspresst. Die Oelsäure fliesst grösstentheils ab, und der Rückstand ist fast reine Stearinsäure, woraus durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist vollkommen reines Stearinsäurehydrat gewonnen wird. — Es krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln und Blättchen; ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei $+ 70^\circ$, verbrennt wie Wachs, ist in Wasser unlöslich, wird von kochendem Weingeist in jedem Verhältnisse aufgenommen; die Lösung erstarrt beim Erkalten; auch in heissem Aether ist es löslich. Die Stearinsäure verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung; durch Salpetersäure, so wie durch Chromsäure wird sie zunächst in Margarinsäure verwandelt. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Margarinsäure, Wasser, Margaron ($C^{22}H^{66}O$) und Kohlenwasserstoff. Mit einer wässrigen Lösung von kohlen-säurem Alkali erhitzt, treibt sie die Kohlensäure aus und verbindet sich mit dem Alkali. Die stearinsäuren Alkalien zerlegen sich beim Kochen in doppelt-talgsaures Salz, welches sich ausscheidet, während neutrales talgsaures Salz nebst freiem Alkali gelöst bleiben.

2. Margarinsäure = $C^{34}H^{66}O^3$ oder $\bar{Mg} = 3252,5$, im Hydratzustande mit 1 Aeq. Wasser verbunden. Sie entsteht, wie im Vorhergehenden erwähnt, bei der Destillation und Oxydation der Stearinsäure, ganz besonders aber bei der Verseifung des Menschenfettes, Rindstalg, Schweine- und Gänse-schmalzes. Am leichtesten wird sie aus Baumökaliseife dargestellt, aus welchem das ölsäure Kali durch kalten Alkohol ausgezogen wird; das rückständige margarinsäure Kali löst man in kochendem Alkohol und lässt es daraus krystallisiren; es wird dann weiter wie das talgsäure Kali behandelt.

Das Margarinsäurehydrat ist der Talgsäure sehr ähnlich, aber leichter schmelzbar (bei $+ 56^\circ$), krystallisirt beim Erkalten in weissen, glänzenden, durch einander gewobenen Nadeln. In Wasser ist sie ganz unlöslich, in kochendem Weingeist in jedem Verhältnisse löslich und krystallisirt bei grösseren Mengen Weingeist während des Erkaltes in glänzenden Schuppen heraus. Auch in Aether löslich. Sie lässt sich zum Theil unverändert destilliren, zum Theil wird sie zersetzt, wobei unter Verlust von Kohlensäure Margaron ($C^{32}H^{66}O$) entsteht. Durch Salpetersäure wird sie in Bernsteinsäure und Kohlensäure verwandelt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in drei neue Säuren verwandelt, welche *Frémy*, deren Entdecker Metamargarinsäure, Hydromargarinsäure und Hydromargaritinsäure, *Berselius* aber, in Bezug auf ihre Zusammensetzung, piotnige, Unterpiotin- und Piotinsäure genannt hat. Sind nämlich $= C^{32}H^{70}O^3$, $C^{32}H^{70}O^4$ und $C^{32}H^{70}O^5$, — Die margarinsäuren Salze sind in jeder Beziehung den stearinsäuren sehr ähnlich.

3. Die Olein- oder Oelsäure $= C^{36}H^{66}O^3$ oder Öl $= 3412,5$, im Hydratzustand 1 Aeq. Wasser enthaltend. Sie entsteht bei der Verseifung der meisten Fette, insbesondere der nicht trocknenden fetten Oele (Baumöl, Mandelöl, Butterelain, Gänsefett). Die Kaliseife wird kalt mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei das ölsäure Kalk sich auflöst, margarinsäure- und stearinsäures Salz zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Weingeistes wird das ölsäure Salz durch Weinsteinsäure zersetzt. Die Oelsäure erleidet aber durch den Zutritt der Luft sehr leicht Veränderungen und es ist schwer, sie von den dabei gebildeten fremdartigen Produkten vollkommen frei herzustellen. Im vollkommen reinen Zustande stellt das Oelsäurehydrat bei einer Temperatur über $+ 14^\circ$ eine ganz wasserhelle, farblose Flüssigkeit von öartiger Consistenz dar, die keinen Geruch und keinen Geschmack besitzt, blaues Lackmuspapier nicht röthet, selbst nicht in weingeistiger Lösung. Bei etwa 4° über 0 wird sie starr, und bildet dann eine weisse, krystallinische, sehr harte Masse; oxydirt sich in flüssigem Zustande sehr schnell, nicht aber im festen. Sie lässt sich nicht unverändert destilliren, sondern liefert Kohle, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und die der Benzoëssäure in manchen Beziehungen ähnliche, daher früher damit verwechselte Fettsäure ($C^{10}H^8O^2$). In Berührung mit wenig salpetersaurer salpeterigen Säure geht sie ohne Veränderung der Zusammensetzung in Elaidinsäure über, welche erst über $+ 45^\circ$ schmilzt.

4. Die Butter- oder Butyrylsäure. $C^8H^{14}O^3$ oder Bn $= 988,32$ im Hydratzustand 1 Aeq. Wasser enthaltend. Sie findet sich im Harn, im sauren Schweisse, im Magensaft, bildet sich beim Ranzigwerden und beim Verseifen der Butter, beim Faulen des Faserstoffs, endlich bei einem gewissen Gährungsprocesse des Stärkemehls und des Zuckers.

Bereitung aus Butter. Frische Butter wird in einer Destillirblase mit Kalt vollständig verseift, diese Seife noch in der Blase mit verdünnter Schwefelsäure vollständig zerlegt, hierauf der Helm aufutirt und die wässrige Flüssigkeit bis auf ein Viertel abdestillirt. Alsdann wird wieder frisches Wasser aufgegossen, dieses abermals abdestillirt, und damit so lange fortgefahren, als das destillirte Wasser noch sauer reagirt. Die bei der Verseifung aus den verschiedenen Butterfetten (Butyrin, Capronin, Caprylin und Caprinin) entstandenen flüchtigen fetten Säuren werden auf diese Weise wie ätherische Oele mit übergeführt, wobei, was von Vortheil, die Einwirkung der Luft ausgeschlossen ist. Man erhält etwa auf 1 Pfund 4–5 Maass einer milchigen Flüssigkeit, auf der

Oeltropfen, zum Theil auch festes oder schmieriges Fett schwimmt. Das überdestillirte Wasser wird in derselben Flasche sogleich mit Barytwasser gesättigt und bis zu Eode der Destillation wohl verschlossen stehen gelassen. Nach beendigter Destillation wird die Blase gereinigt und die mit Barytwasser gesättigten Flüssigkeiten darin bei aufgesetztem Helm bis auf etwa den 20sten Theil eingedampft und die noch heisse concentrirte Lauge zuletzt in einer Retorte bis zur Trockene gebracht. Der trockene Rückstand besteht aus den Barytsalzen der oben genannten Säuren und beträgt ungefähr den 10ten Theil der verseiften Butter. Der butter- und capronsaure Baryt sind in Wasser leicht, der capryl- und caprinsaure Baryt in Wasser schwer löslich. Die trockene Masse wird daher mit nicht zuviel kaltem Wasser ausgezogen, welches den butter- und capronsauren Baryt löst, während die zwei schwer löslichen Salze zurückbleiben, und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Wird der Concentrationsgrad genau getroffen, so erstarrt die Lauge nach dem Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln, welche capronsaurer Baryt sind. Aus der Mutterlauge krystallisirt nach dem freiwilligen Verdunsten zuerst noch etwas capronsaurer Baryt, später aber erscheinen perlmutterglänzende blätterige Krystalle von buttersaurem Baryt, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. (Lerch in Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX. 212.) *)

Von dem im Vorhergehenden erhaltenen trockenen buttersauren Baryt wird 1 Theil mit $1\frac{1}{2}$ Th. Phosphorsäure von 1,12 specif. Gew. vermischt und später, da sich die Buttersäure, welche sich anfangs ausscheidet, wieder in der Flüssigkeit löst, noch 0,12 Phosphorsäure von 1,66 specif. Gew. zugesetzt. Nach einiger Zeit sammelt sich die Buttersäure auf der Oberfläche und wird abgenommen. Zu dem Rückstand wird abermals 0,59 Phosphorsäure von 1,12 specif. Gew. gesetzt, wodurch noch etwas Buttersäure abgeschieden wird. Die gesammelte Säure wird bei gelinder Wärme aus dem Sandbade rectificirt.

b. durch Gährung. Zu einer Zuckerlösung, welche 10 Proc. Zucker enthält, wird eine geringe Menge Casein oder Fleisch und eine hinlängliche Quantität Kreide gesetzt, um die Buttersäure zu sättigen, und die Mischung einer constanten Temperatur von 25 bis 30° überlassen. Zuerst tritt die schleimige, dann die Milchsäuregährung und zuletzt unter Kohlensäure- und Wasserstoffgasentwicklung die Buttersäuregährung ein; die Zersetzungen folgen bald nach und nach, bald augenblicklich, und es ist nicht möglich, den Gang zu reguliren. Die Gasentwicklung wird immer stärker, und in einem gewissen Zeitpunkt enthält das Gasmengenge $\frac{1}{2}$ Wasserstoffgas. Nach einigen Wochen hört die Gasentwicklung auf, und in dem Gefässe befindet sich buttersaurer Kalk. Man setzt soviel kaltes Wasser zu, als zur vollständigen Lösung erforderlich ist, seihet durch ein wollenes Tuch und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden. Der buttersaure Kalk, welcher in siedendem Wasser fast unlöslich, scheidet sich aus und wird auf einem Seihetuche gesammelt. Durch wiederholtes Auflösen in kaltem Wasser und Verdunsten wird er gereinigt. Ein Gemenge von

*) Bisweilen bildet sich beim Verdunsten der leichtlöslichen Barytmasse weder capron- noch buttersaurer Baryt, sondern nur nussgrosse Drusen von kleinen prismatischen Krystallen, welche aus Baryt und einer eigenthümlichen Säure bestehen, die Lerch Vaccinsäure genannt hat. Verweilen die Krystalle lange Zeit an der Luft, so liefert ihre Auflösung nach dem Verdunsten capron- und buttersauren Baryt. Dasselbe geschieht, wenn man eine Lösung davon lange an der Luft stehen lässt oder in offenen Schalen längere Zeit kocht.

3 Theilen dieses Kalksalzes, 9 Th. Wasser und 1 Th. gewöhnlicher Salzsäure wird in einem Destillationsapparat bis zum Kochen erhitzt und 3 Theile abdestillirt. Das Destillat wird mit Chlorcalcium gesättigt, wodurch die Buttersäure abgeschieden wird und sich auf der Oberfläche ansammelt. Dieselbe wird in einer tubulirten Retorte, in welcher sich ein Thermometer befindet, abdestillirt. Im Anfang geht eine sehr verdünnte Säure, welcher noch etwas Salzsäure anhängt, über; ist der Kochpunkt auf 164° gestiegen, so wird die Vorlage gewechselt. Was nun übergeht, ist concentrirte Säure.

Eigenschaften. Das reine Buttersäurehydrat erscheint als eine wasserhelle, ganz farblose, vollkommen durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit von durchdringend saurem Geruch nach Essigsäure und ranziger Butter. Sie schmeckt beissend sauer, hintennach süsslich wie Salpeteraether, erzeugt einen weissen Fleck auf der Zunge und zerstört die Haut gleich den stärksten Säuren. Sie erstarrt noch nicht bei -20° . In Wasser, Weingeist und Aether ist sie in jedem Verhältnisse löslich; aus der wässerigen concentrirten Lösung wird sie durch concentrirte Säuren, namentlich Phosphorsäure, so wie durch leicht lösliche Salze abgeschieden. Mit Salpetersäure ist sie ohne Zersetzung mischbar. Schwefelsäure im concentrirten Zustande greift die Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; in höherer Temperatur tritt eine schwache Zersetzung ein, doch destillirt der grösste Theil unverändert über.

e. Gerbsäuren.

Die Gerbsäuren sind im Pflanzenreiche, dem sie ausschliesslich angehören, sehr verbreitet, im Ganzen aber noch wenig untersucht. Zu den am besten erforschten gehören die Gallusgerbsäure, die Eichengerbsäure, die Tannengerbsäure, die China-, Catechu- und Kinogerbsäure. Sie sind durch nachstehende gemeinschaftliche Eigenthümlichkeiten ausgezeichnet.

Sie sind fest, aber nicht krystallisirbar, ohne Zersetzung nicht flüchtig, sehr sauerstoffreich, daher nicht entzündlich, in Wasser und Weingeist löslich, die wässerige Lösung schmeckt nicht sauer, aber stark zusammenziehend, fällt Leim und Eiweiss aus ihren Lösungen und verwandelt die thierische Haut in Leder. In wässriger Lösung der Luft dargeboten, absorbiren sie rasch Sauerstoff und verwandeln sich in andere Körper, deren Specialität für manche Gerbsäuren charakteristisch ist. So giebt z. B. die Galläpfelgerbsäure Gallussäure, die Chinagerbsäure giebt Chinarothe, der Catechugerbstoff giebt Catechurothe u. s. w.

Fast alle Gerbsäuren verbinden sich mit Schwefelsäure und einigen anderen Säuren; diese Verbindungen sind in Weingeist und reinem Wasser leicht löslich, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, wenn in der Flüssigkeit ein Uebermaass der Säure vorhanden ist; sie werden daher reichlich durch überschüssige Schwefelsäure gefällt; Essigsäure, Weinsteinsäure und mehrere andere Säuren fallen dagegen ihre Auflösung nicht.

Eisenoxydsalze werden durch sie blau, grün und grau gefärbt oder gefällt. Nach den Versuchen von *Geiger* und *Cavallius* sind aber die Reactionen mit Eisen für die Unterscheidung der verschie-

denen Gerbstoffarten nicht entscheidend. So geben nach Letzterem eisengrünende Gerbstoffe mit essigsaurem Eisenoxyd ebenfalls schwarzblaue Fällungen; er fand ferner, dass durch Alkalien oder Säuren die blauen Niederschläge in grüne, und die grünen in blaue umgewandelt werden können. Der Galläpfel- und Chinagerbstoff geben mit Brechweinsteinlösung einen bedeutenden, der Catechu- und der Chinagerbstoff keinen Niederschlag.

(Vgl. II. Hauptabschnitt §. 74.)

Zusatz. Die Ph. Bor. Ed. VI. hat die Galläpfelgerbsäure aufgenommen und schreibt zu deren Bereitung nachstehendes Verfahren vor.

Gerbsäure (*Acidum tannicum* s. *scytodephicum*). Nimm Galläpfel, zu einem gröblichen Pulver zerstoßen, soviel man will. Schütte sie in einen gläsernen, mit einer langen Röhre versehenen Scheidetrichter, nachdem er unten mit einem Korkstöpsel verschlossen und mit loser Baumwolle angefüllt worden ist. Darauf giesse man soviel mit dem zehnten Theil Wasser verdünnten Aether darauf, dass die Galläpfel bedeckt werden, und verschliesse den Trichter mit einem Stöpsel. Man lasse das Ganze 24 Stunden an einem kalten Orte stehen. Nachher entferne man den untern Korkstöpsel, öffne den obern ein wenig, damit die Flüssigkeit herausfliessen kann, welche man in einem passenden gläsernen Gefässe sammelt. Das Verfahren wird mit einem neuen Zusatz von verdünntem Aether wiederholt. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden vermischt und hingestellt. Die obere klare Schicht wird getrennt, die untere dichte in eine Schale ausgegossen und an einen warmen Ort gestellt, damit das Flüssige verdampfe. Die zurückbleibende, zu Pulver zerriebene Masse bewahre in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Es sei ein Pulver von gelber (gelblicher) Farbe, sehr zusammenziehendem Geschmack, mit Wasser eine fast klare Lösung gebend.

§ 67.

Die Gruppe der organischen Basen.

An die organischen Säuren reihen sich die organischen Verbindungen an, welche wegen ihres deutlich ausgeprägten basischen Charakters gewöhnlich mit dem Namen Alkaloide, oder, wegen ihres vorzugsweisen Vorkommens in Pflanzenkörpern, Pflanzenalkalien genannt werden, sich aber von den im Vorhergehenden abgehandelten organischen Säuren, ausser durch ihre chemische Wirksamkeit, noch wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie Stickstoff als nie fehlenden Bestandtheil enthalten.

Die natürlich vorkommenden organischen Basen finden sich nur in Pflanzen vor, und zwar in solchen, welche mit einer besonders hervorstechenden arzneilichen Wirkung begabt sind, deren Träger sie sind. Einige werden künstlich erzeugt und gehen aus der durch chemische Kraft veranlassten Entmischung anderer natürlicher Producte hervor. Sie sind meist fest und krystallisirbar, einige gummiartig oder pulverig (Emetin, Veratrin), wenige sind flüssig (Coniin, Narkotin, Chinolin). Diese letzteren sind flüchtig, daher auch mit einem eigenthümlichen Geruch begabt, die übrigen sind geruchlos.

Der Geschmack ist meistens bitter, bei einigen aber mehr scharf. Sie sind in Wasser meistens schwer löslich, dagegen verhältnissmässig leicht löslich in höchstrectificirtem Weingeist, aber nicht immer löslich in Aether. In reichlichster Menge werden sie durch verdünnte Säuren gelöst. Die säurefreien Lösungen reagiren auf Pflanzenfarben alkalisch; die säurehaltigen werden durch Gerbsäure gefällt. Durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure werden sie meistens schon in der Kälte zersetzt. Die Zersetzung giebt sich durch eigenthümliche Färbungen kund. Auch die Halogenkörper wirken zersetzend ein. Sämmtlich enthalten sie Stickstoff, meistens $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ ihres Gewichts Kohlenstoff, ausserdem viel Wasserstoff und verhältnissmässig wenig Sauerstoff; einige sind ganz sauerstofffrei (die flüssigen).

Sie verbinden sich mit kleinen Quantitäten Säuren zu Salzen, die meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind; ihre Sättigungscapacität hängt nicht, wie bei den anorganischen Basen, von dem Sauerstoffgehalt, sondern vom Stickstoff ab, so dass meist, wie im Ammoniak, ein Aeq. Stickstoff ein Aeq. Säure verlangt. Die Salze sind meistens neutral oder auch sauer oder basisch; mit den Sauerstoffsäuren verbinden sie sich, gleichwie das Ammoniak, nur unter Zutritt eines Aeq. Wassers, mit den Wasserstoffsäuren dagegen ohne dieses. Mit Platinchlorid geben sie gelbe, meist sehr schwer lösliche Niederschläge, welche dem Ammonium-Platinchlorid (Platin-salmiak) entsprechende Verbindungen sind. Ebenso mit Quecksilberchlorid.

Dieses dem des Ammoniaks so entsprechende Verhalten der Alkaloide hat schon längst veranlasst, dieselbe als gepaarte Ammoniakverbindungen zu betrachten, deren säureneutralisirende Wirksamkeit eben durch dieses Ammoniak bedingt werde, gleichwie z. B. andererseits die basenneutralisirende Wirksamkeit der Hippursäure von der darin enthaltenen Benzoësäure und die basenneutralisirende Eigenschaft der Mandelsäure von der darin enthaltenen Ameisensäure u. s. w. herrührt. Die Richtigkeit dieser Ansicht ist nun aber neuerdings fast unzweifelhaft geworden, nachdem es gelungen ist, auf künstlichem Wege mit Hilfe des Ammoniaks und sonst noch auf andere Weise derartige Producte zu erzeugen. Das Ammoniak in den Alkaloiden dürfte demnach als der Träger ihrer chemischen (neutralisirenden) und der damit gepaarte organische Körper als der Träger ihrer arzneilichen Wirksamkeit zu betrachten sein. Das Ammoniak ist überall dasselbe, der organische Paarlings aber in jedem ein verschiedener. Die Isolirung eines derartigen Paarlings ist allerdings bis dahin noch nicht gelungen; allein man darf sich nur erinnern, dass ja auch erst ganz neuerdings die Isolirung des in der Hippursäure enthaltenen Paarlings geglückt ist.

Wiewohl aber, wie gesagt, Stickstoff ein nie fehlender Bestandtheil der alkalischen Bitterstoffe ist, so giebt es doch andererseits auch stickstoffhaltige Bitterstoffe, welche nicht alkalisch sind, und zwar kommen derartige gleichzeitig mit alkalischen in einer und derselben Pflanze vor. Die Nichtalkalität dieser Körper kann aber in verschiedenen Ursachen ihren Grund haben. Der Stickstoff kann

in ihnen in Form von Amid, wie z. B. im Asparagin, oder in Form von mit einem sauren organischen Oxyd gepaarten Ammoniak, oder in Form einer Cyanverbindung, wie im Amygdalin, oder endlich selbst als integrierender Bestandtheil der organischen Verbindung, wie z. B. im Phloretin, enthalten sein. Bis die rationelle Zusammensetzung dieser Körper, wozu z. B. das Narcein, Narkotin, Coffein, Theobromin gehören, ermittelt sein wird, ist es noch am zweckmässigsten, sie den Alkaloiden anzureihen, mit denen sie nicht selten einen gleichen speciellen Ursprung haben.

1. Alkaloide aus Papaveraceen.

a) Morphin, $\text{Mo} = \text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N}^2\text{O}^6$ oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{17}\text{H}^{13}\text{O}^6 = 3745$.

Die Ph. Bor. Ed. VI. giebt zur Bereitung des reinen und des essigsauren Morphins nachstehende Vorschriften:

1) Morphinum: Nimm in sehr dünne Scheiben zerschnittenes Opium zwei Pfund, giesse sechs Pfund gemeines Wasser auf, lasse unter zuweiligem Umrühren durch 24 Stunden maceriren und presse dann aus. Dieselbe Operation wird mit Anwendung von vier Pfund gemeinem Wasser noch zwei bis dreimal wiederholt.

Sämmtliche erhaltene Flüssigkeiten werden im Wasserbade bei 65 bis 75°C unter allmählichem Zusatz von drei Unzen höchst fein gepulvertem Marmor, unter zuweiligem Umrühren, bis zur Consistenz eines dicken Extracts verdunstet. Die erkaltete Masse wird in sechs Pfund gemeinem Wassers gelöst, die Auflösung wird filtrirt und im Wasserbade bis zu ungefähr anderthalb Pfund Rückstand verdunstet. Dieser noch heissen Flüssigkeit füge eine filtrirte Auflösung von anderthalb Unze trockenen Chlorcalcium in drei Unzen destillirten Wassers und darauf zwei Drachmen Chlorwasserstoffsäure zu. Das Gemisch setze dann durch 14 Tage bei Seite. Die währenddem entstandene krystallinische Masse presse zwischen Leinwand stark aus, verwandele sie hierauf mit wenigem Wasser in einen Brei, presse diesen von Neuem aus und wiederhole diese Operation noch einmal. Der Rückstand von diesen Pressungen wird in einer hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, die Auflösung wird filtrirt und das Filtrat zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Die krystallinische Masse presse zwischen Leinwand, enge die ausgepresste Flüssigkeit durch Verdunsten ein, lasse abermals krystallisiren und presse die Krystalle in ähnlicher Weise aus. Drei Unzen von der trockenen und zerriebenen krystallinischen Masse werden in einen Kolben mit drei Pfund höchst rectificirtem Weingeist übergossen, im Wasserbade zur Beförderung der Auflösung erhitzt, zu letzterer drei Unzen mittelst Salzsäure gereinigter Thierkohle zugefügt, die hierdurch entfärbte Flüssigkeit wird filtrirt. Zu dem noch heissen Filtrate füge soviel Aetzammoniakflüssigkeit zu, dass das Ammoniak etwas vorherrscht. Das nach einigen Tagen abgeschiedene Morphin sammele in einem Filter, spüle es darin mit etwas wenigem rectificirtem Weingeist ab, trockene es und bewahre es vorsichtig in einem verschlossenen Gefässe auf. Die weingeistige Lauge, woraus das Morphin herauskrystallisirt ist, kann zur nächsten Morphinbereitung verwandt werden.

Es sind weisse oder weissliche, glänzende, nadelförmige Krystalle, von bitterem Geschmack, in kaltem Wasser kaum, in kochendem ein wenig

löslich, leichter in heissem höchstrectificirtem Weingeist, nicht in Aether. Beim Erhitzen verbrenne es ohne Rückstand, und sei frei von Narkotin.

- 2) *Morphium aceticum*: Nimm concentrirten Essig, destillirtes Wasser, von jedem eine halbe Unze, erwärme die Mischung und füge eine halbe Unze Morphin hinzu, oder soviel als aufgelöst wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird bei einer Temperatur zwischen 20 und 25°C bis zur Trockene verdunstet. Der zerriebene Rückstand wird in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt. — Es sei ein weissliches Pulver, von sehr bitterem Geschmack, von allen fremden Einmengungen, besonders Narkotin, frei, im Wasser leicht löslich, wenn nicht die Essigsäure theilweis verfliegen ist, in welchem Falle einige Tropfen concentrirten Essigs zugesetzt werden müssen.

b) Codein, $\text{Cd} = \text{C}^{23}\text{H}^{40}\text{N}^2\text{O}^5$ oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{23}\text{H}^{34}\text{O}^5 = 3645$.

e) Narkotin oder Opian, $\text{Nr} = \text{C}^{46}\text{H}^{80}\text{N}^2\text{O}^{14}$ oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{46}\text{H}^{74}\text{O}^{14} = 5342$.

d) Narcein; e) Thebain; f) Pseudomorphin; g) Porphyroxin.

Alle diese Stoffe finden sich im Opium vor; doch sind die vier letzteren verhältnissmässig nur in geringer Menge vorhanden und höchst wahrscheinlich auch nicht in jedem. Ihre quantitative Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Ausserdem sind dem Opium noch eigenthümlich das stickstofffreie Mekonin und die ebenfalls stickstofffreie Mekonsäure (vgl. II. Hauptabschnitt §. 466).

Das Porphyroxin ist von Merk im Opium von Smyrna und Bengalen entdeckt worden, doch glaubt er, dass es im Allgemeinen im Opium enthalten sei, und giebt zu dessen Bereitung folgende Vorschrift: Das Opiumpulver wird zuerst mit Aether extrahirt, darauf unter gelinder Digestion mit Wasser, worin ein wenig kohlen-saures Kali enthalten ist, um die Säuren auszuziehen. Darauf wird der Rückstand mit Aether behandelt, welcher die freigemachten Basen, Codein und Thebain, zugleich mit dem Porphyroxin auflöst. Nach Verdunstung des Aethers wird der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, welches das Codein in der Auflösung zurücklässt. Der Niederschlag besteht aus Thebain und Porphyroxin, die durch Weingeist geschieden werden, worin sich letzteres mit Zurücklassung des ersteren leicht auflöst. Seine Eigenschaften sind folgende: Es krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, ist weder sauer noch basisch, löst sich leicht in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren. Aus der letzteren wird es durch Alkali als eine leichte voluminöse Masse gefällt, die in der Wärme, gleich einem Harze, zusammenbäckt und sich dann zu Pulver reiben lässt. Seine Auflösungen in verdünnten Mineralsäuren werden beim Kochen roth, daher der Name; Alkalien fällen es aber wieder weiss. — Auf diese eigenthümliche Reaction des Porphyroxins gründet Merk folgende Methode, um in einem Gemisch die Gegenwart von Opium zu entdecken: Man setzt zuerst ein wenig Kali hinzu und schüttelt die Flüssigkeit damit gut durch. Dann setzt man Aether zu und schüttelt abermals. Nachdem sich der Aether wieder abgeschieden hat, taucht man einen weissen Papierstreifen hinein und lässt ihn trocken werden, und wiederholt diess noch einige Male. Darauf befeuchtet man das Papier mit ein wenig Salzsäure und hält es in den Dampf von siedendem Wasser, wodurch das Papier je nach der verschiedenen Quantität von Opium eine mehr oder weniger stark rothe Farbe annimmt.

(M. vgl. ausserdem Riegel's Unters. im Jahrb. für prakt. Pharmac. 1845)

h) Chelerythrin von *Probst* und *Polex* in *Chelidonium majus* (gelber Milchsaff, Wurzel und unreifer Saamen) und *Glaucim luteum* (Wurzel) entdeckt. Frische oder getrocknete Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Der Auszug wird mit Ammoniak gefällt, der braune Niederschlag ausgesüsst, durch Pressen möglichst vom Wasser befreiet, und in schwefelsäurehaltigem Weingeist noch feucht aufgenommen. Der weingeistige Auszug wird mit Wasser versetzt, der Weingeist bei gelinder Wärme abgezogen, und der Rückstand abermals durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird ausgesüsst, zwischen Fliesspapier möglichst schnell bei gelindeste Temperatur getrocknet und nun mit Aether ausgezogen, worin sich hauptsächlich Chelerythrin zunächst löst. Nach dem Verflüchtigen des Aethers bleibt eine terpenthinartige, klebrige Masse von grünlicher Farbe; diese wird mit möglichst wenig Salzsäure und Wasser gelöst, wobei harzartige Substanz ungelöst bleibt. Die tiefrothe Lösung wird zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Aether ausgewaschen, der das salzsaure Chelerythrin ungelöst lässt. Dieses löst man in möglichst wenig kaltem Wasser auf, wobei meistens salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt, man dampft die Lösung wieder zur Trockene ab und löst wieder, solange noch salzsaures Chelidonin sich abscheidet. Die letzte Lösung wird verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das salzsaure Chelerythrin als eine rothe krystallinische, in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösliche Masse zurückbleibt. Oder man schlägt die letzte wässerige Lösung mit Ammoniak nieder, süsst aus, trocknet, löst in Aether und erhält nach dem Verdunsten des Aethers das säurefreie Chelerythrin. Solange die Lösungen des Chelerythrins in Säure durch Ammoniak nicht so gefällt werden, dass die Flüssigkeit wasserklar und farblos wird, ist es nicht rein. Man kann auch den Krautsaft benutzen, doch ist die Ausbeute äusserst gering.

Es ist krystallisirbar, aber schwierig, erweicht in der Wärme, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Weingeist. Die weingeistige Lösung ist etwas gelb, von brennend scharfem Geschmack. Mit Säuren übergossen färbt es sich prachtvoll oranienroth, und bildet mit vielen so gefärbte Lösungen (daher der Name), indem seine Salze sich durch diese Farbe auszeichnen und zum grossen Theil in Wasser löslich sind. Sie besitzen den brennend scharfen Geschmack in noch höherem Grade als das säurefreie Alkaloid und wirken schon in geringer Gabe wie die narkotisch-scharfen Gifte. Das zu Pulver geriebene Chelerythrin erregt heftiges Niessen und Schnapfen. (Ann. d. Pharm. XXIX. 120). Identisch mit dem Chelerythrin scheint das von *Dana* in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* aufgefundene *Sanguinarin* zu sein.

Neben dem Chelerythrin findet sich in *Chelidonium* noch ein zweiter basischer Körper, das Chelidonin; es ist besonders in dem mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag enthalten, woraus mittelst Aether das Chelerythrin, wie im Vorhergehenden angegeben, ausgezogen worden ist. Es scheint aber an den arzneilichen Wirkungen des Chelidoniums keinen Antheil zu haben, indem 6 Gr. des schwefelsauren Salzes, einem Kaninchen in Lösung gegeben, keine bemerkenswerthen Symptome hervorbrachten. — Ausserdem enthält das Chelidonium noch einen krystallisirbaren neutralen Bitterstoff, das Chelidoxanthin, welcher in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich ist. Die Lösungen sind intensiv gelb (daher der Name), schmecken ausserordentlich bitter und werden durch Säuren und Alkalien nicht verändert (vgl. a. a. O. S. 128). Die Alkaloide

selbst sind im Chelidonium mit einer eigenthümlichen Säure verbunden, welche ebenfalls von *Probst* entdeckt, neuerdings aber von *Lerch* einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden ist. Sie bietet viel Uebereinstimmendes mit der Mekonsäure des Opiums dar. (Ann. der Pharm. LVIII. S. 273).

i) Glaucin und k) Glaukopikrin ebenfalls von *Probst* in der Wurzel von *Glaucium luteum* in Verbindung mit Fumarsäure aufgefunden. (Ann. d. Pharm. XXXI. 241)

l) Corydalin von *Wackenroder* in der Wurzel von *Corydalis bulbosa* und *fabacea* aufgefunden.

2. Alkaloide aus Solaneen.

a. Atropin. Vgl. II. Hauptabschnitt § 164.

b. Daturin. Vgl. a. a. O. § 275.

Neben dem Daturin ist in dem Stechapfelsaamen noch ein anderer krystallisirbarer Stoff, Stramonin, enthalten, welches zuerst von *J. Trommsdorff* dargestellt wurde. Er erhielt es aus dem hellen Oele, welches sich ausscheidet, wenn der geistige mit Kalkhydrat behandelte, filtrirte und wieder angesäuerte Auszug abdestillirt wird, in spiessigen Krystallen. Es ist weiss, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 150°, kann bei vorsichtiger Erhitzung fast unverändert sublimirt werden, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, leichter in Aether. Die Lösungen reagiren nicht alkalisch. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf.

c. Hyoscyamin. Vgl. a. a. O. § 367.

d. Nicotin. Vgl. a. a. O. § 501.

e. Solanin, von *Desfosses* aufgefunden, findet sich in den Beeren von *Solanum nigrum*, ganz besonders aber in den Kartoffelkeimen, aus denen man es am besten nach der Angabe von *Wackenroder* folgendermaassen gewinnt: Die zerbrochenen Keime werden in einen grossen Napfen, welchen man ganz damit anfüllt, gelegt, mit einigen Steinen beschwert und dann mit, mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser übergossen, dass sie ganz davon überdeckt sind. Nach 12- bis 18stündiger kalter Maceration werden die Keime mit den Händen gut ausgedrückt und weggeworfen. Der trübe saure Auszug wird unter Hinzufügung von etwas neuer Schwefelsäure noch zweimal auf neue Portionen der Keime gegossen und von denselben nach gleichlanger Maceration ebenso getrennt. Man lässt ihn einige Tage ruhig stehen, damit er sich kläre, und sieht dann durch weisse Leinwand. Das Filtrat wird mit pulverigem Kalkhydrat bis zum kleinen Uebermaasse versetzt. Nach 24 Stunden wird der Kalkniederschlag auf einem Seihetuche von weisser Leinwand gesammelt und in warmer Luft vollkommen ausgetrocknet. Der trockene Rückstand wird zerrieben und mehrere Male mit Weingeist von 84 Proc. ausgekocht und die Auszüge noch heiss filtrirt. Aus dem ersten Auszuge scheidet sich beim Erkalten ein grosser Theil Solanin als ein weisses krystallinisches Pulver aus. Das Uebrige wird durch Abdestilliren des Weingeistes, Auflösen des Rückstandes in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Ammoniak gewonnen.

Es ist luftbeständig, geruchlos, schmeckt widerlich bitter und anhaltend kratzend und scharf, bewirkt, ins Auge gebracht, keine Erweiterung der Pupille. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es und wird zersetzt. Es ist in Wasser und Aether schwer löslich, in absolutem Weingeist fast unlöslich, am löslichsten in

Weingeist von 80 Proc. Die wässerige Lösung reagirt wenig alkalisch, schäumt stark beim Schütteln, wird durch Gallustinctur nicht getrübt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber Farbe auf, die Flüssigkeit wird dann purpurviolett, endlich braun und zuletzt unter Abscheidung eines braunen Pulvers farblos. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure entsteht anfangs keine Färbung, endlich färbt sich die Auflösung rösenroth und zuletzt bräunlich. Verdünnte Säuren lösen es leicht auf, werden aber dadurch nicht vollständig neutralisirt; die Auflösung wird durch Jod intensiv braun oder braunroth gefärbt, hinterlässt beim Verdunsten meistens eine unkrystallinische Salzmasse, welche in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löslich ist. Sie schmeckt der des reinen Solanins ähnlich, nur stärker, wird durch Gallustinctur in weissen Flocken, durch Platinchlorid gelb gefällt.

3. Alkaloide aus Ranunculaceen.

- a. Aconitin. Vgl. II. Hauptabschnitt § 80.
- b. Delphinin. Vgl. a. a. O. § 276.

4. Alkaloide aus Scrophularineen.

Digitalin. Der specifisch wirksame Bestandtheil der *Digitalis purpurea* ist endlich, nach manchen vergeblichen Versuchen, isolirt dargestellt worden, nämlich von *Homolle* in Paris, in Folge einer von der pharmaceutischen Gesellschaft daselbst gestellten Preisfrage, welche derselbe löste und mit 1000 Fres. belohnt erhielt. Die von *Homolle* angegebene etwas umständliche Bereitungsmethode ist von *Henry* folgendermaassen vereinfacht worden: Das Pulver von 1 Kilogr. trockener Blätter wird zweimal nacheinander mit Weingeist zu einem Teige durchgearbeitet und dieser nach gelindem Erwärmen im Wasserbade kräftig ausgepresst. Beide Lösungen werden vermischt, filtrirt und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ von dem Weingeist daraus abdestillirt. Das erhaltene Extract wird mit einem Gemenge von 259 Grmm. Wasser und 8 Grmm. Essigsäure bei 40 bis 50° mit einem Zusatze von gereinigter Thierkohle behandelt und filtrirt. Das Filtrat wird mit 300 bis 500 Grmm. Wasser verdünnt, zum Theil mit Ammoniak neutralisirt und mit einer concentrirten Infusion von Galläpfeln versetzt, bis hierdurch kein Niederschlag mehr entsteht, wobei es ein wesentlicher Umstand ist, dass die Flüssigkeit Lakmus schwach röthet. Man erhält dadurch einen reichlichen gelblich-weissen Niederschlag, welcher gerbsaures Digitalin ist, und welcher nach dem Zusammensinken ein schwärzliches oder bräunliches harziges Ansehen hat. Nachdem er mit Wasser gehörig ausgewaschen worden, wird er in ein wenig Alkohol zertheilt und sehr sorgfältig in einem Mörser mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes höchst fein pulverisirter Bleiglätte zusammengerieben, worauf man das Gemisch schwach erwärmt und mit seinem doppelten Volum warmen Weingeistes behandelt. Dadurch wird eine schwach grüngelbe Lösung erhalten, die man mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und dann freiwillig an einem warmen Orte verdunsten lässt. Das zurückgebliebene Digitalin wird 2- bis 3mal nach einander mit Aether behandelt, worauf es dann rein ist. — *Henry* erhielt bei diesem Verfahren 9—10 Grmm. Digitalin aus 1 Kilogr. (= 1000 Grmm.) trockener Blätter.

Es ist weiss, geruchlos und sehr schwer krystallisirbar; es schmeckt so intensiv bitter, dass 1 Th. davon 200000 Theilen Wasser einen bestimmten bitteren Geschmack ertheilt. Der Staub davon erregt selbst in geringster Quantität heftiges Niesen. Es bedarf zur Auflösung gegen 2000 Theile kaltes und 1090 Th.

siedendes Wasser. In Weingeist ist es leicht löslich; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet es sich theils pulverförmig und theils krystallinisch ab, zuweilen verwaandelt sich auch gegen das Ende die Flüssigkeit in eine hydratische Masse, welche nach dem Austrocknen warzenförmige Krusten bildet. In reinem Aether ist es sehr wenig, etwas leichter in weingeisthaltigem löslich. Die Lösungen sind neutral. Von concentrirten Mineralsäuren wird es unter eigenthümlichen Färbungen zersetzt. Concentrirte Salzsäure, unter anderen, löst es rasch und mit gelblicher Farbe auf, welche bald nachher smaragdgrün und dann dunkelgrün wird, woraus sich eine Materie daraus scheidet, die in Gestalt von grünen Flocken oben aufschwimmt, welche später schwarzgrün werden, und die Flüssigkeit grünlich-gelb zurücklässt. Im verdünnten Zustande scheinen die Säuren keine besondere auflösende Wirkung auszuüben. Aber Essigsäure löst es ohne Farbe auf. Vermischt man eine Auflösung von Digitalin in Wasser mit Kali, so verschwindet der bittere Geschmack langsam, und beim Verdunsten des Gemisches völlig, während dafür ein adstringirender Geschmack hervorkommt. Flüssiges caustisches Ammoniak dagegen schien selbst nach zehntägiger Einwirkung keine Veränderung hervorgebracht zu haben. Die wässrige Lösung des Digitalin's wird nicht gefällt durch jodhaltiges Jodkalium, Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul, Eisen-, Gold- und Platinchlorid. Gerbsäure trübt die Lösung weiss, nach 24 Stunden bildet sich ein Niederschlag.

5. Alkaloide aus Strychneen.

a. Strychnin, $\tilde{\text{St}}$, $\text{C}^{22}\text{H}^{33}\text{N}^2\text{O}^4$ oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{22}\text{H}^{33}\text{N}^2\text{O}^4 = 4955$.

(Vgl. II. Hauptabschn. § 571.)

b. Brucin, $\tilde{\text{Br}}$, $\text{C}^{26}\text{H}^{32}\text{N}^2\text{O}^3$ oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{26}\text{H}^{32}\text{N}^2\text{O}^3 = 4930$.

(Vgl. a. a. O. § 202.)

6. Alkaloide aus Colchicaceen.

a. Veratrin, $\tilde{\text{Ve}}$, $\text{C}^{23}\text{H}^{33}\text{N}^2\text{O}^6$ oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{23}\text{H}^{33}\text{O}^6 = 3603$.

(Vgl. a. a. O. § 586.)

Die Ph. Bor. Ed. VI. schreibt zur Bereitung des Veratrin's nachstehendes Verfahren vor:

Veratrin (Veratrum s. Veratrinum): Nimm gröblich gestossenen Sabadilla'saamen zehn Pfund, giesse darauf eine Mischung aus dreissig Pfund Weingeist und einer halben Unze rectificirter Schwefelsäure und erwärme durch einige Stunden im Wasserbade bis zum gelinden Aufkochen. Nach dem Erkalten giesse die Flüssigkeit ab, presse den Rückstand stark aus und wiederhole dieselbe Operation noch zweimal, jedesmal mit Anwendung von noch zwei Pfund Weingeist und drei Drachmen Schwefelsäure. Von den so erhaltenen Tincturen wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand aber in einer Porzellanschale mit 2–3 Pfund destillirtem Wasser so oft ausgekocht, als eine herausgenommene Probe von der Abkochung beim Zusatz von Aetznatronflüssigkeit noch getrübt wird. Die hierdurch gewonnenen Flüssigkeiten werden im Wasserbade bis auf 5 oder 6 Pfund verdunstet und der Rückstand nach dem Erkalten filtrirt. Zu dem Filtrate setze nun so lange Aetznatronlösung zu, als noch dadurch ein Niederschlag entsteht, welcher in einem Filter gesammelt, darin mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen und darauf zuerst an der Luft, dann bei einer Wärme von 35° C. ausgetrocknet wird.

Zu diesem Niederschlage mische nun ein gleiches Gewicht gepulverter Knochenkohle und die sechsfache Menge Aether zu, macerire, unter zuweiligem Umschütteln, durch einige Zeit, giesse dann ab und macerire den Rückstand nochmals mit der halben Menge Aethers. Von den also gewonnenen Flüssigkeit wird der Aether abdestillirt und der Rückstand bei gelinder Wärme ausgetrocknet. Jede Unze von der zurückbleibenden Masse wird in zwölf Unzen destillirten Wassers, wozu eine halbe Unze verdünnter Schwefelsäure zugesetzt worden, gelöst, die Lösung filtrirt, und unter Umrühren Aetzammoniakflüssigkeit zugefügt, bis das Ammoniak vorwaltet. Den entstandenen Niederschlag sammle in einem Filter, süsse mit destillirtem Wasser aus, lasse an einem warmen Orte trocken werden und zerreibe höchst vorsichtig zu Pulver, welches sehr sorgfältig in verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird.

Es sei ein weisses Pulver, in der Wärme zu einer harzähnlichen Masse schmelzend, im Feuer vollständig verbrennend, in Wasser kaum, in höchst rectificirtem Weingeist leicht, schwieriger in Aether löslich, heftiges Niesen erregend.

b. Sabadillin, Sa , $\text{C}^{20}\text{H}^{26}\text{N}^2\text{O}^5$ oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^5 = 2340$.

Es wurde von *Couërbe* auf die beim Veratrin angegebene Weise abgeschieden, indem das mit Alkali gefällte Veratrin mit Wasser ausgekocht wird, worin sich das Sabadillin löst. Beim Erkalten krystallisirt es fast vollständig heraus in schwach röthlich gefärbten, sternförmig zusammengegruppirt, sechsseitigen Prismen. Ist im reinen Zustande farblos, von höchst scharfem Geschmack, schmilzt bei $+200^\circ$, wird in höherer Temperatur zersetzt. Es ist in kochendem Wasser löslich, sehr wenig in kaltem, wird vom Alkohol leicht gelöst, nicht aber vom Aether; es reagirt stark alkalisch und giebt mit Säuren meist krystallisirende Salze.

c. Jervin, Je , $\text{C}^{60}\text{H}^{60}\text{N}^4\text{O}^5$, oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{60}\text{H}^{54}\text{N}^2\text{O}^5 = 5919$,

Es wurde von *E. Simon* in der Wurzel von *Veratrum album*, worin es neben den beiden vorhergehenden enthalten ist, entdeckt. Das alkoholische Extract der Wurzel wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, und die geklärte salzsaure Lösung durch kohlen-saures Natron gefällt. Der Niederschlag wird mit Weingeist behandelt, die Lösung durch Kohle entfärbt, der Weingeist abdestillirt, wobei das meiste zu einer krystallinischen Masse geseht. Durch Auspressen entfernt man den grössten Theil des nicht krystallisirenden Veratrin. Wird der Rückstand nochmals in Weingeist angerührt und ausgepresst, so erhält man das Jervin fast rein. Die abgepresste Flüssigkeit enthält noch viel Jervin, man verdampft daher zur Trockene und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure, die das Veratrin leicht löst, während das schwefelsaure Jervin sehr schwerlöslich ist. Nach *Will*, welcher das Jervin analysirte, ist es weiss, krystallinisch, schmilzt beim Erhitzen zu einer ölartigen Flüssigkeit, und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Wasser ist es fast unlöslich, aber löslich in Weingeist, verbindet sich mit Säuren zu in Wasser und Säuren meist schwerlöslichen Verbindungen; das essigsaure Salz löst sich aber leicht in Wasser; in dieser Auflösung bringen Mineralsäuren ebenso Ammoniak und Platinchlorid voluminöse flockige Niederschläge hervor.

d. Colchicin. Vgl. a. a. O. § 252.

6. Alkaloide aus Umbelliferen.

a. Coniin, Vgl. a. a. O. § 253.

b. Cicutin. Wiewohl die Existenz eines ähnlichen giftigen Princips in *Cicuta virosa* höchst wahrscheinlich, so ist es doch bis dahin in reiner Gestalt noch nicht dargestellt worden. *E. Simon* erhielt durch Destillation von 100 Pfund Wurzeln 6 Unzen eines aetherischen Oeles, welches keine giftigen Eigenschaften besass. Dagegen wirkte das weingeistige Extract der getrockneten Wurzel als ein sehr heftiges Gift.

c. Cynapin und Chärophyllin. Auch diese beiden Stoffe sind bis dahin noch nicht so hinreichend rein dargestellt worden, dass ihre Existenz gänzlich constatirt wäre.

7. Alkaloide aus Rubiaceen.

a. Emetin. Vgl. II. Hauptabschn. § 277.

Die Pharm. Bor. Ed. VI. hat unter dem Namen *Extractum Ipecacuanhae* a. *Emetinum coloratum* das unreine, d. h. Säure und farbigen Extractivstoff enthaltende Emetin aufgenommen und giebt zu dessen Bereitung folgende Vorschrift:

Nimm: Brechwurzel, grüßlich pulverisirt, ein Pfund. Uebergiesse sie mit höchst rectificirtem Weingeist drei Pfund. Macerire es in einem verschlossenen Gefässe einige Tage lang, dann presse aus. Auf den Rückstand giesse wieder höchst rectificirten Weingeist zwei Pfund. Macerire wie vorhin und presse aus. Die Flüssigkeiten werden zusammengemischt und unter beständigem Rühren im Dampfbade bei 75° C. zur Consistenz eines dicken Extracts abgeraucht. Die Masse löse man in destillirtem Wasser zu vier Theilen. Nach dem Filtriren wird das Filtrat von Neuem im Dampfbade bei 75° C. unter beständigem Umrühren zur Syrupsdicke verdunstet, bei gelinder Wärme ausgetrocknet, so dass es pulverisirt werden kann. Man bewahre es in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig auf. — Es sei ein gelbes Pulver, die Auflösung in Wasser klar. (16 Unzen bester Brechwurzel, in der angegebenen Weise behandelt, liefern 7 Drachmen von diesem Emetin.)

b. Das *Chiococcin* aus *Chiococca racemosa*, und das *Violin* aus der Wurzel von *Viola odorata* sind, wenn nicht identisch, doch mit dem Emetin sehr nahe verwandt. Beide sind jedoch noch nicht hinreichend rein dargestellt worden, dass dieses, oder ihre Eigenschaften mit Sicherheit festgestellt werden könnten.

c. Cinchonin, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O} = 1927$.

(Vgl. II. Hauptabschn. § 247.)

d. Chinin, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$ oder $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O}_2 = 2027$.

(Vgl. a. a. O. § 233.)

Die Ph. Bor. Ed. VI. hat von den Chinaalkaloiden nur das Chinin, und zwar das amorphe, farbigen Extractivstoff haltige, oder das sogenannte *Chinioidin*, dann das chlorwasserstoffsäure und des schwefelsäure Salz aufgenommen und theilt darüber Nachstehendes mit:

1. *Chinioidin* (*Chinioidium*). Eine trockene, glänzende, braune Masse von sehr bitterem Geschmack, in Wasser sehr wenig, leicht in höchst rectificirtem Weingeist, gänzlich in verdünnten Säuren lösbar. Es wird in chemischen Fabriken bereitet. Man hüte sich, dass es nicht mit Kupfer verunreinigt sei.

(Neuerlichst ist die Identität des Chinoidins mit Chinin von *Liebig* dadurch vollkommen ausser Zweifel gesetzt, dass er es der Elementaranalyse unterwarf und fast genau dieselben Resultate, wie mit reinem Chinin, erhielt. Mit Kalihydrat destillirt liefert es dasselbe Product, wie reines Chinin. Es ist also in der That im Wesentlichen nichts anderes als amorphes Chinin, d. h. Chinin, welches durch noch unermittelte Verhältnisse die Fähigkeit verloren hat, sowohl für sich als auch in Verbindung mit Säuren zu krystallisiren, und sich demnach zum normalen Chinin verhält, wie z. B. das amorphe Amygdalin der Kirschchlorbeerblätter zu dem krystallisirbaren Amygdalin der bitteren Mandeln, oder wie der unkrystallisirbare Zucker zum krystallisirbaren.) (Vgl. a. a. O. § 239. 9.)

2. Chlorwasserstoffsäures Chinin (*Chininum hydrochloratum*). Nimm salzsauren Baryt fünf Drachmen. Löse ihn in heissem destillirtem Wasser zwanzig Unzen. Füge allmählig hinzu schwefelsaures Chinin zwei Unzen, und lasse einige Minuten lang aufwallen. Die Flüssigkeit werde noch heiss filtrirt und in Krystalle gebracht. Es seien sehr weisse Krystalle von seidenartigem Glanze, nadelförmig, von sehr bitterem Geschmack, von Chlorbaryum und schwefelsaurem Chinin frei.

(Vgl. II. Hauptabschnitt § 239. 5.)

3. Schwefelsaures Chinin (*Chininum sulfuricum*). Sehr weisse, glänzende, nadelförmige, biegsame Krystalle, von sehr bitterem Geschmack, im Feuer ohne Rückstand verbrennend, in Wasser wenig, in höchst rectificirtem Weingeist leicht, aber nicht in Aether löslich. Es besteht aus Chinin und Schwefelsäure. Es wird in chemischen Fabriken bereitet. Es muss von Salicin Mannit, Stearinsäure gänzlich frei sein, und darf auch nur eine kleine Menge Cinchonin enthalten. (Vgl. a. a. O. § 236.)

Chinin und Cinchonin erleiden beim Destilliren mit Kalihydrat eine interessante Zersetzung. Von den Elementen des Chinins ($C^{20}H^{16}N^2O^2$) trennen sich 1 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Sauerstoff in Form von Kohlensäure, welche an das Kali tritt, und ausserdem noch 4 Aeq. Wasserstoff, welche gasförmig entweichen, und es destillirt ein Körper, Chinolin, über, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^{16}N^2$ entspricht, und ebenso wie das Chinin, aus dem es entstanden, die Fähigkeit besitzt, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden. Das Chinolin ist flüssig, glartig, sinkt in Wasser unter, schmeckt intensiv bitter, riecht entfernt nach Blausäure, reagirt stark alkalisch, ist schwer löslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether und allen verdünnten Säuren. — Cinchonin liefert unter gleichen Verhältnissen wie Chinin, jedoch unter thätiger Mitwirkung von 1 Aeq. Wasser aus dem Kalihydrat, denselben Körper. Ebenso Strychnin. Ausserdem hat auch *A. W. Hoffmann* nachgewiesen, dass dieses Chinolin mit dem Leukolin (*Leukol* von *Runge*) des Steinkohlentheeröls identisch ist.

Die Chinasäure, $C^{14}H^{16}O^8 + 4H^2O$, gehört, wie neuere Untersuchungen dargethan haben, den Chinarinden ebenso eigenthümlich an, wie die Mekonsäure dem Opium. Sie ist besonders interessant durch die Producte, welche aus ihrer Zersetzung durch die Wärme hervorgehen, und welche neuerdings Gegenstand einer höchst sorgfältigen Untersuchung durch *Wöhler* gewesen sind. Zu diesen Producten gehören unter anderen Benzoësäure, Carbonsäure (Phenyl oxyd), spirylige Säure, Benzol und Chinon. Dieses letztere, welche schon früher als ein Product der trockenen Destillation der Chinasäure von *Woshresensky* entdeckt und *Chinoji*

genannt wurde, ist besonders charakteristisch für die Chinasäure und ausserdem höchst interessant durch die merkwürdigen Producte, worin es unter gewissen äusseren Einflüssen sich umwandelt. Es wird in grösster Menge erhalten, wenn 1 Th. Chinasäure oder chinasaurer Kalk mit 4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser vorher verdünnt worden ist, vermischt, in einem Gefässe, welches sehr geräumig sein muss, um ein Uebersteigen der Masse zu vermeiden, destillirt wird. Man erwärmt gelinde, und entfernt, sobald die Reaction beginnt, das Feuer, weil die Masse sich dann von selbst hinreichend warm erhält. Das Destillat wird durch ein mehrere Fuss langes Rohr geleitet und in einem darunter gestellten Glaskolben aufgefangen; beide müssen gut abgekühlt werden. Das Chinon krystallisirt grösstentheils in dem Rohre, während eine Lösung davon mit freier Ameisensäure in den Kolben hinabfliesst. Mit dieser letzteren Flüssigkeit spült man die Krystalle aus dem Rohre auf ein Filtrum, wäscht sie darauf mit ein wenig kaltem Wasser ab und trocknet sie im luftleeren Raume über Chlorcalcium.

Das Chinon hat eine grössere Neigung zu krystallisiren, als irgend ein anderer Körper. Bei der Sublimation selbst kleiner Quantitäten erhält man es häufig in zolllangen durchsichtigen gelben Krystallen. Es schmilzt leicht und krystallisirt beim Erkalten. Es löst sich in siedendem Wasser in Menge mit gelbrother Farbe auf und schießt daraus beim Erkalten in langen Prismen an, die aber eine weniger rein-gelbe Farbe haben und weniger durchsichtig sind, als die sublimirten, was von der grossen Neigung des Chinons, in Auflösung zerstört zu werden, abhängt. Es verwandelt sich nämlich allmählig in einen braunen huminartigen Körper. Seine Auflösung färbt die Haut braun und diese Färbung lässt sich nicht wieder wegwaschen. Es ist so flüchtig, dass es sich wie Campher von einer Seite der Flasche auf die andere sublimiren lässt. Sein starker, Nase und Augen reizender Geruch lässt in der Nase einen Geruch zurück, welcher dem von Jod nicht unähnlich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{22}H^{10}O^8$, durch Assimilation von noch 4 Aeq. Wasserstoff, z. B. beim Zusammenbringen mit Jodwasserstoffsäure, welche reducirt wird, oder mit schwefeliger Säure, welche durch Zersetzung von Wasser in Schwefelsäure verwandelt wird, geht es in Hydrochinon ($C^{22}H^{24}O^8$) über u. s. w. (Ann. d. Pharm. J. 145).

Auf die Entstehung dieses Chinons hat nun *Stenhouse* folgende Probe auf Chinasäure in Rinden gegründet: Um eine Rinde auf Chinasäure zu untersuchen, sagt Derselbe, hat man nur nöthig eine Probe davon, etwa ein halbes Loth, mit einer kleinen Menge Kalk zu kochen, die abgessene Flüssigkeit durch Abdampfen zu concentriren, sodann mit der Hälfte des Gewichtes Schwefelsäure und Braunstein in eine Retorte zu bringen und zu destilliren. War die geringste Menge Chinasäure in der Rinde vorhanden, so hat die erste Portion des Destillats die gelbe Farbe und den eigentlichen Geruch des Chinons. Bringt man zu einer Probe der übergegangenen Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak, so wird sie augenblicklich dunkelbraun, nach einigen Minuten schwarzbraun; setzt man einer anderen Probe des Destillates etwas Chlorwasser zu, so verwandelt sich die gelbe Farbe in eine hellgrüne.

e. Coffein aus dem Saamen von *Coffea arabica*, identisch mit dem Thein aus den Blättern von *Thea Bohea* und mit dem Guarain aus dem Guarana-saamen von *Paullinia sorbilis*.

(Vgl. H. Hauptabschnitt § 209.)

Das Coffein zeigt nur sehr schwache alkalische Eigenschaften, und es schliesen sich ihm in dieser Beziehung, ausser dem bereits erwähnten Narkotin, noch das Piperin, $C^{25}H^{40}N^2O^6$ (vgl. a. a. O. § 511), und das Theabromin, $C^{18}H^{20}N^2O^4$, an. Letzteres wird aus den Cacaofrüchten erhalten, wenn deren wässriges Decoct mit essigsauerm Bleioxyd gefällt, filtrirt und abgedampft, und der Rückstand mit siedendem Weingeist ausgezogen wird. Beim Erkalten des geistigen Auszuges krystallisirt es heraus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Es ist weiss, krystallinisch, luftbeständig, in Wasser schwer löslich, noch schwerer löslich in Weingeist und Aether.

8. Alkaloide aus Senföle.

a. Thiosinammin, b. Sinammin, c. Sinapolin.

(Vgl. a. a. O. § 146.)

9. Alkaloide aus Bittermandelöl.

a. Amarin (Pikramin), $C^{46}H^{72}N^2$, b. Lophin, $C^{46}H^{84}N^4$, mit welchem Namen *Laurent* zwei krystallisirbare basische Körper belegt hat, welche er durch mehr oder weniger mittelbare Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf aetherisches Bittermandelöl erzeugte.

10. Alkaloide aus dem Theeröle.

Bereits vor längerer Zeit hatte *Runge* aus dem aetherischen Steinkohlentheeröle zwei basische ölige Körper abgeschieden, welche er *Kyanol* und *Leukol* nannte. Diese beiden Körper sind neuerdings von *Hoffmann* einer gründlichen Untersuchung unterworfen, und nachgewiesen worden, dass das *Kyanol* identisch ist mit der von *Unverdorben* unter den Destillationsproducten des Indigo's und von *Fritzsche* als Zeretzungsproduct der Anthranilsäure entdeckten öligen Base, welche der erstere *Krystallin*, der letztere *Anilin* genannt hatte. Es zeigte ferner, dass diese Base ebenfalls identisch ist mit dem Benzidam von *Zinin*, welches dieser durch Behandlung von Nitrobenzid mit Schwefelwasserstoff darstellte. Das Nitrobenzid, $C^{12}H^{10}N^2O^2$, bildet sich gleichzeitig mit Wasser, wenn Benzin oder Benzol ($C^{12}H^{12}$) in rauchende Salpetersäure eingetragen wird. Ueber das Leukolin vgl. S. 162.

Das *Anilin*, $C^{12}H^{14}N^2$, ist eine öartige Flüssigkeit, vollkommen farblos, stark lichtbrechend, von aromatischem Geruch, spec. Gew. 1.028, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, siedet bei $+ 182^\circ$, ist in Wasser wenig, in Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse löslich; färbt sich an der Luft gelb und verharzt, coagulirt Eiweiss; eine Lösung von Chlorkalk wird durch wenige Tropfen veilchenblau, durch Salpetersäure indigblau gefärbt (daher der Name von *Runge*); wirkt auf Thiere sehr giftig, giebt mit Säuren krystallisirbare Salze (daher die Benennung von *Unverdorben*).

11. Alkaloide aus Rhodanammonium.

a. Melamin, b. Ammelin, c. Ammelid.

Acht Aeq Rhodanammonium verwandeln sich bei der trockenen Destillation in 5NH³, 8HS, 3CS² und 1Aeq Melamin, $C^{12}H^6N^{11}$, einen weissgrauen, amorphen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen, in concentrirter Sal-

peter- und Schwefelsäure löslichen Körper, welcher mit verdünnter Kalilösung gekocht, unter Mitwirkung von 2HO in Melamin, $\text{C}^6\text{N}^6\text{H}^6$, und Ammelin, $\text{C}^6\text{H}^5\text{N}^5\text{O}^2$, sich zerlegt. Das Melamin ist krystallisirbar, sublimirbar, in Weingeist und Aether unlöslich, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, verbindet sich unter Zutritt von Wasser mit Sauerstoffsäuren zu Salzen. Das Ammelin ist ein krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen zersetzt, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist, mit den Mineralsäuren zu Salzen sich verbindet. Das Ammelid, $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{N}^{12}\text{O}^6$, entsteht, wenn Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Weingeist versetzt wird. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether unlöslich, löslich in Alkalien und starken Säuren, giebt mit Salpetersäure eine krystallinische Verbindung, welche durch Wasser zerlegt wird. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, ebenso durch Schmelzen mit Kalihydrat, werden diese Substanzen in Ammoniak und Cyanursäure (Cyanurensäure von *Berzelius*) verwandelt.

12. Harnstoff. (Vgl. II. Hauptabschn. § 274. b.)

Berzelius betrachtet den Harnstoff als Ammoniak mit einem organischen Oxyd gepaart, welches er Cyanurenoxyd, $\text{C}^2\text{N}^2\text{H}^2 + \text{O}^2$, nennt, und mit dem Cyamelid (unlösliche Cyanursäure) identisch zu sein scheint. Dieser Ansicht gemäss ist Harnstoff Cyanurenoxyd-Ammoniak, $\text{C}^2\text{N}^2\text{H}^2\text{O}^2 + \text{N}^2\text{H}^6$, welches beim Zusammentreffen mit Sauerstoffsäuren sich in Cyanurenoxyd-Ammoniumoxyd verwandelt.

§ 68.

Bor.

$$\text{B} = 136,20 \text{ oder } = 10,9.$$

1. Vorkommen, Gewinnung und Eigenthümlichkeiten.
2. Allgemeines chemisches Verhalten und Verbindungen.
3. Borsäure und borsäure Salze. (Vgl. II. Hauptabschn. § 14.)

§ 69.

Kiesel.

$$\text{Si} = 277,31 \text{ oder } 22,2.$$

1. Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche, Gewinnung und Eigenthümlichkeiten.
2. Allgemeines chemisches Verhalten und Verbindungen.

§ 70.

Fluor.

$$\text{Fl} = 233,80 \text{ oder } 18,7.$$

1. Vorkommen im anorganischen und organischen Reiche und Eigenthümlichkeiten.
2. Allgemeines chemisches Verhalten und Eigenthümlichkeiten.