

Erste Abtheilung.
Original-Mittheilungen.

Beitrag zur Kenntniss der Württembergischen Pharmakopöe,

von Apotheker SCHENKEL in Ludwigsburg und Apotheker
Dr. RIECKHER in Marbach.

(Fortsetzung von Seite 29.)

VIII. Der Arsengehalt der officinellen Antimonpräparate, nebst einer neuen Methode, das Arsen darin aufzufinden.

Nachdem wir im Artikel I Schwefelantimon gezeigt, dass das Schwefelantimon des Handels arsenhaltig vorkomme, so lag die Frage für uns sehr nahe, ob die officinellen Verbindungen desselben mit Schwefel und Sauerstoff, nach der Pharmakopöe dargestellt, arsenfrei seien oder nicht. Zunächst untersuchten wir nach dieser Seite hin den Goldschwefel und den Brechweinstein; da im Antimonsulfür, wenn zu seiner Darstellung ein arsenhaltiges Schwefelantimon angewandt worden, nothwendig sich alles Arsen wieder finden musste, so abstrahirten wir von dessen näherer Untersuchung vollständig.

Der Arsengehalt des rohen Schwefelantimons ist je nach der Sorte mehr oder weniger bedeutend; bei der Darstellung des Goldschwefels soll durch das Krystallisirenlassen des Natriumsulfantimoniats (Schlippe'sche Salz) alles Arsen in der Mutterlauge zurückbehalten werden, die Bereitung des Antimonoxyds aus Schwefelantimon mittelst Salzsäure schliesst die Abscheidung des ganzen Gehaltes an metallischem Arsen aus, so dass wir gewärtig sein mussten, bei Anwendung von grösseren Mengen der genannten Präparate immer nur mit geringen Mengen Arsen es zu thun zu haben.

Die Methode von Fresenius und Babo, die Schwefelmetalle mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom zu behandeln, lässt die Behandlung von 1 bis 2 Drachmen Goldschwefel nur mit grossen Schwierigkeiten zu; die directe Anwendung des Marsh'schen Apparates und Trennung der erhaltenen Spiegel mittelst Hydrothion- und salzsaurem Gas machte die Darstellung grösserer Spiegel nothwendig,

liess aber befürchten bei einer nicht vollständigen Schwefelung eines dichterem Spiegels Antimon für Arsen zu halten. Unser Hauptaugenmerk war nun darauf gerichtet, auf irgend einem Wege die grösste Menge Antimon abzuscheiden, und dann erst eine der genannten Methoden in Anwendung zu bringen.

Von der Schwerlöslichkeit des antimonsauren Natrons in Wasser ausgehend, bestünde ein solcher Weg darin, die Antimon-Verbindung durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron in antimonsaures Natron überzuführen; beim Uebergiessen mit kaltem Wasser würde das arsen-saure Natron mit nur wenig der genannten Antimon-Verbindung in Auflösung erhalten, es könnte die erhaltene Lösung eingedampft, und der Rückstand mit Cyankalium und Soda behandelt werden.

Diese Methode ist weitläufig und zeitraubend; wir schätzten uns daher glücklich, auf einem andern Weg mit weniger Umständen denselben Zweck erreicht zu haben. Wir wandten zur Trennung des Arsens von Antimon eine von Meisner gemachte Beobachtung mit Erfolg an; dieser fand nämlich, dass das Antimonwasserstoffgas durch eine concentrirte weingeistige Aetzkalklösung resorbirt, resp. zerlegt werde, während das Arsenwasserstoffgas von dieser Flüssigkeit nicht alterirt wird.

Es wird ein Marsh'scher Apparat in der Art zusammengesetzt, dass die Wasserstoff-Entwicklungsflasche mit einer mehr hohen als weiten Flasche, die die Aetzkalklösung in Alkohol im Verhältniss von 1 auf 3 und ungefähr 3 bis 4 Zoll hoch enthält, verbunden wird; das hier austretende Gas gelangt durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet in die eigentliche Glühröhre. Der ganze Apparat unterscheidet sich von dem gebräuchlichen Marsh'schen Apparate nur durch die eingeschobene Flasche mit Aetzkalklösung.

Nach unseren seitherigen Erfahrungen ist die vollständige Zerlegung des Antimonwasserstoffs durch die weingeistige Kalilösung geknüpft an folgende Bedingungen:

- 1) Es muss mittelst Zink und Salzsäure ein möglichst gleichförmiger, langsamer Strom von Wasserstoff entwickelt werden.
- 2) Die salzsaure Lösung der zu untersuchenden Antimonverbindung muss mit der Vorsicht in den Apparat gebracht werden, dass die Wasserstoff-Entwicklung nicht beschleunigt werde.
- 3) Eine möglichst gleichförmige, langsame und langandauernde Entwicklung des Wasserstoffgases (auch nach Einbringung der zu untersuchenden Antimonflüssigkeit) ist unumgänglich

nothwendig zur vollständigen Zerlegung des Antimonwasserstoffgases.

Zur Vorsicht behandelten wir jeden Metallspiegel, der auf diese Art erzeugt worden, mit Schwefelwasserstoff und salzsaurem Gas, um uns von der Abwesenheit des Antimons zu überzeugen. Durch Versuche fanden wir, dass, wenn wie oben angegeben worden, verfahren wird, Antimonlösungen in den Entwicklungs-Apparat gebracht, keinen Spiegel hervorbrachten, noch die entzündete Wasserstoffflamme einen Beschlag auf Porcellan gab, während nur eine geringe Spur von Arsen in's Spiel gebracht, Spiegel in der Glasröhre und Beschlag auf dem Porcellan zur Folge hat.

Auf diesem Wege und mit den oben angeführten Sicherheits-Maassregeln untersuchten wir den Goldschwefel und Brechweinstein, beide Präparate nach den Vorschriften der Pharmakopöe dargestellt, und fanden:

Dass diese beiden Präparate, nach der Vorschrift der Pharmakopöe bereitet, arsenfrei waren; dagegen konnte in einem käuflichen Brechweinstein deutlich Arsen nachgewiesen werden.

Wir nehmen keinen Anstand, die von uns angewandte Methode der Trennung des Antimonwasserstoffs von Arsenwasserstoff dem Urtheile der Chemiker zu unterbreiten und erlauben uns am Schlusse nur die Bemerkung, dass von der Art und Dauer der Entwicklung des Gases das Gelingen der Operation einzig und allein abhängig gemacht werden muss.

Verbesserter Marsh'scher Apparat für gerichtliche Chemie, Vorlesungen und andere chemische Zwecke,

von Apotheker SCHENKEL in Ludwigsburg und Dr. RIECKHER, Apotheker in Marbach.

(Mit einer Abbildung.)

Wir übergeben dem chemischen und pharmaceutischen Publikum die Zeichnung eines verbesserten Marsh'schen Apparates, dessen wir uns seit 1½ Jahren zu unserer grössten Zufriedenheit bedienen, dessen compendiöses Volum die Aufstellung auch im kleinsten Raume erlaubt, der bei weitem in den meisten Fällen ausreicht und mit dessen Construction dadurch, dass die einzelnen Flaschen alle etwa einen

Zoll tief in die Unterlage eingelassen sind, eine bedeutende Stabilität verbunden ist.

Die Gase, die der Apparat liefert, sind Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, welche eine mehrfache Anwendung erlauben; so kann z. B. der Schwefelwasserstoff zur Bereitung von Aq. hydrosulfurata, Ammon. hydrosulfurat., die Kohlensäure zur Darstellung von Kali und Natr. bicarbonic., Aq. aërata u. s. w. dienen, während dieselben Gase durch ein gemeinschaftliches Chlorcalciumrohr getrocknet, bei den subtilsten qualitativen und quantitativen Untersuchungen angewandt werden können.

Zunächst soll dieser verbesserte Marsh'sche Apparat dem Apotheker, dem Chemiker das in gedrängtem Raume nahe zur Hand bieten, was er in 5 Apparaten getrennt nöthig hat; er soll dem Apotheker Lust und Liebe zur Wissenschaft einflößen und ihn veranlassen, die chemischen Präparate, theils selbst bereitet, theils gekauft, genau zu untersuchen; auch in Legal-Fällen wird derselbe seinem Besitzer sehr willkommen sein.

Gehen wir nun über zur näheren Beschreibung des Apparates:

In ein Gestell mit zwei gut eingelassenen Handhaben und etwa 2 Fuss lang, 1 Fuss breit und 2 Zoll dick sind die Flaschen a, b, c, d, e und f etwa 1 Zoll tief eingelassen, jede derselben hat 3 Tubulaturen, und enthalten die drei ersten a, b und c die Säure (Salzsäure) zur Entwicklung der Gase, während d, e und f zur Aufnahme von Zink, Schwefeleisen und Marmor oder Jurakalk (nicht aber Kreide) dienen. Die beiden Reihen Flaschen sind durch zweischenklige Heber g, die in beiden Flaschen bis auf den Boden reichen, mit einander verbunden.

Durch die Blaseröhren h, an deren jeder 2 Glaskugeln angeblasen sind, wird die Säure in das Entwicklungs-Gefäss getrieben; mittelst der Glashahnen *) i stehen die Flaschen mit dem Röhrensystem in Verbindung, und hat diese Einrichtung den grossen Vortheil, dass sie die Abschliessung jedes der Gase augenblicklich erlaubt. Wird der Hahn geschlossen, so drückt das Gas die durch das Blaserohr übertriebene Säure wieder zurück in die Reservoirflasche und eine weitere Reaction der Säure auf die Entwicklungssubstanz ist abgeschnitten. Um nach Schliessung des Hahmens i alle

*) Die Glashahnen sowie die Entwicklungsflaschen, Chlorcalciumröhren u. s. w. können aus der bekannten Glaswaarenhandlung von Joh. Rominger in Stuttgart bezogen werden.

Flüssigkeit durch den Heber g hinübertreiben zu können, ist es nothwendig, dass die Schenkel desselben in beiden Flaschen bis auf den Boden gehen; eine Ausnahme macht jedoch die Flasche e, welche Schwefeleisen enthält. Nach unseren Erfahrungen ist es zweckmässiger, den Schenkel des Hebers g, der in e mündet, etwa einen Zoll kürzer zu machen, und die Säure nur tropfenweise hinüber zu blasen; sind mit dem Schwefeleisen in der Entwicklungsflasche einige Versuche gemacht worden, so überzieht sich dasselbe mit einer Kruste von Oxyd, weshalb man genöthigt ist, durch den dritten Tubulus der Flasche e einen Glasstab einzuführen und das Schwefeleisen aufzukratzen, worauf dann die Schwefelwasserstoff-Entwicklung sogleich bei Berührung mit Säure statt hat. Die 3 Glashahnen münden in ein gemeinschaftliches, leeres Rohr k, das sie zu gleicher Zeit tragen; letzteres steht mit 2 Chlorcalciumröhren l in Verbindung, die ein vollständiges Austrocknen der entwickelten Gase erlauben.

Am Ende des zweiten Chlorcalciumrohrs ist die sogenannte Glühröhre m angebracht, um auf Substanzen eines der Gase in höherer Temperatur einwirken zu lassen.

Die Weberkugel n ist mit einem besondern Chlorcalciumrohr n' und Glühröhre n'' verbunden, und dient zur Entwicklung von salzsaurem Gas. Für dieses Gas musste ein besonderes Chlorcalciumrohr gewählt werden, indem dasselbe mit grosser Hartnäckigkeit an dem Chlorcalcium haftet, und selbst durch einen mehrstündigen Strom von Kohlensäure kaum entfernt werden kann.

Die Flaschen o und p dienen zunächst zur Prüfung auf Arsen, o enthält Zink und Salzsäure; die zu untersuchende Substanz kann in Salzsäure gelöst durch die Trichterröhre eingebracht werden, p enthält die Kalilösung von 1 Theil Aetzkali in 3 Theilen Alkohol und ist handhoch damit angefüllt. Das Arsenwasserstoffgas tritt durch den vierten Tubulus des Rohrs k in das allgemeine Chlorcalciumrohr. In dem Gestell des Apparates ist eine Schieblade angebracht, um die in eine Spitze ausgezogenen Glasröhren aufzubewahren.

Bei den Flaschen a, b und c dient der dritte Tubulus zum Ein-giessen der Säure; bei den Flaschen d, e und f dagegen zur Einführung einer zweiseitenkligen Röhre, um eines der Gase zu andern Zwecken zu benützen, was bereits am Eingang angegeben wurde. Das gemeinschaftliche Rohr k wird von den 3 Flaschen mit Hahnen getragen, das doppelte Chlorcalciumrohr dagegen von einem besondern Gestell von Metall.

Die Flaschen a, b, c, d, e und f halten 4 Pfund, o und p dagegen 3 Pfund.

Die Anwendung des Apparates ergibt sich von selbst.

Soll z. B. ein Wismuth- oder Antimonsalz auf Arsen untersucht werden, so bringt man in die Flasche o Zink und verdünnte Salzsäure, die Glasröhre m wird durch eine Weingeistlampe erhitzt. — Entsteht binnen $\frac{1}{4}$ Stunde kein Anflug, so sind Zink und Salzsäure rein, und es kann alsdann das auf Arsen zu prüfende Salz in gelöstem Zustand nach und nach hinzugefügt werden. Alles Antimon wird von der Flasche p aufgenommen, der Arsenwasserstoff wird nun zersetzt und der Spiegel findet sich in der Glasröhre m. Will man sich weiter überzeugen, ob der erhaltene Spiegel Arsen oder ein Gemenge von Arsen und Antimon ist (bei rascher Gasentwicklung zeigen sich Spuren von Antimon), so nimmt man die Flaschen o und p hinweg und verstopft den Tubus r mit einem gut schliessenden Korke. Jetzt öffnet man den Hahnen der Flasche e, bläst die Säure aus b tropfenweise herüber und erwärmt den Spiegel vorsichtig von hinten nach vorn. Das Antimon wird als Antimonchlorid sich entfernen, das Schwefelarsen fest haften, wenn der Inhalt der Glasröhre einem langsamen Strome salzsauren Gases ausgesetzt wird, welches man in der Weberkugel n, die mit einem besondern Chlorecalciumrohr verbunden ist, entwickelt.

Hierbei ist ausdrücklich zu bemerken, dass die Gasentwicklung aus der Flasche o oft 2 Stunden lang andauert, bis alles Arsen abgeschieden ist, dass die Vorsichtsmaassregeln, welche in der Abhandlung über die neue Methode der Trennung des Arsens von Antimon angegeben wurden, hier ihre vollständige Anwendung finden.

Hat man mit einer gerichtlichen Untersuchung zu thun, und hat das Arsenchlorid mittelst Schwefelwasserstoff zu fällen, so dient der Tubus der Flasche e hiezu. Ist das erhaltene (gereinigte) Arsensulfid mittelst kohlensaurem Natron und erhitztem Wasserstoffgas zu zerlegen, so öffnet man den Hahnen g und bläst die Säure aus a hinüber. Will man nach Fresenius und Babo das Arsensulfid mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom reduciren, so lässt man die Kohlensäure in e sich entwickeln und erhitzt die in der Glasröhre eingebrachte Mischung.

Will man das Arsen qualitativ und quantitativ bestimmen, so leitet man den Arsenwasserstoff in die Lösung dieses Salzes mittelst

einer an l angesteckten zweischenkligen Röhre. Weitere Andeutungen für den Gebrauch sind nicht nothwendig.

Ist der Apparat gebraucht worden, so wird das Wasserstoffgas wie das Schwefelwasserstoffgas durch einen Strom von Kohlensäure ausgetrieben, die Chlorcalciumröhren nach Wegnahme der Glasröhren m und n^u mit Kork gut verschlossen und der Apparat an einem sichern Orte aufgehoben.

Ueber den Bitterstoff der Sennesblätter,

von F. L. WINCKLER.

Die bei der Untersuchung des Bitterstoffs der Kreuzbeeren gemachten Erfahrungen *) bestimmten mich zu dem Versuche, das Bitter der Sennesblätter auf ganz ähnliche Weise darzustellen; ich verwendete hierzu Folia Sennae tripolitanae, da diese bekanntlich häufig ganz ohne Beimischung von Cynanchum vorkommen.

4 Unzen der von Stielen und Samenkapseln befreiten Blätter, von schön grüner Farbe und starkem Sennageruch, wurden zwei Mal, jedes Mal mit 48 Unzen 80procentigem Weingeist (bei + 45 bis 50° R.) ausgezogen, die hellgrün gefärbten Tincturen nach dem Erkalten getrennt, die Blätter mit Weingeist ausgewaschen, und die vereinigten weingeistigen Auszüge, zuvor filtrirt, der Destillation unterworfen. Der hierbei hinterbliebene Rückstand hinterliess beim Verdunsten im Wasserbade eine braungrüne klebrige Masse, welche viel ausgeschiedenes, wie frisch getrocknetes Heu riechendes Chlorophyll enthielt. Kaltes destillirtes Wasser löste nur die braungelbe Verbindung, bildete damit eine ziemlich klare Lösung von intensiv-bräunlichgelber Farbe, welche, filtrirt, im Wasserbade verdunstet, eine syrupähnliche, in Wasser und 80procentigem Weingeist in jedem Verhältniss lösliche, schwach bitterlich schmeckende Verbindung hinterliess, die, im Wasserbade erhitzt, nicht vollständig austrocknete, und sehr hygroskopisch war. Diese Verbindung wurde nun mit kaltem 98procentigem Weingeist geschüttelt, löste sich hierbei unter Abscheidung eines dunkelgelbbraunen, fade, nicht süß schmeckenden, syrupähnlichen Rückstandes zu einer hellbräunlichgelb gefärbten Flüssigkeit, welche durch Thierkohle ziemlich stark entfärbt wurde,

*) Jahrb. XIX, 221.

und filtrirt, im Wasserbade eingedampft, gegen $1\frac{1}{2}$ Drachme einer nur sehr schwach bitter schmeckenden, sehr hygroscopischen Verbindung hinterliess, welche weit dunkler von Farbe erschien als das entsprechende Cathartin. Diese Masse wurde in der doppelten Gewichtsmenge 80procentigem Weingeist gelöst, die klare Lösung, von intensiv braungelber Farbe, mit dem 10fachen Volumen Schwefeläther übergossen, alsdann genau wie bei der Reinigung des Cathartins verfahren. Die äther-weingeistige Lösung von der ausgeschiedenen klebrigen Verbindung getrennt und durch Thierkohle entfärbt, hinterliess beim Verdunsten in gelinder Wärme gegen 20 Gr. einer sehr hygroscopischen, vollkommen verbrennlichen Masse, von intensiv bräunlichgelber Farbe, welche weit weniger bitter schmeckte als reines Cathartin, und sich nicht, wie letzteres, austrocknen und pulvern liess. Das physische Verhalten des gereinigten Bitterstoffs, so wie der wenig bittere Geschmack spricht hiernach gegen die Identität desselben mit Cathartin, obgleich einzelne Eigenschaften eine Aehnlichkeit bedingen, welche allerdings zu dieser irrigen Vermuthung führen konnte.

Ebenso verhält es sich in Beziehung auf das Reactionsverhalten des Sennabitters; die wässrige Lösung erleidet durch Eisenchlorid dieselbe dunkelgrünbraune Färbung als die des Cathartins, sie wird wie diese durch Alkalien und Ammoniak intensiv braungelb gefärbt; basisch essigsaures Bleioxyd bewirkt dagegen einen sehr beträchtlichen, flockigen Niederschlag von blasser Orangenfarbe, und die nach längerer Zeit überstehende Flüssigkeit erscheint klar, fast farblos; das Bitter wird demnach durch das Bleisalz vollständig gefällt und zeigt hierin eine auffallende Verschiedenheit von Cathartin, dagegen eine auffallende Aehnlichkeit mit dem von mir früher dargestellten Bitterstoff der Rinde und Blätter von *Prunus Padus* und *Prunus Lauro-Cerasus*, welchen ich leider bis jetzt nur im noch unreinen Zustande kenne.

Später werde ich auch das Bitter der ostindischen Sennesblätter darstellen, genau untersuchen und die Resultate mittheilen.

Auffindung von Bernsteinsäure in dem bei der Aetherbereitung als Rückstand bleibenden Harze,

von F. VORWERK in Speier.

Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure auf Weingeist, wie dieses bei der Bereitung des Aethers geschieht, findet sich in der Regel als Rückstand in der Retorte, besonders wenn grössere Mengen von Weingeist in Aether verwandelt wurden, neben Schwefelsäure etc. noch ein schwarzer glänzender Körper, welcher in Beziehung auf seine physikalischen Eigenschaften mit der Kohle manches Aehnliche zeigt.

Sei es nun, dass dieser schwarze Körper entweder bloß durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Weingeist gebildet werde, oder dass fremdartige organische Verunreinigungen des letzteren bei der Bildung jenes Körpers eine besondere Rolle spielen, so viel bleibt jedenfalls gewiss, dass hier durchaus nicht von einer blossen Verkohlung organischer Bestandtheile die Rede sein kann, wie dieses wol sonst bei Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Stoffe stattfindet.

Was nun die Eigenschaften des fraglichen Körpers anbelangt, so bildet derselbe eine stark glänzende, kohlschwarze, lockere Masse, welche sich zwischen den Fingern leicht zerreiben lässt. Obgleich zuvor mit Wasser abgewaschen, um die Schwefelsäure, welche dem Körper noch anhing, zu entfernen, blieb doch immer noch eine Spur derselben, woher denn auch der schwach saure Geschmack zu leiten ist. Wasser mit Salzsäure angesäuert nahm ausser Spuren von Schwefelsäure von dem Körper nichts Weiteres auf, Aether jedoch löste denselben bis auf einen geringen Rückstand auf, welcher Kohle zu sein schien. In gleicher Weise verhielt sich der Körper zu Weingeist; und man wird denselben, natürlich nach Abzug der Kohle, mit Recht als ein Harz betrachten können, zumal wenn man auf die Erscheinungen Rücksicht nimmt, welche bei der Verbrennung desselben stattfinden, und auf den Umstand, dass derselbe mit Gummi eine Emulsion lieferte.

Die Verbrennung war es auch zunächst, welche mich auf ein Vorhandensein der Bernsteinsäure aufmerksam machte.

Das Alkoholharz — dieser Name wird vorläufig wol der passendste sein — wurde nämlich im grob gepulverten Zustande über

einem Kohlenfeuer erhitzt. Die Hitze konnte kaum den eisernen Löffel durchdringen haben, so begann das Harz schon zu schmelzen und nach einiger Zeit entwickelten sich dichte weisse Dämpfe von dem bekannten eigenthümlichen Geruch der Verbrennungsproducte des Bernsteins. Bei fortgesetztem Erhitzen strömten die Dämpfe immer dichter und in grösserer Menge aus, und ein beigebrachtes angefeuchtetes Lackmuspapier wurde stark geröthet. Als die Hitze stärker wurde, begann die Entwicklung von Dämpfen schwächer zu werden, die schmelzende Masse fing an stark Blasen zu werfen und brannte mit helleuchtender russender Flamme, ohngefähr wie Fichtenharz verbrennt. Nach fortgesetztem viertelstündigem Erhitzen hatte sich alles im Löffel gewesene Harz verflüchtigt ohne Asche zu hinterlassen.

Um nun mit Gewissheit von der Gegenwart der Bernsteinsäure in dem Harze überzeugt zu sein, wurde dasselbe einer gleichen Behandlungsweise unterworfen, wie der Bernstein behufs der Säuregewinnung. In einem kleinen gläsernen Destillationsapparate wurden einige Drachmen des zerbröckelten Harzes gelinde erwärmt. Sobald sich in der Retorte das Harz zum Schmelzen neigte und anfang Dämpfe auszustossen, wurde bei stets gleichförmig gelindem Feuer die genau anliegende Vorlage mit Schnee gut abgekühlt. Schon in dem Halse der Retorte fingen die Dämpfe an sich zu verdichten und sich in Form einer weissen öligen Masse festzusetzen. An der Mündung der Retorte erschienen sodann einige wasserhelle Tropfen, welchen später und besonders kurz vor der Beendigung der Destillation, wobei die Hitze etwas verstärkt wurde, einige gelbbraune dickflüssige Oeltropfen folgten. Der Hals der Retorte war ganz mit einer halberstarrten gelblichweissen Masse beschlagen; von einer Krystallisation wurde mit unbewaffnetem Auge nichts bemerkt. Beim Auseinandernehmen des Apparates verbreitete sich der Bernsteinölgeruch so stechend und Ekel erregend, dass es kaum in dessen Nähe auszuhalten war. Dasselbe Widerliche, was der Geruch des Bernsteinöls mit sich bringt, war hier in vollem Maasse wiedergegeben.

Die Producte der Destillation wurden nun der Analyse auf Bernsteinsäure unterworfen. Die im Retortenhalse hängende Masse war mit heissem Wasser herausgespült und mit dem geringen Inhalte der Vorlage gemischt worden. Auf der Oberfläche dieser gemischten Flüssigkeit schied sich eine verhältnissmässig starke Oelhaut ab;

auch behielt die Flüssigkeit trotz wiederholten Filtrirens eine geringe Trübung vermöge des Oelgehaltes. Die Reagentien, womit die Anwesenheit der Bernsteinsäure statirt wurde, waren die, welche in der Anleitung von Fresenius aufgestellt werden:

Eisenchlorid gab in der genau mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit einen flockigen braunrothen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd.

Chlorbaryum gab in der mit Alkohol und Ammoniak versetzten Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt.

In einem der Probirgläschen, worin diese und noch einige andere Reactionen geprüft worden waren, bemerkte ich am folgenden Tage ein Büschel sehr schöner, fast weisser blättriger Krystalle. Dieselben waren in Aether und Alkohol, sowie in vielem Wasser löslich und gaben beim Erhitzen einen weissen krystallinischen Sublimat von reiner Bernsteinsäure.

Es ist also die Vermuthung, welche durch den Geruch und die saure Reaction der beim Verbrennen sich bildenden Dämpfe angeregt wurde, hiermit vollkommen bestätigt, und das Vorhandensein der Säure gesichert.

Was die Eigenschaften des erwähnten Oeles anbelangt, so war dieses zwar nicht von so dunkelbrauner Farbe, wie das gewöhnliche nicht rectificirte Bernsteinöl, sondern es war fast rein gelb, besass jedoch ganz denselben Geruch, welcher dem Bernsteinöle eigen ist. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt, lieferte dasselbe ein gleiches Harz, wie das des Bernsteinöls, welches unter dem Namen „künstlicher Moschus“ bekannt ist.

Untersuchung des Harns eines an Diabetes mellitus leidenden Kindes,

von Dr. G. F. WALZ.

Nachdem die vorläufige qualitative Analyse auf's Bestimmteste nachgewiesen hatte, dass der wesentlichste Bestandtheil des mir übergebenen Harnes Zucker war, wurde zur quantitativen geschritten und hierzu, wie schon früher öfter, die verschiedensten Methoden in Anwendung gebracht.

Die im Handbuche von Berzelius aufgeführte Untersuchungsmethode ist nichts weniger als einfach, im Gegentheile, sie ist sehr

umständlich und gibt bei kleineren Quantitäten Harn nur sehr unvollkommene Resultate, weshalb ich bei allen meinen Analysen stets die verschiedenen, vielfach beschriebenen benütze und dann die Resultate zusammenschreibe.

Um den Zucker und selbst noch geringe Mengen davon im Harn nachzuweisen genügt mir die Pettenkofer'sche Methode mit Ochsen-galle und Schwefelsäure auf's Vollkommenste; es kommt nur darauf an, dass man sich einige Uebung in der Anstellung des Versuches erwirbt. Ich bringe den zu untersuchenden Harn mit einer zehnfach verdünnten Gallenlösung in ein Cylindergläschen zur Hälfte angefüllt, und giesse dann das ganz weisse Vitriolöl auf den Boden des Cylinders; an der Stelle, an welcher sich beide Flüssigkeiten berühren, entsteht alsbald Trübung und hierauf die Färbung, welche dem Kenner gar keinen Zweifel lässt, ob sie durch Zucker oder Harnbestandtheile hervorgerufen ist, die eine ähnliche Zusammensetzung haben, wie z. B. Gummi u. dgl. Die Nachweisung des Harnzuckers nach Pettenkofer kann selbst in Bezug auf quantitative Bestimmung ein ziemlich richtiges Resultat liefern; ich habe darüber mehre hundert Proben angestellt, und werde dieselben bei der nächsten sich bietenden Gelegenheit prüfen und dann bekannt machen.

Da es sich bei den meisten Harnanalysen nur um Aufsuchung einzelner Bestandtheile handelt, und diese gewöhnlich von dem Arzte angegeben werden, so werden meistens die übrigen Bestandtheile vernachlässigt. Man arbeitet in solchen Fällen auf den angegebenen Bestandtheil hin und sucht ihn quantitativ möglichst genau zu bestimmen.

Habe ich mich überzeugt, dass die Menge des Harnstoffs z. B. gering, und die des Zuckers bedeutend ist, so fälle ich den gewogenen Harn zuerst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig, und später fälle ich das überschüssige Bleioxyd mit Hydrothion aus und verdampfe möglichst rasch im Wasserbade. Ich erhalte dann einen oft ganz wenig gefärbten Syrup, in welchem ich nur noch den Zucker, Harnstoff und die Metalloxyde zu suchen und zu bestimmen habe. Eine sehr zeitraubende Arbeit ist zur Bestimmung der Metalloxyde die Verbrennung des Zuckersyrups, man kömmt viel schneller zum Ziele, wenn man durch gut ausgewaschene Hefe, deren Zusammensetzung man kennt, den Zucker vergähren lässt und dann die Bestimmung vornimmt.

In den beiden Bleiniederschlägen finde ich dann, entweder indem

ich sie nach Scheerer mit Hydrothion und auch mit einer Säure und Alkohol zersetze, die verschiedenen übrigen Bestandtheile als Eiweiss, Blasenschleim, Harnfarbstoff, Harnsäure und unorganische Säuren.

Ist der Harn eines an Diabetes mellitus Leidenden öfter, alle 6 bis 8 Tage zu untersuchen und hat man erst eine genaue quantitative Analyse gemacht, so können die Bleiniederschläge, wenn sie gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen werden, ziemlich annähernd die Ab- oder Zunahme der einzelnen Bestandtheile angeben.

Dass das spezifische Gewicht oft sehr täuscht, davon habe ich mich vor einigen Jahren vielfältig überzeugt, und dies namentlich bei einem Harnruhrkranken, der geheilt wurde. Als die Zuckermenge geringer wurde, nahmen die gummösen Bestandtheile ungemein zu, während noch einige Zeit hindurch der Harnstoff in nur geringer Menge vorhanden war und auch nur sehr allmählig zunahm.

Der Harn, welcher von Abends bis frühe 8 Uhr gelassen worden war, wurde zur quantitativen Analyse verwendet und betrug etwa 34 Unzen; er war fast farblos, nur schwach riechend und weder sauer noch alkalisch; das spezifische Gewicht betrug 1,0362, beim Erhitzen bis zum Sieden triebte er sich durchaus nicht und zeigte eben so wenig Schaum; er wurde auf die angegebene Weise behandelt und zeigte die sub I. aufgeführten Bestandtheile. Ein anderer Harn, von frühe 8 Uhr bis des Nachmittags 3 Uhr gelassen, betrug 36 Unzen und hatte noch weniger Farbe und Geruch, war ebenfalls neutral und blieb beim Kochen ganz hell; sein spezifisches Gewicht war 1,0331. Dieser enthielt die sub II. aufgeführten Stoffe.

	Harn Nro. I.	Harn Nro. II.
Chlorkalium . . .	6,7365	6,4339
Chlornatrium . . .	7,8651	7,5683
Chlorammonium . . .	0,0318	Spuren
Schwefelsaurer Kalk . . .	3,8531	3,7518
Phosphorsaurer Kalk und Magnesia) . . .	6,5126	6,2103
Harnsäure . . .	1,0000	1,0000
Kohlensäure . . .	2,6500	2,6700
Blasenschleim . . .	Spuren	Spuren
Harnstoff . . .	62,7000	62,1000
Eiweiss . . .	Spuren	Spuren
Zucker . . .	775,6000	770,8600
	<hr/> 866,9491	<hr/> 860,5943.

	866,9491	860,5943.
Harnfarbstoff	3,0000	3,1000
Kieselerde	0,7900	0,5600
Wasser	9129,2609	9135,7457
	<u>10000,0000</u>	<u>10000,0000.</u>

Ueber Verfälschungen des Chinoidins,

von Denselben.

Es ist mir kein Arzneimittel bekannt, welches in jüngster Zeit so vielfachen und selbst gemeinen Verfälschungen unterworfen ist, als das Chinoidin. Aus verschiedenen Materialhandlungen suchte ich mir dieses Medicament zu verschaffen und habe es fast allerwärts von verschiedener Zusammensetzung gefunden.

Eine der grössten und gefährlichsten Verfälschungen ist die mit metallischem Kupfer; ich hatte Gelegenheit zwei Sorten Chinoidin zu prüfen, welche äusserlich sehr schön und auch ziemlich reich an amorphem Chinin waren, wovon die eine $1\frac{1}{2}$ und die andere beinahe $2\frac{1}{2}$ Procent höchst fein zertheiltes Kupfer enthielt. Dass man metallisches Kupfer absichtlich zugesetzt hat, kann ich durchaus nicht annehmen, glaube aber, dass beim Abdampfen des Chinoidins das in demselben offenbar in Folge der Gefässe als Oxyd enthaltene Kupfer allmählig und zwar ganz reducirt wurde, denn weder in der weingeistigen Lösung, noch in dem wässerigen Auszuge konnte ich auch nur eine Spur von Kupferoxydsalz entdecken.

Die Menge des Gehalts an Chinaalkaloiden wechselt nach meinen Beobachtungen so ungemein, dass bei der jetzt so häufigen Anwendung des Chinoidins und dem hohen Preise desselben, nothwendig von Seite der Behörden festgestellt werden sollte, welchen Gehalt das anzuwendende Präparat haben muss, wenn nicht vorgezogen werden dürfte, dasselbe nur in einem solch gereinigten Zustande in Anwendung zu bringen, dass seine Prüfung weniger schwierig von jedem Apotheker auszuführen wäre. Das bis jetzt Gesagte hat nur zum Zwecke, zu warnen, ich werde meine Arbeit fortsetzen und die Resultate möglichst bald mittheilen.

**Warnung vor dem Ankauf schlechten
Opiums,**
von Demselben.

Bekanntlich wurde schon vielfach die Frage aufgeworfen, welchen Gehalt an Morphinium ein Opium haben müsse, wenn es noch in der Heilkunde Anwendung finden dürfe? In der General-Versammlung der Pfälzischen Gesellschaft für Pharmacie von 1847 wurde obige Frage ausführlich erörtert, und dahin beantwortet, dass für ein anzuwendendes Opium wenigstens ein Gehalt von 5 Procent Morphinium nachgewiesen sein müsse, es ist dieses also im Minimo auf die Unze 24 Gran. Was ist nun von einem Opium zu halten, das von Materialisten verkauft und von Apothekern verwendet wird, von welchem eine Unze nur sechs Gran reines Morphinium liefert? Mir sind in letzter Zeit zwei Proben von verschiedener Seite zugekommen, in welchen der Morphiniumgehalt nur weniges über 1 Procent betrug. Dass von diesem Opium in Apotheken verwendet wurde, weiss ich sicher, welche Wirkung es aber im Vergleiche zu anderer guter Waare hatte und haben musste, sieht Jedermann ein. Ich kann nach dieser Erfahrung nicht umhin, diejenigen meiner Herren Collegen, welche es bisher vielleicht unterlassen haben ihren jedesmaligen Bezug von Opium zu prüfen, aufzufordern, in Zukunft gegen diesen Artikel misstrauisch zu sein und gerade so wie alles andere, was sie von Droguisten beziehen und nicht durch das Auge prüfen können, einer strengen Controle zu unterwerfen. Beide Opiumsorten waren sogenanntes Smyrna, trugen auch alle äusseren Kennzeichen einer ganz guten Waare; der Geruch war sehr stark opiumartig, der Geschmack bedeutend bitter und der Strich auf dem weissen Papier ein ganz ununterbrochener. Aus Mangel an Zeit konnte ich eine Untersuchung auf weitere Opiumbestandtheile nicht vornehmen, denn nur nach Ermittlung derselben war zu beurtheilen, ob das fragliche Opium von Natur aus einen so geringen Morphingehalt besass, oder ob es künstlich mit andern Substanzen verfälscht worden war.