

Erste Abtheilung.

Original-Mittheilungen.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber Verfälschung und Prüfung des Copaivbalsams und Wachses,

von Dr. E. RIEGEL in Carlsruhe.

Ueber die Aechtheit eines Copaivbalsams, der von kräftigem Geruch, ziemlich dickflüssig, blassgelblich, aber sehr trübe war und trotz vielfacher Versuche dieses trübe Ansehen beibehielt, wurde ein Gutachten von mir verlangt. Die vorläufige Prüfung des Balsams ergab alle Eigenschaften, die ein guter Balsam besitzen soll. Mit absolutem Alkohol gab derselbe eine völlig klare und auch klar bleibende Auflösung und mit Aetzkalilauge und Aetzammoniakflüssigkeit ebenfalls ein völlig homogenes, durchsichtiges und klares Gemenge, welches auch nach längerer Zeit klar blieb. Durch anhaltendes Kochen oder Verdunsten des Balsams würde ein brüchiges, dem Colophonium ähnliches Harz erhalten. Diese Prüfung sieht Oberdörffer mit Recht als die allein sichere für beigemischtes fettes Oel und namentlich auch Ricinusöl an, indem bei seinen Versuchen mit Balsam, der eine normale, unverfälschte Beschaffenheit zeigte, bezüglich der Löslichkeit in absolutem Alkohol eine geringe Abscheidung von in Alkohol und Aether unlöslichen Harzflocken erfolgte. Oberdörffer glaubt daher die Forderung an die Prüfung mit absolutem Alkohol dahin abändern zu müssen, dass bei der innigen Vermischung mit demselben sich nicht nach einiger Zeit ein dünnflüssiges fettes Oel in der Mischung ablagern dürfe, während eine leichte flockige Trübung den jungen Balsam nicht verwerflich mache. Die dünnere Consistenz des in neuerer Zeit in den Handel kommenden Copaivbalsams scheint in dem grössern Gehalt desselben an ätherischem Oel gegen Harz zu liegen, und da dem ätherischen Oele wohl die grössere Wirksamkeit zuzuschreiben ist, so dürfte der dünnflüssigere Balsam (vorausgesetzt, dass die dünnflüssige Beschaffenheit nicht durch Zu-

satz fetter Oele u. s. w. bedingt worden) den Vorzug vor dem verdickten verdienen. Die Ermittlung des Harzgehaltes in dem von mir zu prüfenden Balsam, welcher nach den obigen Versuchen noch allein als entscheidendes Criterium für die Aechtheit gelten konnte, gab 44 Procente; ein anderer ziemlich dickflüssiger, aber klarer Balsam lieferte gegen 46 Procent, Resultate, welche mit den in neuerer Zeit erhaltenen in vollkommenem Einklang stehen. Während Gerber vor mehr denn 20 Jahren von frischem Balsam 53,38, von älterem 64,78 Procente trockenes Harz erhielt, hinterliessen 2 aus verschiedenen Quellen bezogene Proben nach Stöckhardt, der eine 42, der andere 43,5 und nach Oberdörffer 40 bis 42 Proc. Vallet fand ebenfalls in einem guten Balsam 40 Proc. trockenes Harz.

Redwood will sich aus Versuchen mit Alkohol, kohlen saurem Kali, kohlen saurer Magnesia, Schwefelsäure u. s. w. und verschiedenen Sorten des Copaivbalsams überzeugt haben, dass es zur sichern Nachweisung der Aechtheit des Balsams kein Reagens gebe und rath, um diesen Zweck zu erreichen, den Balsam zu destilliren und aus dem Destillate und dem Rückstande, also den nähern Bestandtheilen desselben, auf seine Güte zu schliessen, indem diese die gehörigen physiologischen und chemischen Kennzeichen zeigen müssen.

Da nach Simon Balsam, dem der sechste Theil Wachholderholzöl zugesetzt worden, gegen Ammoniak sich ganz wie der ächte verhält, so dürfte es rathsam erscheinen, in Fällen, wo der Verdacht einer Verfälschung vorliegt, die Destillation nicht zu unterlassen; eine Beimischung von Wachholderholz- oder anderen ätherischen Oelen, sowie von harzigen Körpern würde sich dadurch leicht erkennen lassen. Der von mir untersuchte Balsam lieferte ein Destillat, das in seinen Eigenschaften mit dem aus ächtem Balsam gewonnenen ätherischen Oele übereinstimmte und keine fremde Beimischung erkennen liess; ebenso verhielt sich, wie schon angedeutet, der Destillationsrückstand.

Die Ursache der bleibenden Trübung bei diesem Balsam kann demnach nicht in einer fremden Beimischung gesucht werden; ob die Verhältnisse von Oel und Harz, ob das Alter des Balsams und die Art der Pflanze, aus welcher derselbe gewonnen, oder andere Bedingungen diese Erscheinung bewirken, darüber vermag ich nicht zu entscheiden.

In der allerjüngsten Zeit ist mir eine Probe Balsam zugekommen, der sich gegen absoluten Alkohol wie ächter verhielt, allein mit Aetzkali und Aetzammoniak eine milchige Flüssigkeit und nach völligem

Verdunsten des ätherischen Oels einen weichen schmierigen Rückstand gab. Bei einem vergleichenden Versuche mit ächtem Balsam, dem 15 Proc. Ricinusöl zugemischt worden, zeigte sich ein gleiches Verhalten. Dieses, sowie der jetzige auffallend billige Preis des Ricinusöls (etwa $\frac{1}{3}$ desjenigen des Copaivbalsams) sprechen für das Vorkommen einer Verfälschung des Copaivbalsams mit Ricinusöl.

Ein aus Frankreich bezogenes gelbes Wachs erregte durch seinen eigenthümlichen fettartigen oder vielmehr an ranzige Butter erinnernden Geruch, sowie dadurch, dass es beim Zerstückeln in kleinere bröckliche Stücke zerfiel, den Verdacht einer Verfälschung, zumal das käufliche Wachs zuweilen mit Stearinsäure oder mit Talg verfälscht vorkommt. Den Zusatz von Talg soll man nach der bad. Pharmakopöe durch die weichere Consistenz und niedern Schmelzpunkt erkennen, was aber bei einem geringen Talggehalt nicht möglich ist. Der Schmelzpunkt eines Gemenges von Wachs und Talg entspricht nicht dem Gehalt an beiden, indem Wachs mit 5% Talg versetzt noch bei $+ 64^{\circ}$ wie reines Wachs, Wachs mit 8% Talg bei $+ 63^{\circ}$ schmilzt. In Payen's Gewerbschemie von Fehling wird zur Nachweisung eines Talggehhalts die Bestimmung des spec. Gewichts empfohlen, indem reines Wachs bei $+ 15^{\circ}$ ein spec. Gewicht von 0,962, Talg aber von 0,881 zeigt. Bei geringen Mengen von Talg ist diese Bestimmung nicht zuverlässig, wie ich mich durch Versuche mit Wachs, dem 3—7 Proc. beigemischt worden, überzeugte. Stearinsäure, die in geschmolzenem Zustande 0,854 spec. Gewicht zeigt, müsste auf diese Weise noch leichter entdeckt werden können, allein geringe Beimischungen werden auch hier bei der Bestimmung des spec. Gewichts übersehen.

Lepage meint, dass zur Erkennung der Verfälschungen des Wachses im Allgemeinen, einerseits die sorgfältige Bestimmung des Schmelzpunktes, andererseits die Aufsuchung des Glycerins genüge, dessen Anwesenheit allemal die Verfälschung durch Talg constatire. Um dieses Acrolein nachzuweisen, ist nach Lepage, die Destillation zu umständlich, es genügt die Behandlung des verseiften Wachses mit Salpetersäure, wobei das Glycerin in Oxalsäure übergeht.

Nach Vogel jun. lässt sich eine Verfälschung des Wachses mit Talg oder Stearinsäure durch Chloroform nachweisen, worin die beiden Körper bei niederer Temperatur sich vollständig lösen, während Wachs nur zu $\frac{1}{4}$ davon gelöst wird. Verliert also Wachs bei der Behandlung mit der 6—8fachen Menge Chloroform mehr als den 4. Theil an Gewicht, so kann dies als ein Zeichen einer Verfälschung angesehen

werden. Es ist a priori voraus zu sehen, dass diese Methode bei Verfälschungen mit Talg oder Talgsäure in geringen Quantitäten keine zuverlässigen Resultate liefert.

Das Verfahren von Lebel zur Erkennung von Stearinsäure im Wachs wurde von Wolpert und A. Overbeck (Archiv der Pharm. Juli 1850, und April 1851) als gänzlich unbrauchbar gefunden; es besteht darin, 1 Theil des verdächtigen Wachses in 2 Theilen Oel zergehen zu lassen, mit seinem gleichen Gewicht Wasser zu schütteln und dann einige Tropfen basisch essigsaures Blei zuzusetzen. Die Mischung erlangt eine merkwürdige Festigkeit, indem sich stearinsäures Blei bildet. Diese Erscheinung ist besonders auffallend, wenn man einen vergleichenden Versuch mit einem Cerat von reinem Wachs anstellt. Auf diese Weise soll noch $\frac{1}{20}$ Stearin erkannt werden.

Nach Glith (Buchn. Repert., 44, 2, S. 156.) wird reines, weisses oder gelbes Wachs durch Kochen mit dem gleichen Gewichte kohlen-sauren Natrons und der 6fachen Menge Wassers unter beständigem Umrühren zum Theil verseift, welcher dann leicht vom Alkohol aufgenommen wird. Um das Wachs nun zu prüfen, werden etwa 2 Drachmen desselben mit einer Unze Kalkwasser und ebensoviel destillirtem Wasser eine Zeit lang gekocht, wodurch bei Anwesenheit von Stearinsäure die alkoholische Reaction verschwindet. Zur Nachweisung der Stearinsäure wird auch in Payen's Gewerbschemie von Fehling Erwärmen mit Kalkwasser oder mit flüssigem Ammoniak empfohlen, wobei Kalk- oder Ammoniakseife sich bildet, die leicht zu erkennen sind. Wenn durch die Behandlung mit Kalkwasser keine Stearinsäure aufgefunden wird, prüft man auf Talg auf die Weise, indem man 1 Drachme Wachs mit 2 Unzen 8procentigem Alkohol einige Sekunden kochen lässt, schnell in 1 Unze kalten Alkohols ausgiesst und mit einer Unze kalten Alkohols das Gefäss nachspült. Nach durchaus vollständigem Erkalten wird das zertheilte Wachs auf ein Filter gebracht, der Alkohol ablaufen lassen, mit Alkohol nachgespült, das Filter stark ausgepresst und das Wachs mit 1 Drachme kohlen-saurem Natron und 6 Dr. Wasser so lange gekocht, bis sich kohlen-saures Natron auf dem Boden ansetzt, worauf zu der heissen Masse unter Umrühren 1 Unze 80procentiger Alkohol zugesetzt und nach und nach mit einigen Unzen 50proc. Alkohol mittelst eines Pistills so lange gerieben wird, bis alles Ungelöste eine feine pulverige Masse bildet. Nach dem Erkalten wird filtrirt und mit 50 Proc. Alkohol ausgewaschen, bis die durchgelaufene Flüssigkeit durch mit Essigsäure versetzte Bleizuckerlösung noch ge-

trübt wird. Die etwa 2 Unzen betragende Flüssigkeit wird in einem Glase geschüttelt, wodurch, wenn das Wachs rein ist, ein geringer Schaum entsteht, der nach einigen Minuten verschwindet. Bei einem Gehalt an Talg oder Talgsäure entsteht ein starker Schaum, der erst nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde verschwindet. Durch Zusatz von überschüssiger Essigsäure entsteht bei reinem Wachs ein kaum bemerkbares Opalisieren, bei einem Talg- oder Talgsäuregehalt aber eine flockige Ausscheidung. Um die Menge des Talgzusatzes zu erforschen, wird zuerst essigsäures Bleioxyd so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, und hierauf Essigsäure bis zur sauren Reaction. Den entstandenen Niederschlag lässt man absetzen und wäscht ihn so lange mit destillirtem Wasser aus, als Schwefelwasser noch Bleigehalt anzeigt, das Filter wird getrocknet und gewogen.

Bei reinem Wachs beträgt die Menge des Niederschlags von 1 Dr. nur $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ Gran; bei einem Gehalt von 10 Proc. Talg 2— $2\frac{1}{2}$ Gran, bei 20 Proc. $3\frac{3}{4}$ — $4\frac{1}{4}$ Gran, bei einem Gehalt von 5 Proc. Stearinsäure 2— $2\frac{2}{3}$ Gr., bei 10 Proc. 4— $4\frac{3}{4}$, bei 20 Proc. 8—9 Gr. Buchner hat die Richtigkeit dieser Probe bestätigt und es stimmen meine Beobachtungen mit denen von Glith und Buchner überein.

Bei einer Verfälschung des Wachses mit Talg, die weniger als 10 Proc. beträgt, ist das angegebene Erkennungsmittel fast unzulänglich, weshalb ich zu der Prüfung des von A. Overbeck (Archiv der Pharm., April 1851) empfohlenen Verfahrens schritt.

Das zu prüfende Wachs wird mit überschüssiger kohlensaurer Natronlösung (1 Theil kohlensaures Natron auf 50 Theile destillirtes Wasser) einige Minuten lang gekocht. Ist Stearinsäure vorhanden, so schäumt die Lauge unter Kohlensäureentwicklung alsbald heftig auf, beim Erkalten nimmt sie, je nach dem geringeren oder grösseren Gehalt an Stearinsäure, eine schleimige, schlüpfrige oder gallertartige Beschaffenheit an oder gesteht durchweg zu einer festen Masse. $\frac{1}{30}$ Stearinsäuregehalt in Wachs ertheilt der Lauge noch eine merklich schleimige Beschaffenheit. Bei reinem Wachs behält die Lauge von Anfang bis zu Ende, selbst beim Erkalten, ihre ursprüngliche Beschaffenheit. Wenn das zu prüfende Wachs in der angegebenen Weise mit Sodalösung gekocht worden, wird so viel kalter Alkohol zugegossen, dass sich der Seifenleim klar löst und auch beim Erkalten klar bleibt. Das Wachs wird in der Regel (durch die durch den Alkoholzusatz bewirkte Temperaturminderung) sogleich oder sehr bald abgeschieden, von dem Seifenspirituss mittelst Colirens durch dicke Leinwand getrennt

und ausgedrückt, alsdann mit warmem Wasser abgespült, um das durch den Alkohol etwa mit präcipitirte kohlen saure Natron zu entfernen, abermals ausgepresst und nun gewogen. Der Gewichtsverlust ist Stearinsäure.

Wiederholte Versuche überzeugten mich von der Brauchbarkeit dieses einfachen Verfahrens nicht nur zur Nachweisung und Bestimmung des Stearinsäuregehalts, sondern auch des Talggehalts im Wachs, namentlich dem gelben, welche Verfälschung ziemlich häufig vorkommt. Das von mir untersuchte Wachs, wovon oben Erwähnung gethan, zeigte nach dem Verfahren von Overbeck einen Gehalt von 12 Proc. Talg. Bei der Behandlung des Wachses mit der Lösung des kohlen sauren Natrons fand keine Entwicklung von Kohlen säure statt; die vom ausgeschiedenen Wachs befreite Lösung des Seifenleims schied auf Säurezusatz Stearinsäure aus. Es konnte sonach über die Anwesenheit des Talgs kein Zweifel mehr sein. Der eigenthümliche, an ranzige Butter erinnernde Geruch des Wachses bewog mich, eine Prüfung auf Buttergehalt anzustellen, die jedoch negative Resultate lieferte. Es wurde nämlich die vom ausgeschiedenen Wachs abgeschiedene, den Seifenleim enthaltende Flüssigkeit sammt den Washwässern im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand im Ueberschuss mit Phosphorsäure versetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat zeigte durchaus keine Reaction der Buttersäure, sowie der sie begleitenden Säure.

Eine noch häufigere Verfälschung des gelben Wachses ist diejenige mit Harz, insbesondere ist dies mit dem jetzt so häufig aus Frankreich bezogenen der Fall. Es genügt die Behandlung des Wachses mit starkem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch das Harz gelöst und nach dem Verdunsten der Lösung quantitativ bestimmt werden kann, während das Wachs ungelöst bleibt. Meine Erfahrungen der jüngsten Zeit, welche durch einen erfahrenen Wachsbleicher bestätigt werden, veranlassen mich, die Aufmerksamkeit bei der Prüfung des Wachses auf einen Harzgehalt zu lenken.

Studien über die ätherischen Oele,

von G. H. ZELLER.

(Fortsetzung von Seite 227.)

Die Diagnosen der ätherischen Oele.**41. Ol. Lavendulae.**

Specificisches Gewicht.

Zeller. Käufl. 2. Qualit. Wohl alkoholhaltig?	0,865. 17°.
Martius und Saussure. Rectificirtes.	0,872.
Kane. Mehrmals rectificirtes.	0,874.
Pharmac. bad.	0,872.
„ hamb.	bis 0,89. 0,87.
Zeller. 1jähr. 1. Qualit. aus Grasse.	0,881. 17°.
Martius und Chardin.	0,886. 16°.
Chardin.	0,890. 12°.
Brisson und Pfaff.	0,893.
Pharm. bavar.	0,894.
„ boruss. u. Saussure.	0,898.
„ Slesv. Holst.	bis 0,92. 0,898.
Kane.	0,917.
Brande.	0,920.
Lewis.	0,936.
Brandes u. Geiger.	0,948.
Dulk. Rohes, südliches.	0,983.

Das bei weitem häufigste Eigengewicht dieses Oeles erscheint so nach als von 0,87 — 0,89. Das seltenere von 0,91 — 0,94. Das kleinste Gewicht von 0,86 ist alkoholverdächtig, wie nachstehende Untersuchung zur Genüge ausweist und das höchste, von 0,98, das unter 20 Beobachtungen nur 1 Mal vorkommt, weist auf keine empfehlenswerthe Qualität hin.

Consistenz. Dünnflüssig, mit der Zeit und an der Luft dicker werdend. Soll reichlich Stearopten absetzen; unter welchen äusseren Umständen wird nicht angegeben; in meiner pharmac. Praxis sehe ich nie, auch bei älteren Oelen und niedriger Temperatur eine krystallinische Ausscheidung.

Farbe. Blassgelb, grünlichgelb, durch's Alter dunkler, durch Rectification farblos.

Geruch und Geschmack. Angenehmer Lavendelgeruch und bitterlich-gewürzhafter, beissender Geschmack.

Reaction. Von einigen Schriftstellern wird eine saure Reaction angegeben; von der badischen Pharmac. mit dem Beisatz „plerumque“; nach anderen soll frisch rectificirtes Oel saurer reagieren, als einjähriges, rectificirtes. Ich fand obige beide Qualitäten neutral. Ohne Zweifel wird die saure Reaction auf Rechnung älterer Oele zu setzen sein. Auch ein selbstbereitetes 2 Jahre altes Oel, das in einem nur theilweise gefüllten Glas verkorkt aufbewahrt worden, verhielt sich auch gegen alkoholflechtes Lackmuspapier ganz neutral.

Jod. Die Reaction des Lavendelöles auf diesen Stoff wird theils als schwache, theils als baldige, theils starke Verpuffung angegeben. Ich selbst fand früher, sowie mit obiger erster Qualität, die Wirkung dieses Oeles stärker auf Jod, als bei jedem anderen Labiaten-Oel, nämlich schnelle und heftige Fulmination mit starker Erwärmung und reichlicher Joddampfentwicklung. Der gelbbraune Rückstand von weicher, zum Theil noch fließender Extractconsistenz zeigt einen sehr modificirten, stechend säuerlich-balsamischen Geruch. Ebenso verhielt sich ein von Oeffinger selbstbereitetes Oel.

Die zweite alkoholverdächtige Qualität fulminirt nicht, löst das Jod ruhig auf zu flüssiger Form, zeigt aber bei einem grösseren Verhältniss von Jod einige gelbrothe Dämpfe und gelinde Temperatursteigerung.

Salpetersäure färbt das Oel bald bräunlich, später dunkler röthlichbraun; Wärme verdunkelt die Farbe ferner wenig, aber bei der Erhitzung färbt sich die Säure, welche in der Kälte nur wenig gefärbt und trüblich erschien, gelb und dann erfolgt heftige Aufeinanderwirkung und Bildung eines weichen, bräunlichgelben Harzes.

Die zweite Oelqualität färbt die Säure anfangs mehr bräunlichgelb und die heftigere Reaction erfolgt erst bei längerem Erhitzen.

Schwefelsäure färbt das Oel schon in der Kälte tief rothbraun unter Verdickung, durch Wärme noch etwas dunkler unter stärkerer Verharzung. Die rothbraune Farbe der Säure hat zugleich einen gelblichen Farbenton.

Ein selbstbereitetes Oel verhält sich gleich der ersten Qualität des käuflichen; die Farbe der zweiten Qualität ist unreiner braun.

Sandelroth. Die erste Oelqualität verhält sich fast indifferent gegen dasselbe, indem sie sich beim Zerrühren nur schwach gelblich

färbt. Wenn dagegen eine Messerspitze voll Sandelroth in einige Tropfen Lavendelöl der zweiten Qualität gebracht werden, so bilden sich augenblicklich gelbrothe Wolken an den Berührungspunkten und durch Umrühren löst sich dasselbe ganz, mit Auscheidung einiger trübender Flocken.

Alkohol löst das Lavendelöl bei $+ 15^{\circ}$ R. in gleichem Gewichte und jedem grösseren Verhältnisse klar auf. — Von dem Oefinger'schen Oele erscheint mir die Lösung bis zu 4 Theilen klar; bei 6, 8 und 12 Theilen scheiden sich einige trübende, fein zertheilte Flocken aus.

Geistige Lösung von kaust. Kali. Klare, dunkel röthlichgelbbraune Lösung, welche beim Erhitzen an Klarheit verliert und dunkler gelbrothbraun wird. Auch 10 Tropfen Oel werden klar gelöst, 15 dagegen unklar; die Lösung wird in der Ruhe hell, unter Absonderung einer rothbräunlichen, schweren Flüssigkeit.

Schwefelsaure Lösung von chromsaurem Kali. Ein selbstbereitetes Oel färbte sich dunkel gelbbraun, unter Abscheidung einiger Flocken, welche in der gelbbraunen Salzflüssigkeit schweben, die in der Hitze dunkler wird, während das Oel nur noch bräunlich trübe erscheint. Bei einem käuflichen Oele war die Salzflüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur grünlich gelbbraun und schied nach dem Erhitzen grünlich dunkelfarbige harzige Flocken aus.

42. *Ol. Cardamomi.*

Specificisches Gewicht.

Trommsdorff und Liebig.

0,945.

Pharmac. hamb.

0,940

Mayer.

0,928.

Farbe. Farblos bis blassgelb. Nach Mayer's Beobachtungen soll das anfangs wasserhell überdestillirende Oel gegen das Ende der Destillation grünlich gefärbt übergehen.

Geruch. Gewürzhaft, eigenthümlich, kampherartig.

Geschmack. Brennend gewürzhaft.

Consistenz. Dünflüssig.

Reaction. Neutral.

Jod. Reichliche Entwicklung gelbrother und grauer Dämpfe unter beträchtlicher Temperaturerhöhung; der Rückstand von weicher Extractform und gelblichrothbrauner Farbe zeigt einen ziemlich veränderten, säuerlich-balsamischen Geruch.

Salpetersäure. Das Oel färbt sich blassgelb, durch Wärme blass bräunlichgelb; bei stärkerem Erhitzen erfolgt bald heftige Aufeinanderwirkung unter Bildung eines halbflüssigen, gelbbraunlichen Harzes.

Schwefelsäure färbt das Oel gelbbraun, ohne es viel zu verdicken.

Sandelroth. Löst sich partiell mit gelbröthlicher Farbe.

In Alkohol von 0,85 löst sich dasselbe in gleichen Theilen und jedem anderen Verhältniss klar auf.

Vorstehende Eigenschaften zeigten ein aus sicherer Hand aus dem Handel bezogenes Oel; nachfolgendes ein von Apotheker Mayer in Heilbronn selbstbereitetes Oel.

Specificisches Gewicht. 0,9230 bei 11° R.

Consistenz. Dünflüssig.

Farbe. Fast wasserhell, nur schwach strohgelblich.

Geruch. Stark und fein gewürzhaft, eigenthümlich, nachher etwas kampherartig.

Geschmack. Bitterlich gewürzhaft, nur wenig brennend.

Reaction. Trockenes Lackmuspapier wird schon merklich, das alkoholfuchte stark geröthet.

Jod entwickelt reichlich gelbrothe und graue Dämpfe, unter beträchtlicher Wärme und lebhafter strahliger Austreibung der Jodlösung gegen die Peripherie. Der Rückstand besteht aus einem dicker flüssigen, dem Boden des Schälchens anhängenden und einem dünnflüssigen Theil, welche sich zur gleichförmigen flüssigen Extractform mischen lassen.

Salpetersäure wird durch Schütteln weisslich getrübt, das Oel blass röthlichgelb gefärbt; gelinde Erwärmung bringt keine weitere Veränderung hervor; beim Erhitzen färbt sich die Säure gelb und es erfolgt bald heftige Zersetzung, welche das Oel in einen blass bräunlichgelben, leicht flüssigen Balsam umwandelt.

Schwefelsäure. Aus der trüben gelbbraunen Mischung scheidet sich das Oel nur wenig gelbbraunlich gefärbt wieder ab. Bei fernerer Aufeinanderwirkung unter gelindem Erwärmen färbt sich die Säure rothgelb, in's Sandelrothe, das Oel nur etwas röthlicher als in der Kälte, ohne sich merklich zu verdicken.

Sandelroth färbt das Oel schon in der Kälte, noch mehr in der Wärme röthlichgelb unter theilweiser Lösung.

Alkohol von 0,85 löst das Oel klar in jedem Verhältnisse auf.

Geistige Lösung von kaust. Kali. Es löst sich mit gelblicher Farbe hell aber nicht ganz klar auf; nach dem Erhitzen wird und bleibt die blass bräunlichgelbe Lösung klar. Eine Lösung von 10 Tropfen, welche wie oben beschaffen, scheidet etwas der schweren Flüssigkeit unter völliger Abklärung ab.

Schwefelsaure Lösung von chromsaurem Kali. Die tief röthlichbraune trübliche Lösung wird durch Erhitzen gelbbraunlich. Die dunkel gelbbraune Salzlösung mit viel ursprünglichem Gelb enthält einige dunkle harzige Flocken schwebend und wird in der Hitze dunkel grünlich gelbbraun.

Es ergibt sich aus dieser Vergleichung, dass auch das obige aus dem Handel bezogene Oel ein ächtes war; die geringen Unterschiede, welche Reaction, Salpetersäure und Jod zeigen, dürften von verschiedenem Alter des Oeles oder der Cardamomen herrühren. Das specifische Gewicht muss nach diesen wenigen Wägungen in die Grenzen von 0,92—0,94 gesetzt werden.

43. *Ol. Macidis.*

Specifisches Gewicht.

Völter.	0,920.
Chardin.	0,926.
Bley.	0,931.
Zeller. Von Völter bereitet.	0,9318. 15°.
Martius. Döbereiner. Pharm. hamb. et bad.	bis 0,947. 0,931.
Pharmac. bavaric.	0,940.
„ borussic.	0,948.
Brandes.	0,953.
Pharmac. univers.	1,040.

Letzteres auffallend hohe Gewicht dieses Oeles, das auch in seinen übrigen Charakteren die Eigenschaften der specifisch leichteren Oele an sich trägt, muss wohl auf einem höheren Alter der Muscatblüthe beruhen oder des Oeles selbst; jedenfalls werden die 11 andern mehr harmonirenden Angaben und Beobachtungen in dem Gewicht von 0,92 — 0,95 das Eigengewicht eines guten officinellen Oeles richtiger bezeichnen. Nach den im ersten Theil zusammengestellten Beobachtungen über die Ausbeute des Macis findet hier ein sehr grosser Wechsel von 2—12 Drachmen per Pfund statt. Die grösste von Völter beobachtete Ausbeute von $12\frac{1}{3}$ Dr. fällt zugleich mit dem geringsten spec. Gewicht von 0,920 zusammen, es stünde darum zu vermuthen, dass vielleicht auch die höheren Gewichte parallel gingen

mit einem kleineren Oelgehalt und einer geringeren oder älteren Qualität der Muscatblüthe, was weitere Versuche erweisen möchten.

Consistenz. Dünflüssig; es soll nach längerer Zeit grosse blättrige Krystalle absetzen.

Farbe. Farblos oder blass strohgelb, durch's Alter röthlichgelb.

Geruch und Geschmack. Angenehmer Muscatgeruch; der Geschmack anfangs milde, hernach brennend gewürzhaft.

Reaction. Es soll Lackmus röthen; das von mir geprüfte Oel verhielt sich neutral; wahrscheinlich werden die specifisch schwereren Oele jene Eigenschaft besitzen.

Jod. Schneller folgende heftige Fulmination mit bedeutender beim Umrühren sich entwickelnder Wärme; der gelbröthlichbraune Rückstand zeigt weiche Extractform und etwas modificirten Geruch. Beschornier bezeichnet den Rückstand punkirt, grünlich violettbraun, später ganz zähe werdend und nach einiger Zeit noch riechend. Ich konnte an meinem Oele keine dieser Eigenschaften wahrnehmen.

Salpetersäure färbt sich röthlichbraun, das Oel gelbbraunlich, welche Farben nach einiger Zeit mehr Gelb aufnehmen. Bei gelindem Erwärmen erfolgt schnell heftige Aufeinanderwirkung mit Bildung eines weichen gelbbraunlichen Harzes.

Schwefelsäure. Das Oel färbt sich durch kaltes Schütteln bräunlich, welche Farbe auch nach dem Erwärmen wenig dunkler und braunröthlich erscheint; ein Theil desselben verdickt sich. Die anfangs bräunlichrothe Säure wird durch Erwärmen tief blutroth mit bräunlichem Ton.

Von Sandelroth wird Säure etwas gelöst und das Oel nur schwach gelblich gefärbt.

Von Alkohol von 0,85 wird das 6fache zur Lösung erfordert; dagegen löst der Alkohol das Oel klar in jedem Verhältnisse auf.

Das Oel siedet bei 190—200° C.

Schwefelsaure Lösung von chroms. Kali. Das dunkel röthlichbraun gefärbte Oel wird durch Erhitzen bräunlich; die Salzlösung erhält sich dunkel gelbbraun mit viel Gelb.

Geistige Lösung von kaust. Kali. Die Lösung ist etwas trüblich und scheidet einige Oeltröpflein wieder aus; durch Erwärmen wird sie heller, aber nicht ganz klar und scheidet nach dem Wiederkalten wenige Oeltröpfchen ab; die ursprünglich gelbbraunliche Farbe wird in der Wärme wenig dunkler. Auch 2 Tropfen Oel werden nicht völlig klar aufgenommen.

44. *Ol. Cubeborum.*

Specifisches Gewicht.

Mayer.	0,933.
Soubeiran.	0,929.
Zeller. Oel von Ap. Mayer in Heilbronn bereitet, Krystalle absetzend.	0,928. bei 17°.
„ Aechtes Oel aus dem Handel.	0,9225.

Consistenz und Farbe. Dickflüssig. (soll sich bei + 8° trüben und schön krystallisirtes Stearopten absetzen, bei + 16—18° aber wieder klar werden und die Krystalle wieder lösen.) An der Luft sich verdickend; wasserhell.

Geruch und Geschmack. Riecht angenehm aromatisch nach Cubeben und schmeckt gewürzhaft-brennend.

Verhält sich neutral gegen Lackmuspapier.

Jod. Unter geringer Temperaturerhöhung, ausstossender Bewegung der sich bildenden Jodlösung, entwickeln sich wenige graue mit gelbrothen gemischte Dämpfe. Das Oel färbt sich anfangs violett, nach einiger Zeit und Umrühren geht die Farbe in's Gelbbraune über und der Rückstand zeigt eine Mellagoconsistenz nebst etwas modificirtem Geruch.

Salpetersäure. Oel und Säure erscheinen nach dem Schütteln in der Kälte weisslich getrübt; das Oel stärker; nach einiger Zeit erscheint die Trübung blassröthlich; gelindes Erwärmen ändert nichts; beim Erhitzen färben sich O. und S. bald gelb und unter lebhaft eintretender Zersetzung bildet sich ein bräunlichgelbes Harz von Pillenmassenconsistenz.

Schwefelsäure. Das Oel trübt sich milchigt im Augenblick der Berührung und die Säure färbt sich an den Berührungspunkten bräunlichgelb. Aus der trübe gelbbraunlichen Mischung scheidet sich das Oel blass carmoisinroth; durch längeres Erwärmen färbt sich das Oel tiefer carmoisinroth, die Säure sandelroth.

Sandelroth. Kalt zeigt das Oel kaum einige, auch erwärmt nur schwache, röthlichgelbe Färbung und geringe Lösung.

Alkohol. Die Lösung in 27 Theilen A. von 0,85 bei 18° ist opalisirend und wird auch bei 36° und 45° R. nicht klar.

Gleiche Gewichtstheile Oel in absolut. Alkohol geben eine milchigt opalisirende Lösung, aus der sich reichlich weisse Flocken ausscheiden; auch 4, 6, 8 Theile Alkohol und Kochhitze brin-

gen keine Aenderung und Lösung der Flocken hervor. Die Lösung in 16 Theilen absolutem Alkohol erscheint auch bei 48° R. noch trübe flockigt.

A ether löst das Oel klar in jedem Verhältniss.

Das Cubebenöl soll zwischen 250 und 260° sieden und mit salzsaurem Gas einen krystallisirbaren, geruch- und geschmacklosen Kampher geben.

Schwefelsaure chromsaure Kalilösung. Das dunkel gelbrothbraune Oel scheidet sich leicht von der wenig veränderten, nur etwas bräunlich gefärbten Salzflüssigkeit wieder ab. Dagegen färbt sich letztere durch Erhitzen grünlich gebraun, während das röthlich gelbbraune Oel trüblich und verdickt erscheint mit wenigen Flocken.

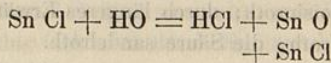
Lösung von kaust. Kali in Alkohol. Aus der trüben blass gelbbräunlichen Lösung scheiden sich einige Oeltröpfchen wieder ab. Schon 1 — 2 Tropfen Oel machen die Lösung undurchsichtig trübe. Auch durch Erhitzen, wobei sie nur wenig dunkler gelbbräunlich sich färbt, wird die Lösung nicht klar und scheidet beim Erkalten unter langsamer Abhellung noch mehr auf der Lösung schwimmendes Oel aus.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber das Verhalten des Zinks zu Zinnchlorür,

von Dr. H. C. GEUBEL in Frankfurt a. M.

Das Zinnchlorür erleidet bekanntlich durch eine etwas grosse Menge Wasser eine Zersetzung, es verwandelt sich in ein saures lösliches und in ein basisches unlösliches Salz; letzteres ist eine Verbindung von Zinnchlorür mit Zinnoxidul, also Zinnoxylchlorür ($\text{Sn Cl} + \text{Sn O} + 2 \text{HO}$).



Sn Cl, Sn O.

Das Oxychlorür scheidet sich ab, während die darüber stehende Salzsäure Chlorzinn in Auflösung erhält.

Filtriren wir und bringen in das Filtrat ein Zinkstäbchen: so finden wir, dass zunächst das Chlorzinn eine Zersetzung erfährt, später erst die Chlorwasserstoffsäure; es entsteht Chlorzink, welches aufgelöst bleibt, während das Zinn metallisch ausgeschieden wird ($\text{Sn Cl} +$

$Zn = ZnCl + Sn$), und zwar entweder in Form weisslichgrauer, haarförmiger Nadeln — in grösserer Menge ganz einer Perrücke gleichend — oder in Form von grauen moosartigen Verzweigungen, oder in Gestalt schöner weisser federbartartigen Blättchen, deren Fasern bald dicht, bald mehr getrennt stehen, ja zuweilen auch, ausser am Rande, gar nicht erscheinen, indem das ganze Blättchen eine Continuität bildet. Auch kommt es, jedoch selten, vor, dass sich auf jenen haarförmigen Nadeln nach einiger Zeit Verästelungen bilden, so dass sich uns denn gleichsam das Bild eines Waldes darstellt. Unter dem Wald, unmittelbar auf dem Zinkstäbchen, erblicken wir wieder andere Gestaltungen. Gewöhnlich erscheinen aber die federbartartigen Blättchen, und mehr als zwanzig Versuche kann man oft anstellen, ehe man die zuletzt erwähnte Dendritenbildung wieder erhält. Zuweilen bilden sich lange dicke Nadeln — also nicht zu verwechseln mit jenen haarförmigen — an deren Spitzen, und zwar oft fast plötzlich, wie mit einem Schlage, schöne silberglänzende breite Blätter auftreten; grösstentheils aber setzen sich an diese Nadeln andere meistens unter einem Winkel von 60° — 90° an, so dass der grösste Theil des Zinnbäumchens aus solchen Nadeln besteht, welche demselben ein ausgezeichnet schönes Aussehen verleihen. Wir haben in diesem Falle einen Baum mit blätterlosen Aesten und Zweigen vor uns. Weit weniger scheint, so viel ich bis jetzt anzugeben weiss, die Concentration der Lösung, als der mehr oder weniger passive oder aktive Zustand des Zinks die Verschiedenartigkeit zu bedingen.

Nachdem die Zinnausscheidung — welche weit rascher, als die Ausscheidung des Blei's bei Darstellung des Saturnbaums erfolgt — stattgefunden, beginnt, jedoch nicht augenblicklich, sondern nach etwa 5 Minuten, in andern Fällen (obgleich scheinbar dieselben Verhältnisse) nach viel längerer Zeit eine Entwicklung von Wasserstoffgas. Die Gasentwicklung erfolgt entweder sehr langsam, oder so heftig, dass das Zinnbäumchen ganz an die Oberfläche der Flüssigkeit gehoben wird. Also jetzt erst setzt sich das Zink mit der Salzsäure in Polarität oder Wechselwirkung ($Zn + HCl = H + ZnCl$). Zerstört man die Krystallisation, ehe sie vollendet, so beginnt von Neuem die Zinnausscheidung, und es zeigt sich noch keine Gasentwicklung. Auffallend erscheint es jedenfalls, dass die Entwicklung von Wasserstoff erst oft nach längerer Zeit beginnt, dass sich also das Zink zur Salzsäure vorher ganz passiv verhält.

Durch die Wasserstoffgasentbindung werden die schönen Den-

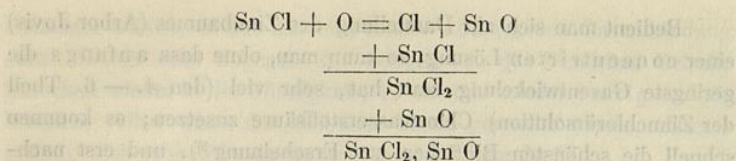
drifen, namentlich die kleineren Blättchen, zerstört, die ganze Masse wird porös, dem Badeschwamm ähnlich; nur die haarförmigen Nadeln, wenn solche zugleich vorhanden sind, wie auch die langen, breiten Blätter erhalten sich fast unverändert. Beabsichtigt man das Zinnbäumchen zu erhalten, so darf man nur wenig, ein dünnes Blättchen Zink anwenden, damit keine nachherige Gasentwicklung eintreten kann.

In Fällen, wo die Entwicklung von Wasserstoff nicht energisch, sondern nur sehr langsam statt hat, wird das Zinnbäumchen kaum oder nur etwa zur Mitte der Flüssigkeit empor gehoben. Die Entbindung von Gas dauert in diesen Fällen oft circa sechs, zwölf Stunden, ja zuweilen Tagelang, während die Zinnausscheidung nicht selten schon nach wenigen Minuten vollendet ist; selbst da, wo die Wasserstoffdeplacirung mit ziemlicher Energie vor sich geht, sehen wir oft gegen zwei Stunden lang Gasblasen empor steigen.

Zuletzt werden aber die Wasserstoffgasbläschen nicht mehr an dem Zink, sondern an dem ausgeschiedenen Zinn in Freiheit gesetzt; von den Zinnblättchen oder Nadeln, welche oft mehrere Zoll von dem in der Flüssigkeit hängenden Zinkstäbchen entfernt sind, erhebt sich jetzt allein der Wasserstoff. Wenn die Gasentwicklung am Zink geringer wird, zeigen sich erst Bläschen an dem Zinn. Die Zinnausscheidung selbst ist ebenfalls auf einem galvanischen Process beruhend, nur dass hier der eine Polarstoff fest, der andere flüssig erscheint.

Ist die Lösung sehr verdünnt, so wird das Zinn nicht in schönen Gestalten ausgeschieden, und es geschieht solches nur langsam. In diesem Falle erscheinen die Dendriten zunächst an den Kanten des Zinkstäbchens oder Blättchens, nachher erst auf der Fläche. Eine trübe gewordene Lösung hat dagegen, wenn solches nicht in zu hohem Grade der Fall ist, auf die Krystallbildung keinen nachtheiligen Einfluss. Die Auflösung trübt sich bekanntlich dadurch, dass, unter Absorption von Sauerstoff, ein basisches Zinnchlorid (Zinnoxidchlorid) erzeugt wird:*)

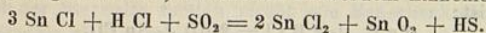
*) Davy liess sich hierüber (*éléments de philosophie chimique*; trad. de l'anglais par van Mons, II. p. 500) folgendermassen vernehmen: „Le muriate d'étain à oxidule se partage par l'eau chaude en sel acidiule et en sel oxidinule, ce qui est la cause qu'il rougit la couleur bleue; par son contact avec l'air, tandis qu'il est dissout, il forme ce dernier sel à oxide, et le restant demeure neutre, la seconde oxidation redant à excès la moitié précise du métal.“



Also: $2 \text{Sn Cl} + \text{O} = \text{Sn Cl}_2, \text{Sn O}$.

Versetzt man eine verdünnte Auflösung mit Salzsäure, so beginnt, wenn man ein Zinkstäbchen hinein hängt, augenblicklich eine Wasserstoffgas-Entwicklung, jedoch wird auch gleichzeitig, nur langsamer als in jenem Falle, Zinn ausgeschieden, und zwar erscheint dieses als eine schwärzlichgraue, schwammartige Masse; die Zinnpräcipitation hat übrigens meistens sehr langsam statt. Setzt man zu der verdünnten Lösung nur wenig Salzsäure, so lässt die Gasentwicklung bald nach, hört dann auf und es schreitet rasch die Dendritenbildung vor, worauf dann die Gasentwicklung wieder mit Energie hervortritt. Setzt man noch weniger Salzsäure vorher hinzu, so findet anfangs keine Entwicklung von Wasserstoff statt, es scheidet sich das Zinn aus, worauf aber die Gasentbindung ziemlich energisch erfolgt, so dass die Krystallblättchen u. s. w. zerstört und in eine schwammartige Masse verwandelt werden. Diese poröse Zinnmasse, welche wohl das mehr als hundertfache Volum des gewöhnlichen cohärenteren Zinnes ausmacht, löst sich viel leichter in Salzsäure auf, als die Zinndrehspäne, wesshalb man dieselbe mit Vortheil wieder zur Darstellung von Zinnchlorür benützen kann. *)

*) Noch leichter zersetzt das Zinn die Salzsäure u. s. w. in dem Momente des Freiwerdens, in statu nascenti, wie z. B. aus dem Prozesse hervorgeht, durch welchen man die schweflige Säure in Flüssigkeiten nachweist (Wackenroder). Versetzt man nämlich die zu prüfende Flüssigkeit mit Salzsäure, dann mit Zinnchlorür und bedeckt das Gefäß mit einem bleihaltigen Papier, so wird dieses nach ganz kurzer Zeit durch das bei dem Prozesse hervortretende Schwefelwasserstoffgas geschwärzt; es entsteht ausserdem Zinnchlorid.



Das Zinnoxid wird von der Salzsäure in Chlorid verwandelt. Wie aber dieser ganze Process in Wahrheit vor sich geht, wie der innere Verlauf desselben, der Anfang und das Ende ist, ist aus der gegebenen empirischen Formel durchaus nicht zu ersehen. Die Aufgabe der Chemie ist, die Prozesse zu erklären, klar zu machen, dieselben — ganz wie der Mathematiker seine Sätze — auf eine (was bisher nicht versucht worden ist) rationelle Weise zu demonstrieren. Die folgende Formel wird darthun, wodurch das Zinn-

Elemente auflöst, es hat nur eine relativ schwache Gasentbindung statt. Bringt man dagegen das vorige, von den Dendriten befreite Stäbchen wieder in die Flüssigkeit, so entsteht wieder heftiges Aufbrausen, selbst wenn das Stäbchen blank gemacht wurde. Dieses befindet sich sonach in einem activeren Zustande.*)

*) Wir werden also hier an den passiven Zustand des Eisens erinnert. Durch concentrirte Säure wird bekanntlich das Eisen, wie auch dadurch, dass man dasselbe mit einem Platindraht in Berührung bringt etc. (vgl. Otto Grahams Chemie, Artikel Eisen) in einen Zustand versetzt, in welchem es nicht mehr in Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. aufgelöst wird. Diese Erscheinung wird uns klar, wenn wir uns nur erinnern, dass überall „ein Uebertragen einer bestimmten Thätigkeit eines Körpers auf einen andern“ stattfindet. Wenn z. B. ein Körper in dem Zustande sich befindet, wo es als warm erscheint, so wird hierdurch jeder andere Körper in denselben Zustand versetzt. Ist ein Körper elektrisch, so überträgt er diesen Zustand auf einen andern, welches in der Weise geschieht, dass der thätigere Körper zunächst auf den weniger thätigen wirkt, wogegen dieser dann reagirt (eben weil jeder Körper seinen gewöhnlichen normalen Zustand zu erhalten sucht) und zwar so lange, bis auch er in demselben Zustande sich befindet. Dasselbe gilt von magnetischen, von kalten Materien, von den Miasmen, Contagien etc. Kehren wir zu unserm Eisen zurück. Dasselbe geht in genannten Fällen (oberflächlich) in sich zusammen; es herrscht contractive Bewegung vor, so dass dasselbe nur unbedeutend nach Aussen wirkt und mit andern Körpern in Wechselwirkung tritt, es hat jetzt nicht Kraft genug (Kraft = Aeusserung der Materie), so sehr gegen andere Körper (Salze, Säure) zu wirken oder reagiren, dass diese eine Zersetzung erleiden. Das Eisen hat denjenigen Thätigkeitszustand angenommen, welchen das Platin hat. Durch eine Erschütterung, oder wenn man mit demselben einen aktiven Eisendraht in Berührung bringt, wird dessen Thätigkeit wieder erhöht (die Ansicht Otto's, pag. 641, ist demnach nicht die richtige). Also ganz verschiedene Körper können einen und denselben Thätigkeitszustand annehmen. Abgesehen von den Wärmeerscheinungen u. dgl., gibt es ja auch in der organischen Natur Körper, welche einen und denselben Geruch zeigen: die Wurzel der *Sterculia foetida* riecht wie Menschenkoth; die Blumen einer *Stachis* riechen ganz wie faules Fleisch; gewisse Pflanzen riechen wie Schweinebraten, andere wie Kalbsbraten etc. Der Phosphor (d. h. also dessen Thätigkeit) bringt in unseren Geruchsnerven (*nervus olfactorius*) eine ähnliche Empfindung hervor, wie die gewöhnliche elektrische Thätigkeit etc. Wie sieht es denn wohl in Wahrheit mit dem sog. Ozon aus?! — Auch wird nun die Erscheinung klar sein warum Platindraht, welcher einige Sekunden lang in Wasserstoffgas getaucht worden ist, wie ein positives Metall wirke. Otto's Ansicht in dieser Beziehung ist wieder eine irrige.

Noch bemerke ich, dass die erwähnten haarförmigen Nadeln und grauen waldähnlichen Dendriten, überhaupt die feinsten Verzweigungen, vorzugsweise fast ausschliesslich bei Anwendung von wasserfreiem Salze erscheinen, welches Salz man entweder durch Erhitzen des gewöhnlichen in dem Handel vorkommenden und in der Färberei benutzt werdenden sogenannten Zinnsalzes ($\text{Sn Cl} + 3 \text{HO}$) oder unmittelbar durch Behandlung von Zinnfeilspänen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in höherer Temperatur und Verdampfen bis zur Trockene erhält. Bei Anwendung von wasserhaltigen Chlorür habe ich diese Metallvegetationen nur selten beobachtet; dagegen kommen gewöhnlich jene schönen, silberglänzenden, oft einige Zoll langen, breiten, ganz den Schwanzfedern des Haushahn's gleichenden, sehr beweglichen Blättchen, wie auch die erwähnten dicken, Silberglanz zeigenden Nadeln oder Spiesse zur Erscheinung. Dieses differente Verhalten allein schon dürfte dazu berechtigen, zwei isomere Modificationen des Zinnchlorürs anzunehmen.

So weit bis jetzt meine Beobachtungen.

Verwandlung des Schwefels in eine braunschwarze und schwarze Modification,

von Demselben.

Es ist bekannt, dass der bei höherer Temperatur in einen dickflüssigen dunkelrothen Zustand übergeführte Schwefel nach ganz kurzer Zeit in die gewöhnliche Modification zurückkehrt. Wird die dunkelrothe Schwefelmodification längere Zeit und zwar so lange erhitzt, bis sie zu brennen beginnt, so erscheint dieselbe nach dem plötzlichen Abkühlen theils als eine schwarze, theils als braunschwarze Masse. In diesem Zustande verharret der Schwefel, es kehrt derselbe nicht wieder in den ursprünglichen, den gelben, zurück; selbst durch Schmelzen desselben ist mir die Zurückführung nicht gelungen. Er geht vielmehr in eine Masse von gelbrother bis bräunlicher Farbe über, wovon nachher.

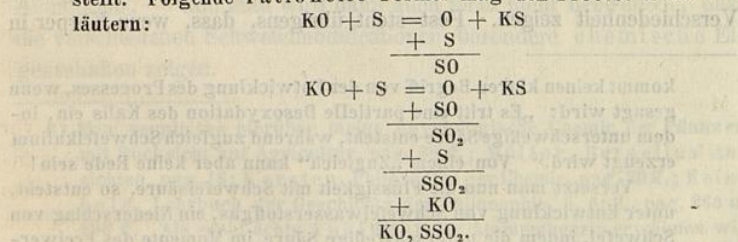
Braunschwarzer und schwarzer Schwefel, welchen ich etwa vor drei Viertel Jahren darstellte, hat sich bis jetzt vollkommen unverändert erhalten. Anfangs glaubte ich, die dunkle Farbe sei in einem unreinen Stangenschwefel begründet, wie ja auch in der Mineralwelt Schwefel vorkommt, welcher durch fremde Beimengungen eine braune Farbe zeigt. Das war jedoch nicht der Fall. Ich wandte verschiedenen Stangenschwefel, auch die reinsten Schwefelblumen (*Flores sul-*

phuris loti seu depurati) an, — immer erhielt ich dasselbe Resultat; nur ist es zuweilen schwierig, die gewünschte Modification zu erhalten.

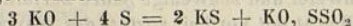
Der braunschwarze Schwefel wird wie der gewöhnliche, der gelbe, durch Reibung elektrisch; er zieht — wie man sagt — leichte Körperchen, Papierschnitzel, Sand u. s. w. an.*) Er ist aber nicht ganz so spröde wie der gelbe und zeigt eine etwas grössere Härte. Das Strichpulver ist bräunlichgrau, also von dem des gewöhnlichen Schwefels, welches gelb bis weiss erscheint, sehr verschieden. Die Auflösung in Kali zeigt eine rothgelbe Farbe, während die des gewöhnlichen Schwefels weit heller ist. Setzt man Schwefelsäure zu der Auflösung, so wird der Schwefel nicht, wie gewöhnlich, weiss (Lac sulphuris), sondern gelblich weiss gefällt.**)

*) Der Ausdruck „Anziehung“ ist nicht wissenschaftlich; es ist falsch, zu sagen, dass der Magnet das Eisen oder die Harzstange den Sand anziehe. Die bestimmte Thätigkeit (Bewegung) der Siegellackstange überträgt sich auf den Sand, das Papier u. s. f., wogegen diese Körper reagiren; die Bewegung geht nach der Stange zurück und in Folge davon werden die (leichten) Substanzen mit in den Strom gerissen. Wir haben hier also eine rückgängige Bewegung, wie solche bei mechanischen Bewegungen und beim Schall vorkommt. So lassen sich die elektrischen Erscheinungen ohne ein elektrisches Fluidum erklären.

**) Wird Schwefel mit Kalisolution digerirt, so entsteht nämlich Schwefelkalium (KS) und unterschwefligsaures Kali (KO, SSO₂), und zwar zunächst das Schwefelmetall. Der Schwefel zersetzt das Kaliumoxyd und vereinigt sich mit dem Kalium, während der in Freiheit gesetzte Sauerstoff mit einem anderen Aequivalent Schwefel zusammentritt und die Verbindung SO bildet. Hierauf erfolgt wieder eine Kaliszersetzung, es entsteht ein zweites Aequivalent Schwefelkalium, aber der freigewordene Sauerstoff schlägt mit der Verbindung SO zu SO₂ (d. i. zu schwefliger Säure) zusammen, welche dann mit 1 Aequivalent Schwefel die unterschweflige Säure (SSO₂ = Schwefelsäure, worin das dritte Atom Sauerstoff durch Schwefel substituirt ist) darstellt. Folgende rationelle Formel mag den Process näher erläutern:



Durch die gewöhnliche Formel:



ist der Verlauf des Processes nicht zu erkennen. Der Schüler be-

Der Schwefel von braunschwarzer bis schwarzer Farbe ist etwas leichter entzündlich als der gewöhnliche. Nähert man jene Modification der Kerzenflamme, so nimmt dieselbe eine noch dunklere Farbe, zugleich einen starken Glanz an. *)

Mit Recht können wir nun den dunkeln Schwefel als eine vierte Modification betrachten. Bisher kannte und unterschied man nur drei allotropische Modificationen: α -Schwefel, β -Schwefel und γ -Schwefel.

Der gewöhnliche Schwefel schmilzt bekanntlich bei 115° und behält eine hellgelbe Farbe (Alphaschwefel). Bei höherer Temperatur nimmt er eine dunklere Farbe an und krystallisirt beim Erkalten in gelbbraunen Prismen (Betaschwefel); nach einiger Zeit geht jedoch derselbe in Alphaschwefel zurück, indem er die hellgelbe Farbe und dasselbe specifische Gewicht wieder annimmt. Bei einer noch höheren Temperatur, bei circa 250° , erhält der Schwefel eine ganz dunkelbraune Farbe und eine solche Consistenz, dass er nicht mehr ausgegossen werden kann; es ist dieses der Gammaschwefel, welcher ebenfalls nach kurzer Zeit in Alphaschwefel übergeht. Nur die vierte allotropische Modification von braunschwarzer bis schwarzer Farbe, welche also Deltaschwefel zu nennen ist, verharret in ihrem Zustande; denn seit neun Monaten hat sich derselbe Schwefel vollkommen unverändert erhalten.

Die Modification, in welche der δ -Schwefel durch Schmelzen und Abkühlung übergeht, scheint nicht mit dem β -Schwefel identisch zu sein; wir würden sonach auch einen ε -Schwefel unterscheiden müssen. Mit dieser Modification ist der braunschwarze bis schwarze, d. h. der δ -Schwefel, oft vermischt, wohl darin begründet, dass nicht an sämtlichen Stellen eine gleich starke Abkühlung u. dgl. stattfindet.

Da die physikalischen oder extensiven Eigenschaften der verschiedenen Schwefelmodificationen nicht sehr verschieden sind, so kann sich natürlich auch hinsichtlich des chemischen Verhaltens keine grosse Verschiedenheit zeigen. Fest steht übrigens, dass, wenn Körper in

kommt keinen klaren Begriff von der Entwicklung des Processes, wenn gesagt wird: „Es tritt eine partielle Desoxydation des Kalis ein, indem unterschweflige Säure entsteht, während zugleich Schwefelkalium erzeugt wird.“ Von einem „Zugleich“ kann aber keine Rede sein!

Versetzt man nun die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, so entsteht, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, ein Niederschlag von Schwefel, indem die unterschweflige Säure im Momente des Freiwerdens in Schwefel und schweflige Säure zerfällt.

*) Könnte vielleicht mit Vortheil anstatt des schwarzen Siegelacks beim Ausstopfen der Vögel zum Verfertigen der Augen benutzt werden.

ihren extensiven Eigenschaften unterschieden sind, so auch in ihren chemischen oder intensiven. Zwischen Innerem und Aeusserem können und dürfen wir überhaupt keinen Unterschied machen.

„Nichts ist drinnen, Nichts ist draussen:
Denn was innen, das ist aussen.“

Wird die physikalische Bestimmtheit eines Körpers, die Dichtigkeit, Härte u. s. f. geändert, so ist damit zugleich eine Aenderung des ganzen Wesens, der ganzen Natur des Körpers gesetzt. Die gegenwärtige, allgemein angenommene Ansicht, nach welcher die Körper ihre Eigenthümlichkeiten in Folge einer anderen Lagerung der „Atome“ ändern, ist ohne Weiteres zu verwerfen*), in welcher Bezielung auch Fuchs (über die Theorien der Erde etc. S. 55) — abgesehen von dem, was derselbe über „Kraft“ sagt — mit Recht bemerkt: „Ich kann mir unmöglich die Deformation als einen blossen mechanischen Vorgang zwischen den kleinsten Theilen der Körper als eine Umlagerung der Moleküle denken. Es muss bei diesen Verwandlungen ein tiefer in das Wesen der Materie eingreifender Process stattfinden. Ob bei dem Deformationsprocesse das Verhältniss der Grundkräfte abgeändert wird, ob diese Kräfte in dem gestaltlosen Körper mehr im Gleichgewichte sind, als im gestalteten u. s. w., das sind Fragen, die vielleicht nie genügend sich beantworten lassen.“ Die Erscheinung wird uns vollkommen klar, wenn wir bedenken, dass „Kraft“ kein in der Körperlichkeit steckendes, wohl gar unkörperliches Wesen oder Ding (vergl. Cretzschmar, Beiträge zu der Lehre von dem Leben, I, p. 45 ff.) ist, sondern nur die Thätigkeit, die Aeusserung der Materie (Näheres hierüber, wie auch über Krystallisation, findet man in meiner citirten Schrift, p. 57 und 152. (Vergl. auch Artus, Lehrbuch der Chemie, S. 591; Suabedissen, Grundzüge der Metaphysik, S. 17 ff.) Dann schwindet der Unterschied zwischen Innerem und Aeusserem, — und man wird dann auch nicht mehr bezweifeln, dass die verschiedenen Schwefelmodificationen besondere chemische Eigenschaften zeigen.

*) Man vergleiche hierüber meine physiologische Chemie der Pflanzen mit Rücksicht auf Agricultur, pag. 38 ff.; Müller, Berzelius' Ansichten, pag. 16; Karsten, Philosophie der Chemie, pag. 20 ff.; Reinhold, Lehrbuch der Geschichte der Philosophie, 3. Aufl., pag. 265 u. 690 ff. Als recht ächte Anhänger der Atomentheorie erwähnen wir nur zwei Ausländer: Baudrimont, traité de chimie, I, p. 8; Reid, rudiments of chemistry, p. 7.

Ueber die Darstellung des Spiritus Cochleariae,

von Dr. F. L. WINCKLER.

Mit Bezug auf meine früheren Mittheilungen über gelben und grünen Senf, Löffelkraut und Löffelkrautsamen, theile ich in Folgendem die Resultate mit, welche ich in diesem Jahre bei der Darstellung des Löffelkrautspiritus erhalten habe. 30 Pfd. (Kilogramme Gr.-R.) frisches Löffelkraut, welches nahe an der Blüthe stand und scharf und bitter schmeckte, wurde mit 90 Pfd. Wasser, in welchem einige Stunden zuvor 2 Pfd. Pulver von gelbem Senf suspendirt worden waren, der Destillation unterworfen und durch eine unter Wasser mündende Glasröhre war jedem Verlust an flüchtigem Oele vorgebeugt. Schon die ersten Antheile des Destillates schieden ätherisches Oel auf der Oberfläche aus, die Abbildung dauerte fort, bis 25 Pfd. Destillat gewonnen waren, was nun überging, besass einen reinen krautartigen Geruch und Geschmack ohne alle Schärfe und das Gesamtdestillat wurde nun nochmals der Destillation unterworfen und diese fortgesetzt, bis 30 Unzen Destillat übergegangen waren. Das ausgeschiedene Oel betrug genau $5\frac{1}{2}$ Drachme, besass einen höchst reinen intensiven Geruch nach Löffelkraut, ist leichter als Wasser, schmeckt höchst scharf, doch milder als Senföl und ist äusserst flüchtig. Das nochmals der Destillation in einem kleineren Apparate unterworfen Destillat, von welchem das Oel getrennt worden war, lieferte nochmals $\frac{1}{2}$ Drachme abscheidbares Oel und 3 Unzen einer noch stark und scharf riechenden und schmeckenden Lösung. Im Ganzen wurden sonach 6 Drachmen ätherisches Oel gewonnen. Der Krautrückstand schmeckte nicht im geringsten bitter, die ganze Menge der ölbildenden Verbindung war sonach durch die Synaptase zersetzt. Hieraus geht hervor, dass die Vorschriften der Pharmakopöen, nach welchen man das Löffelkraut mit Weingeist und Wasser der Destillation unterwerfen soll, unzuweckmässig sind, da die hierbei erhaltenen Rückstände sehr stark bitter schmeckten, der grösste Theil der ölgebenden Verbindung sonach unzersetzt bleibt; die Synaptase wird durch den Weingeist coagulirt und nun hierdurch unwirksam. Das Zweckmässigste wird es daher sein, für die Zukunft das von mir angegebene Verfahren einzuhalten und das wässerige Destillat entweder sogleich mit der entsprechenden Menge Weingeist der Destillation zu unterwerfen oder das ätherische Oel zur Darstellung des Löffelkrautspiritus zu verwenden.

Berücksichtigen wir die Vorschrift der 6. Ausgabe der preussischen Pharmakopöe hierbei, nach welcher von 12 Pfd. frischem Kraut 6 Pfd. Löffelkrautspiritus dargestellt werden soll, und erwägen, dass bei dieser Methode kaum $\frac{1}{4}$ Theil des ätherischen Oeles gewonnen wird, so dürfte eine Mischung von 72 Gr. dieses Oeles mit 6 Pfd. Weingeist allen medicinischen Anforderungen vollkommen entsprechen; der Praxis ist alsdann ein Arzneimittel von bestimmter Wirksamkeit gesichert, welches sich nach Bedarf verdünnen oder verstärken lässt.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Gallen von Bokhara,

*Auszug aus einem Londoner Drogenberichte,
von DUVERNOY.*

Davon hatten wir eine kleine Probesendung, welche über Bombay unter dem Namen „Boggul“ eingeführt wurde. Dieselben sind, wie die chinesischen, hohl aber rund, äusserlich braun und theils von der Grösse einer Haselnuss, meistens aber kleiner. Auch sind manche doppelte dabei, d. h. zwei zusammengewachsen. Nach Dr. Royle, dessen Auskunft darüber von Dr. Pereira vor längerer Zeit veröffentlicht wurde, stammen diese Gallen vom Pistachio-Baum, und werden vom Bokhara oder Caubul, wo, wie auch in einem Theile Afghanistan's, der Baum zu Hause ist, unter dem Namen „Gool - i - pista“ nach Indien gebracht, und zwar zusammen mit der Pistachis-Nuss und einem Harze, welches auch von diesem Baume herrührt. Es wird gesagt, dass der Baum ein Jahr Früchte und im nächsten diese Gallen trägt. — Das ganze zugeführte Quantum besteht aus circa 1%. *)

Auszug aus einem Londoner Drogenbericht vom 12. März 1852 über Quinidine,

von Demselben.

Das neue Alkaloid „Quinidine“, welches vorzüglich aus *Cinchona cordifolia* von Neugranada gewonnen wird, erhielt in der Londoner Ausstellung eine Medaille.

*) Wir verdanken der Güte des Herrn Duvernoy eine Probe dieser neuen Galläpfelsorte und werden die Analyse derselben nachliefern. D. R.

Das daraus gewonnene Sulph. Quinine sieht Sulphas Chininae sehr ähnlich und Herr R. Howard gibt folgende Kennzeichen an:

7 Unzen kochendes Wasser lösen 100 Gran Sulph. Chininae auf, während 7 Unzen kochendes Wasser 800 Gran Sulphas Quinine auflösen.

Daraus ergeht der folgende Versuch: Man lasse 100 Gran Sulph. Chinin. zuerst in 5 Unzen destillirtem Wasser sieden; das ganze Quantum löst sich nicht auf, bis weitere 2 Unzen Wasser dazu gegeben und damit gesotten haben. Beim Kühlen lassen sich circa 90 Gran Chinin. sulphur. herauskrystallisiren. Die Mutterlauge kann dann evaporirt und mit Aether behandelt werden, um den etwaigen Gehalt an Unreinigkeiten auszumitteln. 100 Gr. Sulphas Quinidin hingegen, wenn in 7 Unzen heissen Wassers aufgelöst, geben beim Kühlen circa 54 Gran krystallisirt, und es bleiben demnach 46 Gran in der Mutterlauge statt 10 Gran. Die medicinische Wirkung von Quinidin im Vergleich gegen Chinin ist noch nicht ausgemittelt. Sollte sie ebenso wirksam befunden werden wie Chinin, so glauben H. u. K. es zu $\frac{2}{3}$ des Werthes von Chinin liefern zu können; wo nicht, so werden sie es gar nicht erzeugen, um Verfälschungen so viel wie möglich zu verhindern.

Ueber eine neue Droque, die Frucht einer Leguminose mit dem Saamen,

von Dr. G. F. WALZ.

Herr Dr. Jobst in Stuttgart übersandte mir etwa $\frac{1}{2}$ Unze einer neuen ihm über Liverpool zugekommenen Droque, über deren Anwendung man ihn befragte. Man war der Ansicht, sie müsse als Gerbmittel gebraucht werden können; dieser widersprechen jedoch meine Versuche vollständig.

Die Droque besteht theils aus Bruchstücken, theils aus ganzen Fruchthülsen einer Leguminose. Sie sind einen Zoll und darüber lang und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll breit, die Dicke ist verschieden, manche sind aufgetrieben und enthalten 4 lose Saamen, andere sind ganz blatt gedrückt, als wären sie in unreifem Zustande getrocknet worden, zeigen aber auch die Andeutung von 4 Saamen. Die äussere Schale ist runzlich und rothbraun, die innere Wand des einzelnen Saamenlagers ist glatt glänzend und gelb bis braun.

Geruch wird nur wenig bemerkt, der Geschmack aber ist erst etwas bitter säuerlich, dann brennend scharf, lange im Schlunde anhaltend.

Die 4 Saamen, welche in abgesonderten Fächern liegen, sind vom Glanze der Saamen des Johannisbrodes, mehr braun, länglich, etwa 5 Linien, und 2—2½ Linien breit und 1½—2 Linien dick. Sie sind sehr hart, lassen sich zwischen den Zähnen nicht verbeissen, beim Zerstossen zeigen sie unter der harten Rinde einen grünlichweissen Kern von bohnenartigem Geschmacke, wird aber durch Jodtinktur nicht blau gefärbt.

Der ätherische Auszug der Hülsen ist grünlichgelb gefärbt und lässt beim Verdampfen ein graues fast geschmackloses Harz. Absoluter Alkohol färbt sich bräunlichgelb, die Tinktur besitzt einen bitterlichen, hintennach starken, lange anhaltenden brennenden Geschmack. — Durch Eisenchlorid wird weder der ätherische noch der alkoholische Auszug verändert; letzterer lässt beim Verdunsten eine gelbliche Masse, welche im Wasser vollkommen löslich ist, sie reagirt wie die ätherische stark sauer und wird durch Gerbsäure stark in weissen Flocken gefällt; Ammoniak erzeugt geringe Trübung, dagegen Platinchlorid starken gelben Niederschlag.

Gelingt es mir, eine grössere Menge aufzubringen und über die Abstammung Näheres zu erforschen, so komme ich später darauf in ausführlicher Weise zurück. Alle weiteren angestellten Reactionsversuche sprechen für ein neues Alkaloid.

Ob die vorstehende Formel die richtige ist, lässt sich auf folgende Weise nachsehen. Wenn das Quecksilber den Wasserstoff des Ammoniaks verdrängt, so muss es sich enthalten und durch ein Äquivalent eines der Alkoholsäure ersetzten lassen. Es ist durch Aethyl, Amyl, u. s. w. lässt sich das Quecksilber durch ein Äquivalent Ammonium ersetzen. Es ist der Beweis geföhrt, dass der erste Körper eine Ammonium- oder Mercuroammonium-Verbindung ist. Es wurde ein Versuch angestellt mit Ammoniumcarbonat. Die vorstehende Formel ist richtig, dann zusammengebracht wurde und herabgelassen. Es wurde ein Versuch angestellt, wobei ein Teil der Ammoniumcarbonat in verdünnter Salzsäure aufgelöst wurde, dann tropfenweise das Ammoniumcarbonat hinzugefügt wurde, bis der Geruch des Ammoniaks nicht mehr wahrnehmbar war.